

**SCUOLA DI SCIENZE**

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

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Produzione di idrogeno mediante Aqueous  
Phase Reforming di cellulosa**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Luigi Bonanni

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Francesco Basile

**CORRELATORE**

Andrea Fasolini

# **Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

## **PAROLE CHIAVE**

Aqueous Phase Reforming (APR)

Idrogeno

Cellulosa

Layered double oxides (LDO)

Zeoliti

Nichel

## ABSTRACT

Nel corso del lavoro sono stati studiati catalizzatori attivi nella reazione di APR della cellulosa per la produzione di H<sub>2</sub>. Lo studio si è focalizzato su catalizzatori a base di Ni e altri metalli (Cu, Co, Fe, Mn) supportati su ossidi misti (LDO) e su catalizzatori zeolitici commerciali, modificati mediante l'aggiunta di mesoporosità e/o IWI di soluzioni di Ni o Pt. Lo studio dei catalizzatori LDO a diversi tempi ha mostrato che la reazione è favorita a tempi di reazione di 3-4 h; un tempo inferiore favorisce le reazioni di idrolisi e C-C cleavage, senza una considerevole produzione di H<sub>2</sub>, mentre un tempo superiore diminuisce la resa, probabilmente a causa dell'avvelenamento del catalizzatore da parte dei prodotti di decomposizione dei carboidrati. L'aggiunta di H<sub>2</sub> all'atmosfera aumenta la resa di quest'ultimo, probabilmente perché aumenta il tasso di idrolisi della cellulosa; tuttavia, l'aggiunta di una pressione di H<sub>2</sub> troppo elevata diminuisce la resa, in quanto aumenta le reazioni di idrogenazione. Allo stesso modo, la diminuzione di temperatura di riduzione ha un effetto positivo sulla resa, probabilmente perché diminuisce il fenomeno di sintering delle particelle metalliche. L'aggiunta di altri metalli in parziale sostituzione alla fase attiva di Ni ha peggiorato la resa, sottolineando l'importanza del Ni nella reazione di APR della cellulosa ed elucidando l'effetto dei metalli che, nonostante aumentino la riducibilità degli ossidi e favoriscano la WGS, contribuiscono poco alle reazioni che portano alla produzione di H<sub>2</sub>. Infine, i catalizzatori zeolitici hanno mostrato, in generale, rese inferiori a quelle ottenute con i catalizzatori LDO, senza mostrare una chiara correlazione fra l'aggiunta di mesoporosità e l'andamento della resa; tale risultato è attribuibile all'assenza di siti basici in grado di favorire le reazioni di idrolisi e C-C cleavage, aspetto che potrebbe rendere le zeoliti il supporto non ottimale per le reazioni di APR della cellulosa.

During this work, active catalysts in the APR reaction of cellulose for H<sub>2</sub> production have been studied. The study focused on Ni and other metals (Cu, Co, Fe, Mn) based catalysts supported on mixed oxides (LDO) and on commercial zeolite – type catalysts, modified by the addition of mesoporosity and/or IWI of Ni or Pt solutions. The study of LDO catalysts at different times showed that the reaction is favoured at reaction times around 3-4 h; a shorter time favours hydrolysis and C-C cleavage reactions, without a considerable H<sub>2</sub> production, while a longer one reduces the yield, probably due to catalyst's poisoning caused by carbohydrates decomposition products. The addition of H<sub>2</sub> to the atmosphere increases the yield of the latter, probably by increasing the cellulose's hydrolysis rate; however, the addition of a too high H<sub>2</sub> pressure diminishing the yield by the increase of hydrogenation reactions. In the same way, the

## **Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

decrease of the reduction temperature has a positive effect on the yield, probably by reducing the sintering of metal particles. The addition of other metals in partial substitution to the Ni active phase worsened the yield, underlining the importance of the Ni in the APR reaction of cellulose and elucidating the effect of metals which, despite increasing the reducibility of the oxides and favour the WGS, contribute little to the reactions that lead to H<sub>2</sub> production. Finally, zeolite – type catalysts showed, generally, lower yields compared to LDO catalysts, without showing a clear correlation between the addition of mesoporosity and the yield's trend; this result is ascribable to the absence of basic sites capable of favouring hydrolysis and C-C cleavage reactions, aspect which may render zeolites not the optimal support for APR reactions of cellulose.

**INDICE**

**1. INTRODUZIONE**

**1.1 L'idrogeno come fonte di energia pulita**

1.1.1 Proprietà e struttura molecolare

1.1.2 Principali applicazioni dell'idrogeno

**1.2 Produzione dell'idrogeno da fonti non rinnovabili**

1.2.1 Produzione di idrogeno mediante Steam Reforming

1.2.2 Produzione di idrogeno mediante Ossidazione Parziale di idrocarburi

1.2.3 Produzione di idrogeno mediante Pirolisi di idrocarburi

**1.3 Produzione dell'idrogeno da fonti rinnovabili**

1.3.1 Produzione di idrogeno da biomasse

1.3.2 Produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua

1.3.3 Produzione di idrogeno mediante foto – elettrolisi

**1.4 Aqueous Phase reforming (APR)**

1.4.1 Schema della reazione di APR

**1.5 APR di diverse materie prime rinnovabili**

1.5.1 APR del glicole etilenico e dell'etanolo

1.5.2 APR del glicerolo

1.5.3 APR di polioli C5 – C6

1.5.4 APR del glucosio e del fruttosio

1.5.5 Polimerizzazione dei carboidrati e formazione di umine

**1.6 APR delle biomasse**

1.6.1 APR della cellulosa

1.6.2 Effetto della cristallinità della cellulosa

**1.7 Catalizzatori utilizzati nei processi di APR**

1.7.1 Componenti metallici dei catalizzatori per APR

1.7.1.1 Catalizzatori a base di Ni

# **Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

**1.7.2** Effetto della dimensione delle particelle

**1.7.3** Catalizzatori utilizzati in APR della cellulosa

**1.7.4** Supporti utilizzati nelle reazioni di APR

**1.7.5** Idrotalcite come precursore di supporto catalitico

**1.7.6** Calcinazione

**1.7.7** Punti di forza dei catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti in APR della cellulosa

## **1.8 Catalizzatori zeolitici**

**1.8.1** Caratteristiche strutturali e proprietà delle zeoliti

**1.8.2** Modificazioni delle zeoliti

**1.8.3** Zeoliti gerarchiche

## **2. SCOPO DEL LAVORO**

## **3. MATERIALI E METODI**

### **3.1 Sintesi dei catalizzatori**

**3.1.1** Preparazione dei supporti idrotalcitici

**3.1.2** Incipient Wetness Impregnation

**3.1.3** Formatura

**3.1.4** Riduzione del precursore metallico

### **3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori**

**3.2.1** Diffrazione a raggi X: XRD

**3.2.2** Determinazione dell'area superficiale tramite fisisorbimento di N<sub>2</sub>: analisi BET

**3.2.3** TPR/TPO

### **3.3 Test catalitici e strumenti utilizzati**

**3.3.1** Configurazione del reattore utilizzato per le prove catalitiche

**3.3.2** Analisi della fase gas tramite GC

# **Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

## **3.3.3 Analisi della fase liquida tramite HPLC**

### **3.3.3.1 Recupero della miscela di reazione**

### **3.3.3.2 Preparazione dei campioni liquidi**

## **3.3.4 Formule utilizzate per il calcolo delle rese**

## **4. RISULTATI E DISCUSSIONE**

### **4.1 Catalizzatori a base di ossidi misti**

#### **4.1.1 Caratterizzazione XRD**

#### **4.1.2 Caratterizzazione TPR/O/R**

#### **4.1.3 Caratterizzazione BET**

#### **4.1.4 Effetto del tempo di reazione su NiMgAl**

#### **4.1.5 Effetto dell'atmosfera di reazione su NiMgAl**

#### **4.1.6 Effetto della temperatura di riduzione su NiMgAl**

#### **4.1.7 Studio di catalizzatori bimetallici**

### **4.2 Catalizzatori zeolitici commerciali**

#### **4.2.1 Differenze fra zeoliti commerciali**

#### **4.2.2 Caratterizzazione XRD**

#### **4.2.3 Test catalitici**

## **5. CONCLUSIONI**

### **Bibliografia**

### **Ringraziamenti**

## 1 INTRODUZIONE

### 1.1 L'idrogeno come fonte di energia pulita

Con la diminuzione delle riserve di combustibili fossili e l'aumento dell'interesse nei confronti dei problemi ambientali, ci si aspetta che l'idrogeno ( $H_2$ ) possa essere ampiamente utilizzato come vettore di energia chimica (energy carrier)<sup>1</sup>. Infatti, nonostante non sia disponibile in natura in una forma utilizzabile a tale scopo, può essere estratto da diversi materiali e composti o può essere prodotto utilizzando numerosi metodi, tra i quali diversi "green". Inoltre, l'idrogeno può essere prodotto ovunque sul pianeta. L'eccezionale contenuto energetico per unità di massa, le diverse possibilità di trasporto e di stoccaggio e il ridotto numero di emissioni dannose (infatti, la sua combustione non produce gli inquinanti tipici derivanti dall'utilizzo di sistemi a base di combustibili fossili, come  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_nH_m$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ <sup>2</sup>) sono solo alcuni dei vantaggi dell'utilizzo di questa sostanza come energy carrier.<sup>3</sup>

#### 1.1.1 Proprietà e struttura molecolare

La struttura chimica di questo composto è la più semplice presente in natura; infatti, l'idrogeno in forma atomica ( $H$ ) presenta un nucleo costituito esclusivamente da un protone e da un elettrone, mentre come molecola ( $H_2$ ) è costituito da due atomi di idrogeno legati fra loro da un legame covalente ( $E_b = 432 \text{ kJ/mol}$ ). Il contenuto energetico dell'idrogeno è pari a  $143 \text{ MJ kg}^{-1}$  (calore di combustione), tre volte maggiore di quello dei combustibili a base di idrocarburi liquidi (benzine), caratteristica che lo rende particolarmente interessante per applicazioni in campo energetico. D'altro canto, presenta una bassa densità allo stato gassoso ( $0,089 \text{ g L}^{-1}$ )<sup>3</sup>, dunque il processo di liquefazione richiede un consumo di energia; inoltre, a causa della sua elevata reattività<sup>4</sup>, in natura non si presenta come un materiale separato, ma è solitamente legato ad altri elementi, come ossigeno e carbonio.<sup>3</sup>

#### 1.1.2 Principali applicazioni dell'idrogeno

Le applicazioni industriali dell'idrogeno sono molto varie, e possono essere suddivise in diverse categorie:

- 1) Utilizzo nell'industria di raffinazione del petrolio, per esempio per l'*hydrocracking* di residui oleosi pesanti per produrre benzina di elevata qualità o per l'idrodesolfrazione di effluenti di petrolio contenenti zolfo. Questo settore rappresenta il 23% dell'utilizzo annuale dell'idrogeno.<sup>1</sup>

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- 2) Utilizzo nella produzione di diversi composti chimici come alcoli, poliolefine (industria petrolchimica), metanolo e ammoniaca. La produzione di quest'ultima rappresenta uno dei settori principali di utilizzo, impegnando il 60% dell'idrogeno utilizzato annualmente.<sup>1</sup>
- 3) Utilizzo come scavenger di O<sub>2</sub>, ovvero per rimuovere chimicamente tracce di ossigeno per prevenire processi ossidativi o corrosivi.
- 4) Utilizzo come combustibile in motori, dunque come vettore energetico.
- 5) Come raffreddante nei generatori elettrici.

In particolare, in merito all'utilizzo come combustibile, trova applicazione soprattutto in campo aerospaziale, dove viene utilizzato in miscela con ossigeno (entrambi allo stato liquido), costituendo così un propellente in grado di rilasciare una grande quantità di energia; il problema principale di questa applicazione risiede nell'elevato consumo energetico richiesto per mantenere l'idrogeno allo stato liquido, oltre a problemi legati alla sicurezza.<sup>5</sup> Inoltre, l'idrogeno può essere utilizzato come combustibile anche nelle *fuel cells*. Questi sono dispositivi elettrochimici costituiti da un catodo, un anodo e un elettrolita, in grado di convertire l'energia chimica contenuta in un combustibile (fuel) in energia elettrica; praticamente, l'idrogeno subisce una reazione di ossidazione all'anodo ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ), producendo cationi che migrano al catodo attraverso l'elettrolita ed elettroni liberi che circolano in un circuito esterno (generazione di energia elettrica). Una volta raggiunto il catodo, i cationi riducono l'ossigeno ad acqua (unico sottoprodotto della generazione di energia – non vengono emesse sostanze inquinanti come CO<sub>2</sub>) mediante la reazione  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$  (Fig.1). Il processo avviene con un'efficienza di conversione dell'energia elettrica pari al 60%, e con emissioni più basse dei motori a combustione.<sup>6</sup>

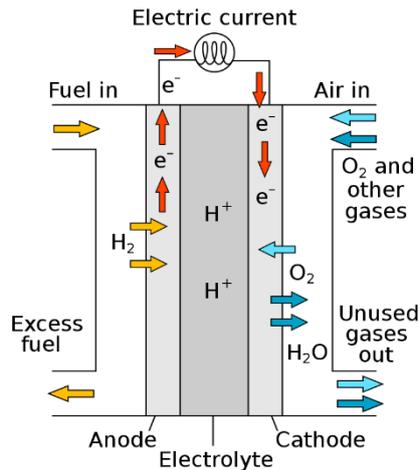


Fig. 1 Rappresentazione schematica di una fuel cell che utilizza idrogeno come combustibile.<sup>7</sup>

## 1.2 Produzione dell'idrogeno da fonti non rinnovabili

Esistono diverse tecnologie di produzione di idrogeno che utilizzano come materia prima fonti di tipo non rinnovabile – principalmente combustibili fossili, tra le quali le principali sono la pirolisi ed il reforming degli idrocarburi (questi due metodi sono tra i più comunemente utilizzati e sviluppati, e insieme soddisfano quasi l'intera domanda mondiale di idrogeno) (Fig.2).<sup>8</sup> Attualmente, circa il 95% dell'idrogeno prodotto proviene da combustibili fossili attraverso la SMR (*Steam methane reformation*) del gas naturale.<sup>9</sup>

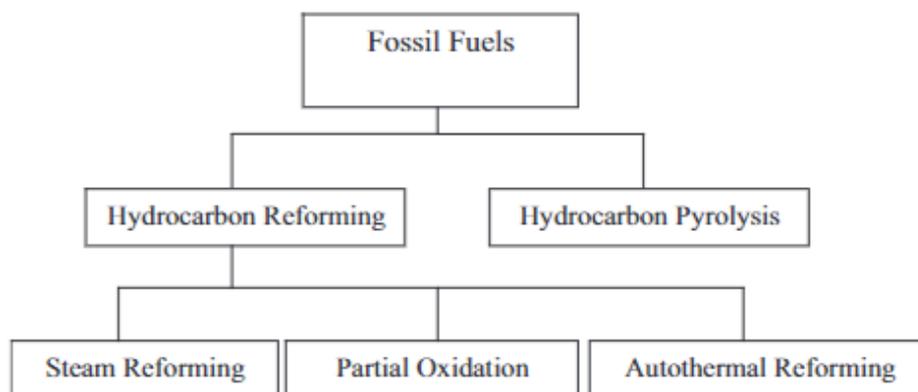


Fig. 2 Principali metodi di produzione di idrogeno da fonti non rinnovabili<sup>8</sup>

In generale, il processo di reforming degli idrocarburi (*Hydrocarbon Reforming*) prevede la conversione di un combustibile idrocarburico in idrogeno mediante una tecnica di reforming. In funzione del reagente utilizzato in aggiunta all'idrocarburo, il processo viene definito *Steam reforming*, quando il reagente è vapore (reazione endotermica), *Ossidazione parziale*, quando

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

il reagente è ossigeno (reazione esotermica); l'unione di queste due reazioni viene definita Reforming Autotermico (*Autothermal Reforming*).<sup>8</sup>

## 1.2.1 Produzione di idrogeno mediante Steam Reforming

Il processo di Steam Reforming (SR) prevede la conversione catalitica di un idrocarburo e di vapore in idrogeno e ossido di carbonio. Per effettuare tale trasformazione sono necessari diversi passaggi, ciascuno effettuato in un diverso reattore.

- 1) Reforming o generazione di gas di sintesi (*syngas*)
- 2) Reazione di Water Gas Shift (WGS)
- 3) Metanazione/purificazione del gas

L'idrocarburo può essere metano, gas naturale, o qualsiasi gas contenente metano. Il primo step di reforming, per portare alla formazione di H<sub>2</sub> puro ed evitare la formazione di un deposito carbonioso (*coke*) sulla superficie del catalizzatore (solitamente a base di Nichel) viene condotto in condizioni di alte temperature, ad una pressione fino a 3.5 Mpa e con un rapporto *steam-to-carbon* pari a 3 – 4. Il passaggio nel reattore di WGS prevede la reazione del CO formato nel processo di reforming con vapore per produrre ulteriore idrogeno. Infine, la miscela di prodotti viene purificata attraverso sistemi in grado di rimuovere ulteriormente il CO e la CO<sub>2</sub>: in particolare, può essere sottoposta a metanazione, ovvero la conversione del CO in metano e H<sub>2</sub>O e successivamente fatta passare attraverso un'unità di PSA (*Pressure swing adsorption*), che rimuove la CO<sub>2</sub>. Un'alternativa a tale trattamento è l'ossidazione preferenziale del CO (PROX – *Preferential oxidation*) a CO<sub>2</sub><sup>10</sup>, seguita dalla rimozione di quest'ultima tramite PSA. In questo modo si ottiene H<sub>2</sub> con una purezza vicina al 100% e il processo in generale (se l'idrocarburo di partenza è metano) avviene con un'efficienza di conversione pari al 74-85% (Fig.4).<sup>8</sup>

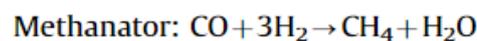
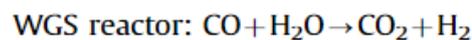
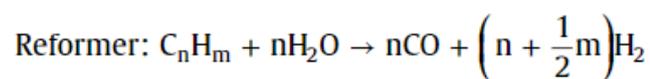


Fig. 4 Esempio di un processo di Steam reforming (SR);  
se l'idrocarburo di partenza è CH<sub>4</sub>, n=1 e m=4.<sup>8</sup>

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

## 1.2.2 Produzione di idrogeno mediante Ossidazione Parziale di idrocarburi

Il processo di ossidazione parziale (*Partial Oxidation – POX*) prevede la conversione di vapore acqueo, ossigeno e idrocarburi in idrogeno e monossido di carbonio. Il processo è composto da stadi simili allo SR, con la differenza che il primo step di reforming (dove avviene l'ossidazione parziale dell'idrocarburo) può essere distinto in due tipologie: *catalitico*, che viene condotto a temperature di 950°C e sfrutta la presenza di ossigeno (viene utilizzato per idrocarburi dal metano alla nafta), e *non catalitico*, condotto a temperature più alte (1150 – 1315 °C) e che sfrutta la presenza di vapore acqueo (si possono utilizzare, oltre al metano, anche idrocarburi più pesanti come olii e carbone); il *syngas* prodotto nel primo step viene trattato nello stesso modo dello Steam Reforming (Fig. 5).<sup>8</sup>

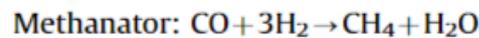
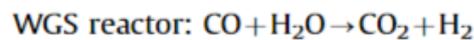
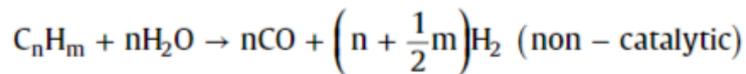
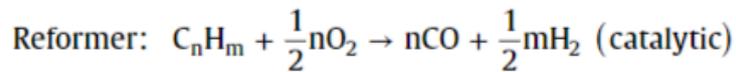


Fig. 5 Reazioni coinvolte nei vari stadi di Ossidazione parziale (POX) degli idrocarburi.<sup>8</sup>

L'unione di questi due processi costituisce il Reforming Autotermico (ATR), in cui la reazione esotermica di POX viene utilizzata per produrre calore e la reazione endotermica di SR per produrre idrogeno; praticamente, vapore e ossigeno o aria sono iniettati contemporaneamente nel *reformer* e fanno in modo che le due reazioni avvengano contemporaneamente. La reazione complessiva può essere schematizzata come:  $C_nH_m + 1/2 nH_2O + 1/4 nO_2 \rightarrow nCO + (1/2 n + 1/2 m)H_2$ , dove la reazione per il metano è rappresentata da  $n=1$  e  $m=4$ .<sup>8</sup>

## 1.2.3 Produzione di idrogeno mediante Pirolisi di idrocarburi

Il processo di Pirolisi prevede la decomposizione termica dell'idrocarburo per formare idrogeno; si può schematizzare con la reazione:  $C_nH_m \rightarrow nC + 1/2 mH_2$ . In funzione del tipo di idrocarburo, la reazione può avvenire in un solo step, come sopra citato, (nel caso di idrocarburi liquidi leggeri, con un range di temperature di ebollizione compreso fra 50 – 200 °C), oppure in due step detti di idrogassificazione e cracking del metano (per idrocarburi pesanti con una temperatura di ebollizione superiore a 350°C) (Fig. 6).<sup>8</sup>

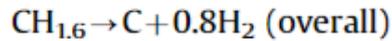
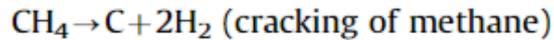
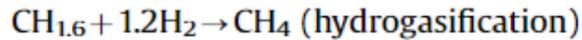


Fig. 6 Reazioni coinvolte nel processo di Pirolisi di idrocarburi pesanti.<sup>8</sup>

## 1.3 Produzione di idrogeno da fonti rinnovabili

Uno dei problemi dell'utilizzo di fonti non rinnovabili per la produzione di idrogeno è la produzione di CO<sub>2</sub> come sottoprodotto indesiderato, che è la molecola responsabile dell'effetto serra. Per limitarne il rilascio in atmosfera, e conseguentemente diminuire l'inquinamento, è possibile utilizzare una serie di tecniche che sfruttano come materia prima fonti di tipo rinnovabile, come le biomasse, l'energia geotermica, solare e del vento e l'acqua.<sup>11</sup>

### 1.3.1 Produzione di idrogeno da biomasse

Le biomasse sono considerate come una delle più importanti fonti di energia rinnovabile e sostenibile in alternativa ai combustibili fossili. Tra le fonti principali di queste sostanze vi sono il legno, le colture agricole, gli scarti di sottoprodotti agricoli, i rifiuti animali, i rifiuti dell'industria alimentare, le piante acquatiche e le alghe.<sup>11</sup> Le biomasse possono essere suddivise in due categorie: quelle di prima generazione (1G), ovvero le biomasse edibili (es. zuccheri derivanti da colture alimentari<sup>12</sup>), e quelle di seconda generazione (2G), ovvero le biomasse non edibili a base di cellulosa, derivanti dagli scarti agricoli. Entrambe possono essere convertite in bio – combustibili ad elevato valore aggiunto o in sostanze chimiche.<sup>13</sup> Le biomasse sono una delle più grandi e sostenibili fonti di energia, con una produzione annua di circa 4500 EJ; attualmente però solo il 10% di questa energia (470 EJ) viene utilizzata per soddisfare il fabbisogno energetico primario mondiale, nella forma di biomassa non – commerciale.<sup>11</sup> L'idrogeno può essere prodotto da questa fonte energetica principalmente mediante processi *termochimici* o *biologici*. Nonostante i processi di tipo biologico siano meno impattanti dal punto di vista ambientale e richiedano meno energia, poiché utilizzano condizioni blande, sono lenti e producono basse rese di idrogeno. D'altro canto, i processi di tipo termochimico sono più veloci e offrono rese stechiometriche di idrogeno maggiori. I principali processi termochimici sono la *pirolisi* e la *gassificazione*: il primo genera olii, carbone e gas ricchi di idrogeno, riscaldando la biomassa ad una temperatura di 380-530 °C e ad una pressione

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

di 0.1-0.5 Mpa, generalmente in assenza di ossigeno, e il secondo è la conversione termochimica delle biomasse in *syngas* contenente anche vapor d'acqua, metano e anidride carbonica, utilizzando un ambiente aerobico tramite l'aggiunta di aria, ossigeno e/o vapore. Il processo, in questo caso, viene svolto a temperature comprese fra 500 e 1400 °C e a pressioni comprese fra pressione atmosferica e 33 bar in funzione della scala dell'impianto. Il processo di gassificazione, più lento, produce rese di idrogeno più elevate rispetto alla pirolisi, con un'efficienza globale pari al 52%.<sup>8</sup> I processi biologici sono interessanti perché operano generalmente a pressioni e temperature ambiente, anche se questo li rende meno efficienti energeticamente. Tra i processi più utilizzati per la produzione di idrogeno vi sono la *bio-fotolisi* diretta e indiretta, la *photo-fermentation* e la *dark-fermentation* e la fermentazione *multi-stage* (fermentazione *photo* e *dark* in sequenza). I processi di fotolisi sfruttano la capacità di alcuni organismi (alghe o batteri) di produrre idrogeno mediante i loro sistemi enzimatici (nitrogenasi o idrogenasi); in particolare, le alghe verdi sono in grado di dividere le molecole di H<sub>2</sub>O in ossigeno e ioni idrogeno mediante fotosintesi, che vengono poi convertiti in idrogeno gassoso mediante l'azione di un enzima idrogenasi (la reazione globale può essere scritta come: 2H<sub>2</sub>O + energia luminosa → 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> e il processo prende il nome di *fotolisi diretta*). La *fotolisi indiretta* è mediata dalle alghe verdi-blu o da cianobatteri, e prevede la formazione di idrogeno da H<sub>2</sub>O utilizzando come mediatore un substrato zuccherino come glucosio o glicogeno (Fig.7).<sup>8</sup>

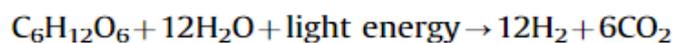
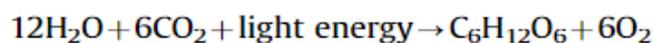
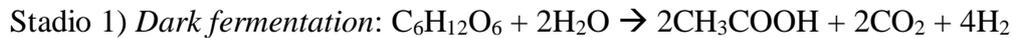


Fig. 7 Reazione globale del processo di fotolisi indiretta. <sup>8</sup>

I processi fermentativi sfruttano la conversione di substrati contenenti carboidrati in acidi organici e poi in idrogeno gassoso mediante tecnologie di *bio-processing*; sono interessanti perché possono essere svolti a partire da materiali di scarto. In particolare, la *dark fermentation* utilizza principalmente batteri anaerobici o substrati ricchi di carboidrati in condizioni anossiche e di buio e la *photo-fermentation* viene svolta in condizioni di carenza di azoto, utilizzando luce solare e acidi organici (in questo caso è necessaria la presenza di un enzima nitrogenasi, che converte gli acidi organici in idrogeno e anidride carbonica secondo la reazione: CH<sub>3</sub>COOH + 2H<sub>2</sub>O + energia luminosa → 4H<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>). Il problema principale di questi processi è che producono idrogeno in quantità limitate; per questo motivo sono stati

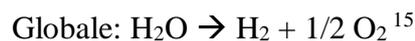
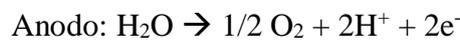
## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

sviluppati sistemi ibridi, nei quali in un primo stadio un substrato ricco di carboidrati viene digerito anaerobicamente in condizioni di buio, producendo acidi organici e idrogeno, e un secondo stadio in cui gli acidi organici prodotti vengono convertiti in ulteriore idrogeno, aumentando la resa globale del processo. Lo schema di reazione globale può essere schematizzato come segue (utilizzando glucosio come molecola modello):<sup>8</sup>



### 1.3.2 Produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua

Il processo di elettrolisi associato all'utilizzo di energia elettrica rinnovabile è uno dei metodi emergenti per la produzione di idrogeno dall'acqua. Tale processo prevede lo *splitting* delle molecole d'acqua a formare idrogeno e ossigeno a seguito dell'applicazione di una corrente elettrica. L'idrogeno prodotto è altamente puro (fino al 99.999% vol.) e il processo avviene con zero emissioni di CO<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Il processo viene comunemente svolto utilizzando un elettrolizzatore, ovvero uno strumento costituito da un catodo ed un anodo immersi in un elettrolita. Quando viene applicata una corrente elettrica l'acqua viene scissa e l'idrogeno viene prodotto al catodo mentre l'ossigeno si evolve all'anodo; il processo può essere schematizzato come segue:



Allo stato attuale, le tecnologie più utilizzate sono *elettrolisi alcalina*, PEM (*Proton Exchange Membrane*) e SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*). Negli elettrolizzatori PEM l'acqua viene introdotta all'anodo dove si splitta in ioni idrogeno (H<sup>+</sup>), che passano attraverso la membrana e si dirigono verso il catodo a formare H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, che rimane all'anodo con l'acqua. Negli alcalini e SOEC, l'acqua viene introdotta al catodo dove si splitta in H<sub>2</sub>, che viene separato dall'acqua in un'unità di separazione esterna, e in ioni idrossido (OH<sup>-</sup>), che viaggiano verso l'anodo attraverso l'elettrolita acquoso per formare O<sub>2</sub>; i processi possono essere schematizzati come mostrato in Fig. 8.

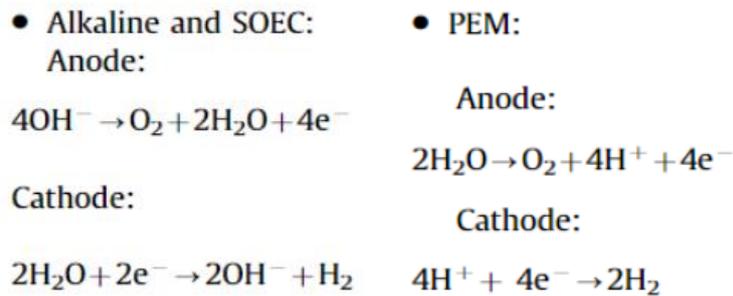
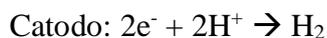


Fig. 8 Schema globale di Alkaline, SOEC e PEM. <sup>8</sup>

Nonostante questa tecnologia permetta di ottenere idrogeno con elevata purezza, per adempiere a questo scopo è richiesta un'elevata quantità di energia elettrica, fatto che rende la produzione di idrogeno mediante questa metodologia non competitiva con le altre tecniche attualmente utilizzate per la produzione su larga scala. Inoltre, se l'energia elettrica necessaria ad alimentare il processo proviene da RES (*Renewable Energy Sources*), come energia idroelettrica, del vento e solare, l'idrogeno prodotto è l'*energy carrier* più pulito. <sup>8</sup>

### 1.3.3 Produzione di idrogeno mediante foto – elettrolisi

Il processo di fotolisi è legato all'azione di un foto – catalizzatore, in grado di assorbire la radiazione visibile e rendere questa energia disponibile per rompere le molecole d'acqua a formare H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>; nel caso della foto – elettrolisi, la radiazione luminosa viene assorbita grazie all'azione di un materiale semiconduttore (es. TiO<sub>2</sub>), e tale energia viene utilizzata per il processo di water splitting, che avviene in modo simile all'elettrolisi. In particolare, se un fotone di energia uguale o superiore al *bandgap* del materiale semiconduttore colpisce la superficie dell'anodo (costituito del materiale semiconduttore), si crea una coppia di buche elettroniche (p<sup>+</sup>) che vengono separate dal campo elettrico fra il semiconduttore e l'elettrolita. In questo modo le buche rimangono sull'anodo, dove splittano l'H<sub>2</sub>O in H<sup>+</sup> (che viaggia verso il catodo attraverso l'elettrolita) e O<sub>2</sub> che rimane all'anodo assieme ad H<sub>2</sub>O; gli elettroni sono trasferiti attraverso un circuito esterno al catodo, dove interagiscono con H<sup>+</sup> a formare H<sub>2</sub>. Le reazioni coinvolte sono le seguenti: <sup>8</sup>



Il processo può essere schematizzato come mostrato in Fig. 9.

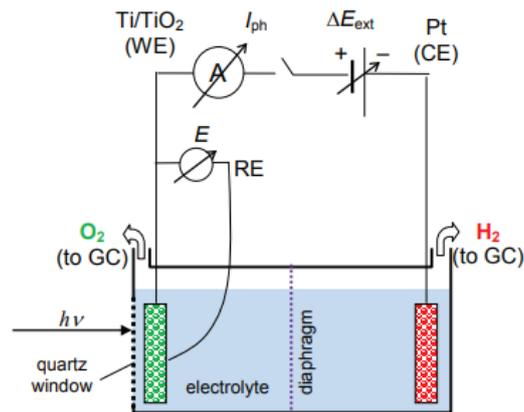


Fig. 9 Schema di una cella per foto – elettrolisi con un'alimentazione energetica esterna e gli strumenti per la misurazione dei parametri elettrici.<sup>16</sup>

Allo stato attuale, la foto – elettrolisi presenta un'efficienza in termini di produzione di idrogeno molto bassa, con un valore pari allo 0.06%. Infatti, nonostante l'energia libera richiesta per la decomposizione dell'acqua a H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sia pari a solo 1.23 eV, la separazione di un elettrone da una buca elettronica, senza l'utilizzo di una fonte energetica esterna, presenta un *bandgap* molto elevato; il risultato è che l'efficienza globale del processo cala drasticamente.<sup>8</sup>

#### 1.4 Aqueous Phase reforming (APR)

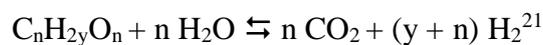
L'Aqueous Phase reforming (APR) è un processo di reforming che, a partire da carboidrati come zuccheri e polioli e substrati lignocellulosici (biomassa), permette di ottenere idrogeno e altri prodotti (es. CO<sub>2</sub> e alcani)<sup>17</sup>, utilizzando come mezzo di reazione acqua allo stato liquido, un opportuno catalizzatore eterogeneo e temperature intorno ai 500K (≈ 230°C).<sup>18</sup> Questo tipo di metodologia presenta numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali di produzione di idrogeno (es. mediante Steam Reforming):

1. Permette di utilizzare H<sub>2</sub>O allo stato liquido, eliminando la necessità di vaporizzare il mezzo acquoso e gli idrocarburi ossigenati; in questo modo diminuisce anche la quantità di energia richiesta per la produzione di idrogeno.
2. La miscela non è infiammabile o tossica, e può dunque essere conservata ed utilizzata in sicurezza; inoltre il processo è compatibile sia con materiali di partenza *wet*, dunque contenenti acqua (per esempio scarti dell'industria alimentare<sup>19</sup>), sia con materiali solubili in acqua (*water – soluble*).<sup>20</sup>
3. La reazione di APR avviene a temperature e pressioni (tipicamente 15 – 50 bar) alle quali è favorita la reazione di WGS (Water Gas Shift –  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ,

esotermica), permettendo di generare idrogeno con ridotte quantità di CO utilizzando un singolo reattore (*single step*), diversamente da come avviene nei metodi tradizionali.

4. Il processo avviene a temperature relativamente basse rispetto al classico *steam reforming*, il che minimizza il verificarsi di reazioni di decomposizione indesiderate, che solitamente avvengono quando i carboidrati sono riscaldati ad elevate temperature.<sup>18</sup>

La stechiometria della reazione di APR può essere rappresentata combinando la reazione di reforming dei carboidrati ( $C_nH_{2y}O_n \rightleftharpoons nCO + yH_2$ ) con la WGS ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ), ottenendo:



Infatti, analizzando l'influenza della temperatura sull'energia libera di Gibbs per il reforming degli alcani e degli alcoli, si può notare come gli idrocarburi ossigenati abbiano un equilibrio più favorevole (Fig.10), e, dunque, la produzione di idrogeno a partire da questo tipo di substrati può avvenire a temperature più basse rispetto a quelle utilizzate per gli idrocarburi. Si nota inoltre che, come affermato precedentemente, nello stesso range di temperature anche la reazione di WGS è favorita, permettendo di ottenere in un solo reattore una miscela di gas a basso contenuto di CO.<sup>21</sup>

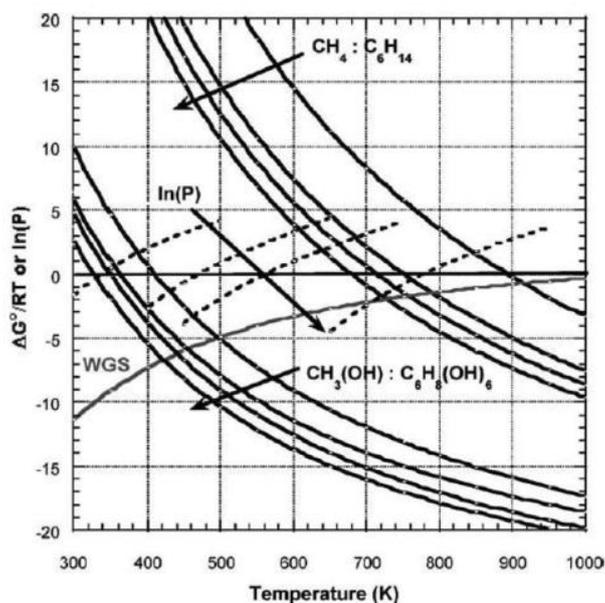


Fig. 10 – Andamento dell'energia libera di Gibbs in funzione della temperatura per il reforming degli alcani, degli alcoli e per la WGS.<sup>21</sup>

Tuttavia, nelle condizioni di reazione applicate, sono favorite anche una serie di reazioni che consumano idrogeno e portano alla formazione di alcani a corta catena (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) e carboidrati: la metanazione della CO<sub>2</sub> e del CO ( $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$  e  $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ ,

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

esotermica) e la reazione di Fischer – Tropsch ( $(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$  e  $(2n)H_2 + nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nH_2O$ ).<sup>17,21</sup> Per questi motivi, lo sviluppo di un catalizzatore efficiente nella reazione di APR richiede che quest'ultimo sia selettivo nei confronti delle reazioni di deidrogenazione (reforming degli idrocarburi ossigenati) e WGS, e che allo stesso tempo sfavorisca le reazioni di idrogenazione (metanazione e Fischer – Tropsch).

### 1.4.1 Schema della reazione di APR

Il meccanismo della reazione di APR è costituito da diversi step, nei quali l'interazione delle molecole con il sito attivo del catalizzatore, con il supporto e con la loro interfaccia hanno un ruolo fondamentale nel determinare la distribuzione dei prodotti: in primo luogo, il reagente subisce una reazione di deidrogenazione sulla superficie del catalizzatore metallico, formando intermedi adsorbiti che subiranno successivamente reazioni di *C-C* e *C-O bonds cleavage*; le prime portano alla formazione di  $H_2$  e  $CO$  e quest'ultima reagisce con  $H_2O$  tramite WGS portando alla formazione di  $H_2$  e  $CO_2$ . Successivamente  $CO$  e/o  $CO_2$  possono reagire con  $H_2$  tramite metanazione e reazione di Fischer – Tropsch a formare alcani e  $H_2O$ . Per quanto riguarda le seconde, sono generalmente seguite da idrogenazione, portando alla formazione di alcani indesiderati sulla superficie del catalizzatore. Inoltre, i legami C-O possono rompersi anche a seguito di disidratazione catalizzata da siti acidi presenti sul supporto catalitico o dai protoni presenti in soluzione; in entrambi i casi la reazione è seguita da reazioni di idrogenazione sul catalizzatore. Infine, si possono formare acidi organici a seguito di reazioni di deidrogenazione catalizzate dal metallo, seguite da riarrangiamenti che avvengono in soluzione o sul catalizzatore; questi acidi portano alla formazione di alcani da atomi di carbonio non legati ad atomi di ossigeno. In Figura 11 sono mostrate le principali reazioni coinvolte nel processo di APR; con \* è indicata la superficie del catalizzatore metallico, e in rosso le reazioni che consumano idrogeno. Queste ultime (reazioni sia in serie che in parallelo) rappresentano un ostacolo alla selettività del processo.<sup>21,22</sup>

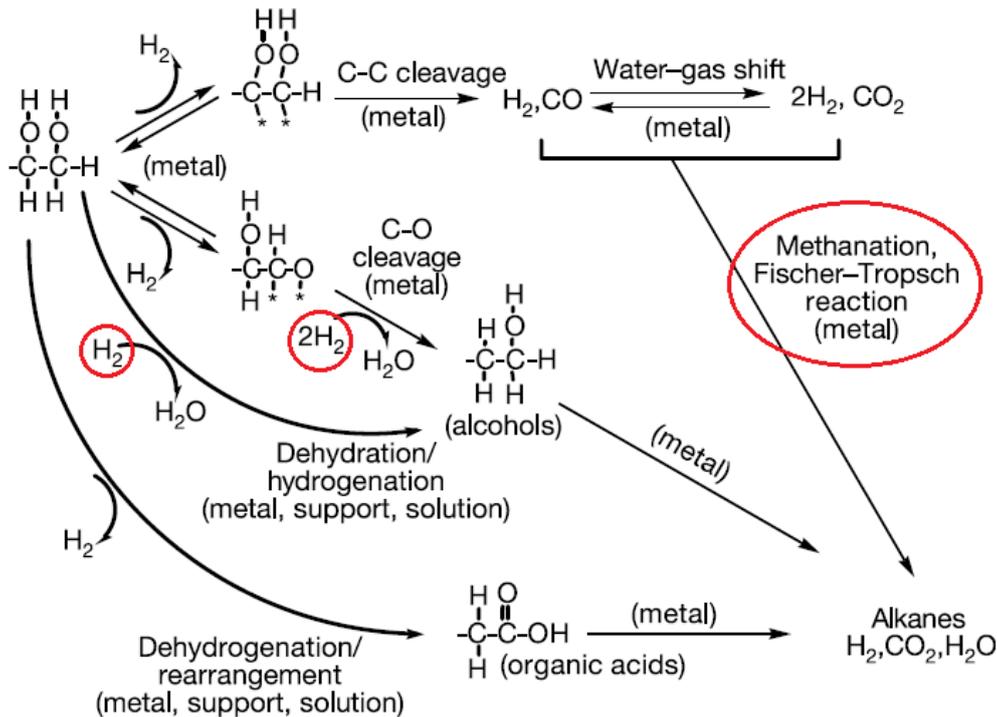


Fig. 11 – Schema della reazione di APR; adattata da (22).

### 1.5 APR di diverse materie prime rinnovabili

I processi di APR sono fortemente influenzati dalla scelta del materiale di partenza, e possono differire sia per il sistema catalitico sia per le condizioni di reazione applicate.<sup>20</sup> La produzione di idrogeno a partire direttamente dalla biomassa lignocellulosica è l'opzione più desiderabile, ma questa è un substrato estremamente complesso. Infatti, è il componente principale della parete cellulare delle piante, ed è composta principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina, presenti in percentuali variabili in funzione della specie della pianta; inoltre, contiene estrattivi e materiali inorganici. Tipicamente per la biomassa lignocellulosica agricola le percentuali sono 10 – 25 % lignina, 20 – 30 % emicellulosa e 40 – 50 % cellulosa (in totale costituiscono circa il 98% della composizione della biomassa). La cellulosa è il componente più abbondante, e si trova all'interno della biomassa organizzata in una struttura fibrosa, nella quale ogni fibra è un omopolimero lineare di subunità di D – glucosio legate mediante legame β – (1, 4) – glicosidico (presenta un elevato grado di polimerizzazione – DP); le fibre sono legate fra di loro in modo compatto mediante legami ad idrogeno ed interazioni di Van der Waals, a formare delle regioni cristalline ordinate. Una piccola parte delle fibre può essere anche disordinata e trovarsi in una conformazione *random*. L'emicellulosa ha una struttura lineare simile alla cellulosa ma presenta, in aggiunta, delle ramificazioni costituite da corte catene laterali di zuccheri, che possono essere pentosi (es. xilosio, arabinosio), esosi (es. glucosio, galattosio, mannosio) e

acidi uronici; può presentare anche delle porzioni acetilate. La presenza di corte ramificazioni rende la lignina più suscettibile di degradazione chimica. Infine, la lignina è una grande e complessa struttura molecolare contenente polimeri *cross – linked* di monomeri fenolici; assieme all’emicellulosa, ricopre le microfibrille di cellulosa.<sup>23–25</sup> La struttura della biomassa lignocellulosica è rappresentata schematicamente in figura 12, mentre in figura 13 sono riportate le strutture dei singoli componenti.<sup>26</sup>

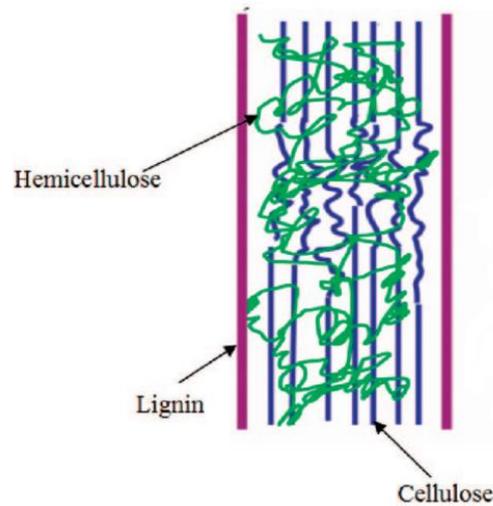


Fig. 12 – Struttura schematica della biomassa lignocellulosica; adattata da (23).

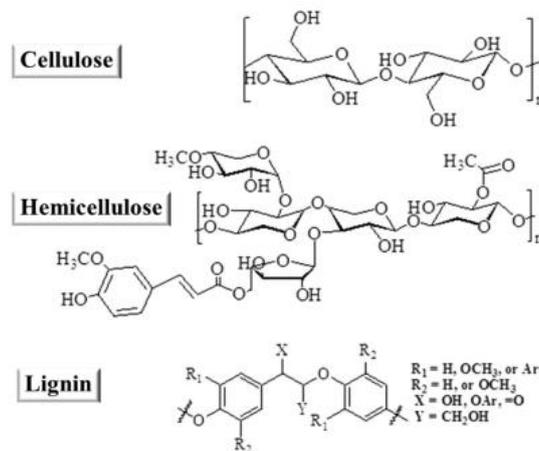


Fig. 13 – Struttura dei componenti della biomassa lignocellulosica; adattata da (26).

A causa dell’intrinseca complessità di tale substrato, il suo utilizzo come materia prima per la produzione di idrogeno è scarsamente studiato; si preferisce, invece, utilizzare i suoi zuccheri (principalmente glucosio e fruttosio ma anche xilosio) e polioli (per esempio sorbitolo e xilitolo) derivati. In Figura 14 sono mostrate le principali trasformazioni dei derivati della biomassa lignocellulosica e i principali substrati utilizzati come materiale di partenza per la produzione di idrogeno mediante APR.

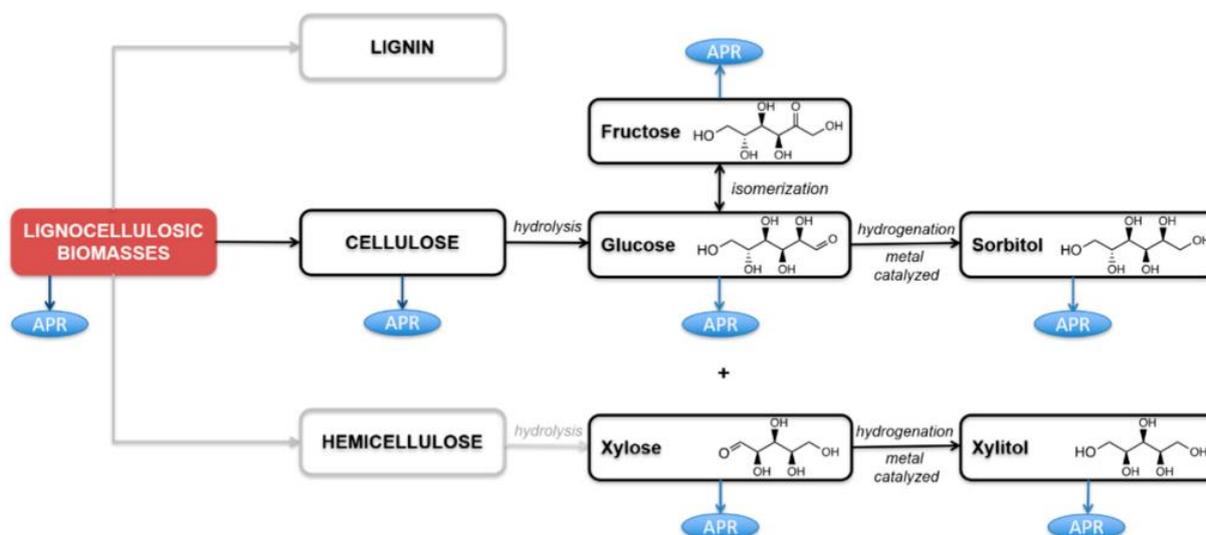


Fig. 14 – Schema delle principali trasformazioni dei derivati della biomassa lignocellulosica.<sup>20</sup>

Si può notare come dalla cellulosa ed emicellulosa si possono ottenere glucosio e xilosio tramite idrolisi, dei quali il primo può essere convertito a fruttosio mediante isomerizzazione e a sorbitolo tramite idrogenazione catalizzata da un metallo e il secondo a xilitolo, nuovamente mediante idrogenazione catalizzata da un metallo. I substrati suscettibili di reazione di APR presentano una freccia blu. In aggiunta, anche i polioli più semplici (glicole etilenico, etanolo e glicerolo) possono essere utilizzati come substrato efficace per la produzione di idrogeno mediante APR.<sup>20</sup>

### 1.5.1 APR del glicole etilenico e dell'etanolo

#### APR del glicole etilenico

Il glicole etilenico può essere utilizzato come substrato per la reazione di APR, prima di tutto perché può essere ricavato da biomasse rinnovabili, zuccheri e polioli, e inoltre perché funge da molecola modello per la conversione diretta di questi ad H<sub>2</sub>.<sup>27</sup> La sua struttura è quella tipica degli alcoli, infatti contiene legami C-C, C-O, C-H e O-H e presenta gruppi -OH. Se si sottopone a reazione di APR è favorita la formazione di CO (che può essere convertita ad alcani mediante metanazione e/o reazione di Fischer – Tropsch); alternativamente può essere convertito direttamente ad H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O mediante WGS, o reagire con H<sub>2</sub> a formare metanolo. Inoltre, può anche formare acido acetico attraverso deidrogenazione o isomerizzazione, o attraverso un intermedio di acetaldeide.<sup>28</sup> La reazione di APR del glicole etilenico può essere riassunta come  $C_2H_6O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO_2 + 5H_2$ <sup>27</sup>, mentre lo schema di reazione completo è visualizzato in Fig. 15.

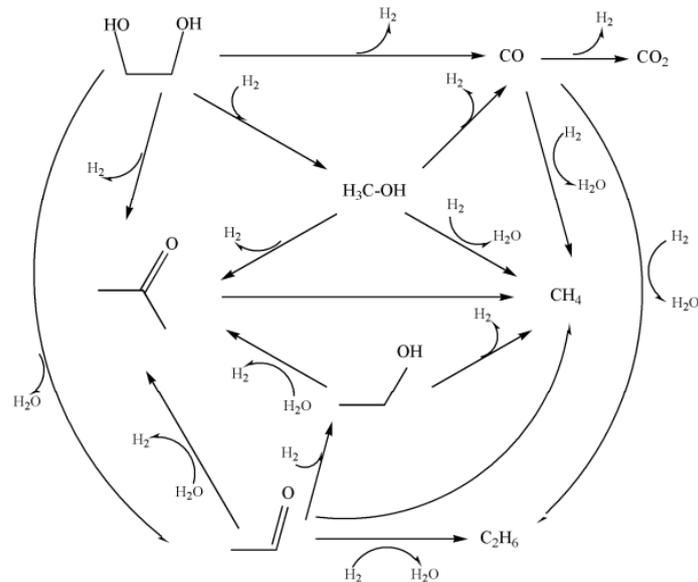


Fig. 15 – Schema della reazione di APR del glicole etilenico.<sup>28</sup>

Come si può notare, lo schema riportato in Fig. 15 è coerente con il meccanismo della reazione di APR riportato in Fig. 10. Infatti, il glicole etilenico può essere convertito a CO (*C – C cleavage*) e successivamente a CO<sub>2</sub> (WGS), subire reazioni di idrogenazione a CH<sub>3</sub>OH e successiva metanazione, di deidrogenazione ad acetone e di deidrogenazione ad acetaldeide, che può essere a sua volta convertita in acetone, etanolo, metano ed etano. I catalizzatori utilizzati per la reazione di APR del glicole etilenico sono sia a base di metalli nobili (come Pt, Pd, Rh, Ru, Ir e Ni) che non – nobili (es. Co/ZnO). Nel caso dei primi, l’attività decresce secondo il seguente ordine: Pt ~ Ni > Ru > Rh > Pd > Ir, e questo risultato è valido per fasi metalliche supportate su SiO<sub>2</sub>. In generale, fra i catalizzatori a base di metalli nobili, il Pt è quello che dimostra la più alta selettività nei confronti di H<sub>2</sub>. Per quanto riguarda i secondi, sono stati studiati principalmente a causa dell’elevato costo dei metalli nobili; per esempio, catalizzatori a base di Co supportati su ZnO dimostrano buona attività catalitica e selettività a H<sub>2</sub>. In generale, i catalizzatori a base di metalli nobili sono stati più studiati per via della loro maggiore selettività nei confronti di H<sub>2</sub> e per l’elevata conversione del glicole etilenico, ma per via della difficoltà di quest’ultimo ad essere convertito nelle condizioni di reazione, la ricerca si è focalizzata maggiormente sull’utilizzo del bio – etanolo come substrato di partenza.<sup>28</sup>

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

## *APR dell'etanolo*

Il bio – etanolo è un substrato largamente utilizzato nella produzione di idrogeno, poiché è un prodotto diretto del processo di fermentazione delle biomasse. In aggiunta, possiede un elevato contenuto di H<sub>2</sub> e non è tossico. I metodi tradizionali di conversione a idrogeno (es. *Steam Reforming*) presentano numerosi svantaggi; infatti, richiedono elevate temperature (300 – 600 °C), portano ad elevate concentrazioni di CO nel prodotto finale (5 – 20%) e richiedono apparecchi complicati per purificare l'H<sub>2</sub>, oltre a generare una bassa conversione di etanolo e una scarsa selettività nei confronti dell'H<sub>2</sub>. Per questo motivo, l'APR dell'etanolo (che avviene sotto condizioni di reazione più blande) è stata ampiamente studiata. La reazione può essere rappresentata come segue:



Anche in questo caso, possono essere utilizzati catalizzatori a base di metalli nobili e non nobili: nel primo caso, il Pt (per esempio supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) porta ad una elevata conversione dell'etanolo e ad una buona resa di H<sub>2</sub>, ma risulta poco sviluppabile industrialmente a causa dell'elevato costo; nel secondo caso, i catalizzatori a base di Ni (supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgO) risultano efficaci.<sup>28</sup>

## *1.5.2 APR del glicerolo*

Negli ultimi anni il bio – diesel è stato utilizzato con successo come fonte energetica in alternativa ai combustibili fossili tradizionali, per esempio grazie alla sua non tossicità e alla maggiore sicurezza nello stoccaggio. Il glicerolo, che è il sottoprodotto più abbondante nella produzione di bio – diesel, è stato definito da Pagliaro et al. come un'importante risorsa per l'industria delle bioraffinerie, poiché può essere convertito in diversi derivati utilizzati nel campo dei combustibili, dei *chemicals*, dell'*automotive*, farmaceutico e dei detersivi. In aggiunta, il costo di produzione del bio – diesel può essere abbattuto vendendo il glicerolo di scarto. Per questi motivi, l'utilizzo di glicerolo nel processo di APR per la produzione di idrogeno risulta interessante. La stechiometria della reazione di APR del glicerolo è la seguente:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$ . Nelle condizioni di reazione possono verificarsi anche le seguenti trasformazioni:



Le successive reazioni di CO e/o CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> possono portare alla formazione di alcani tramite reazioni di metanazione o Fischer – Tropsch, che diminuiscono la selettività rispetto ad H<sub>2</sub>. Il

meccanismo di reazione ipotizzato utilizzando un catalizzatore a base di Pt è mostrato in Fig. 16.

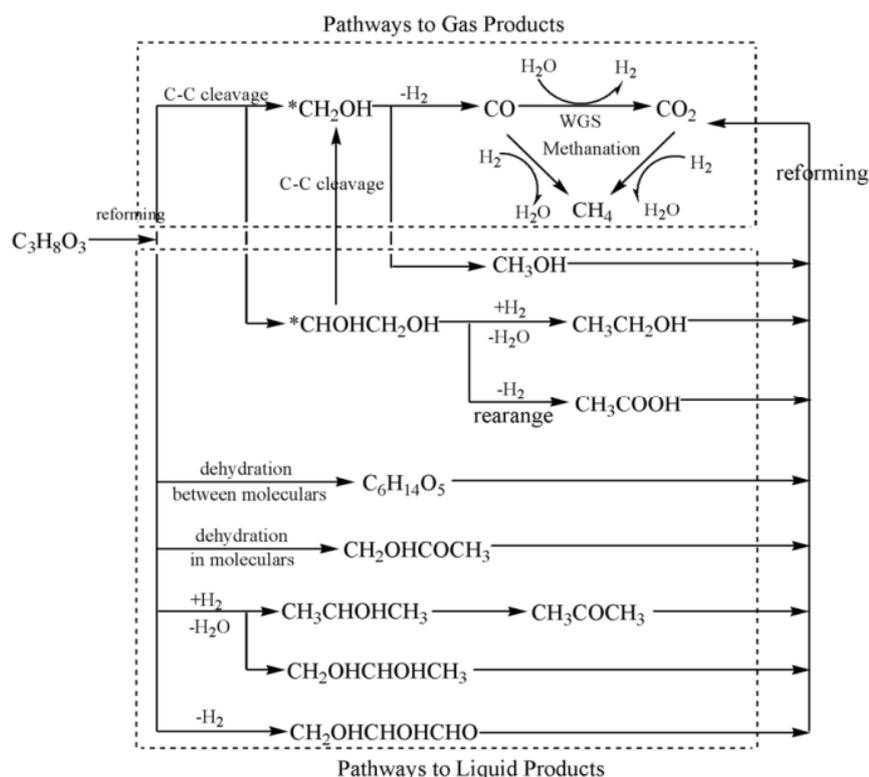


Fig. 16 – Possibile schema della reazione di APR del glicerolo.<sup>28</sup>

Anche in questo caso, lo schema procede con reazioni di *C – C cleavage*, WGS e metanazione con formazione di CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (*Pathways to Gas Products*) e disidratazioni intra e intermolecolari, idrogenazioni e deidrogenazioni con formazione di intermedi ossigenati (*Pathways to Liquid Products*); questi ultimi possono subire reazione di reforming ed essere convertiti a prodotti gassosi. Allo stato attuale, i catalizzatori più utilizzati per via delle loro prestazioni nella reazione di APR del glicerolo sono a base di Pt supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Ni supportato su CeO<sub>2</sub> o altri supporti, nonostante quest'ultimo tenda a disattivarsi.<sup>28-30</sup>

### 1.5.3 APR di polioli C5 – C6

La cellulosa, come suggerisce lo schema in Fig. 14, può essere facilmente trasformata tramite idrolisi acida o riduttiva in molecole più semplici. L'idrolisi acida è la più comune e viene effettuata utilizzando un acido diluito o concentrato in condizioni idrotermali, e porta alla decomposizione della cellulosa in alcoli C5 – C6 (xilosio e glucosio), che possono essere successivamente idrogenati nei corrispettivi polioli, rispettivamente xilitolo e sorbitolo; dunque, questi ultimi possono essere sottoposti a reazione di APR. Il difetto di questa procedura

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

è che soffre di problemi legati alla corrosione da parte dell'acido e alla degradazione degli alcoli formati, soprattutto in condizioni di elevate concentrazioni di acido. L'idrolisi riduttiva, invece, sfrutta la presenza di un catalizzatore metallico supportato e di un ambiente ricco in idrogeno per convertire direttamente la cellulosa in polioli C5 – C6. Rispetto all'idrolisi acida, quella riduttiva ha il vantaggio di portare alla formazione di prodotti più stabili nelle condizioni di reazione.<sup>31</sup> Data la lunghezza più elevata rispetto ad alcoli più semplici come il glicole etilenico ed il glicerolo, il meccanismo della reazione di APR per questo tipo di molecole risulta più complesso e comprende diversi passaggi e intermedi di reazione. Come per i substrati trattati precedentemente, il processo può portare alla formazione di prodotti liquidi (alcani leggeri C3 – C2 o idrocarburi ossigenati) e gassosi (H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>), e la selettività nei confronti degli uni o degli altri dipende dalle caratteristiche del catalizzatore utilizzato; in particolare, un catalizzatore che favorisce reazioni di *C-O cleavage* indirizzerà la selettività verso i prodotti liquidi, mentre un catalizzatore che favorisce reazioni di *C-C cleavage* verso i prodotti gassosi. In particolare, la stechiometria per la reazione di APR del sorbitolo è  $C_6O_6H_{14} + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 13H_2$  e quella dello xilitolo  $C_5O_5H_{12} + 5H_2O \rightarrow 5CO_2 + 11H_2$ .<sup>20,32,33</sup> Lo schema in Fig. 17 mostra le probabili vie di reazione e gli intermedi che prendono parte al processo. Come si può notare, il meccanismo procede attraverso la deidrogenazione/disidratazione dei polioli: nel primo caso vengono convertiti alla corrispondente aldeide e subiscono una decarbonilazione a ottenere un poliolo più corto e reattivo, che viene convertito in modo simile fino ad ottenere glicerolo (Gly) e glicole etilenico (EG); nel secondo, vengono convertiti ai corrispettivi composti carbonilici, che possono a loro volta subire reazioni di idrogenazione e disidratazione a formare alcani C5 – C6 o reazioni retro – aldoliche con formazione di composti carbonilici più corti, che a loro volta subiscono reazioni di idrogenazione e disidratazione a formare alcani C3 – C2. Gli intermedi idrocarburi ossigenati possono anche subire idrogenolisi diretta dei legami C – C; i polioli formati possono anch'essi subire reazioni di idrogenazione/disidratazione a formare alcani C3 – C2. L'anidride carbonica prodotta, nelle condizioni di reazione, viene convertita a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tramite WGS; inoltre, l'H<sub>2</sub> può essere consumato nella reazione parallela di metanazione, che converte H<sub>2</sub> e CO in CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O.

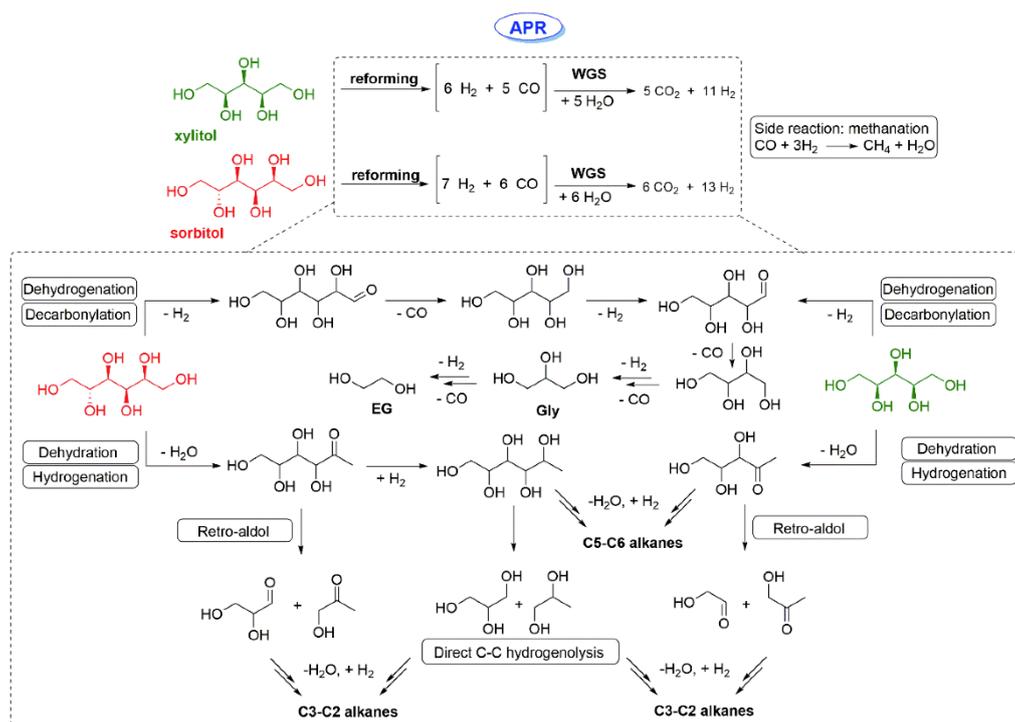


Fig. 17 – Schema di reazione per il processo di APR di sorbitolo e xilitolo.<sup>20</sup>

Generalmente i processi di APR di sorbitolo e xilitolo vengono condotti in processi continui, con rese di idrogeno dal 20 al 40% utilizzando catalizzatori monometallici (principalmente Pt); in questo caso i supporti più utilizzati sono materiali a base di carbonio mesoporosi e allumina (quest'ultima sia per catalizzatori mono che bi – metallici, es. Pt – Re). Le rese e la selettività verso l'idrogeno utilizzando come substrato lo xilitolo sono generalmente più elevate (selettività fino all'83%), e in generale all'aumentare della lunghezza della catena di atomi di carbonio la selettività e le rese mostrano un andamento decrescente; in particolare la resa di H<sub>2</sub> diminuisce secondo l'ordine:



Tale andamento può essere attribuito ad una minore probabilità che avvengano reazioni parallele che consumano idrogeno (es. idrogenazioni) nel caso di idrocarburi con un minore numero di atomi di carbonio.<sup>20,33</sup>

## 1.5.4 APR del glucosio e del fruttosio

### APR del glucosio

Il glucosio è il monosaccaride più abbondante presente in natura, e rappresenta un substrato ideale per la sintesi di idrogeno mediante APR, soprattutto perché viene prodotto direttamente in soluzione acquosa da cellulosa o emicellulosa tramite idrolisi acida in condizioni idrotermali (alte temperature e pressioni); perciò può essere trattato direttamente senza necessità di un

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

processo di separazione preliminare. La stechiometria del processo di APR del glucosio può essere scritta come segue:  $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 12H_2 + 6CO_2$ . La reazione non è diretta e il meccanismo comprende numerosi intermedi e passaggi, ma può essere schematizzato come una progressiva rottura dei legami C – C del glucosio adsorbito sulla superficie del catalizzatore metallico con liberazione di H<sub>2</sub> e CO, quest'ultima convertita a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tramite WGS; inoltre, come per gli idrocarburi più corti, il processo è suscettibile di reazioni parallele che portano al consumo di H<sub>2</sub> e alla formazione di alcani leggeri (es. Fischer – Tropsch, metanazione, idrogenolisi dei polioli) o reazioni di disidratazione con formazione di aldeidi e chetoni (successivamente convertiti ad alcani mediante reazioni retro – aldoliche). Per favorire la formazione di H<sub>2</sub> è, dunque, necessario scegliere opportunamente le proprietà del catalizzatore, in modo che prediliga la rottura dei legami C – C, C – H e O – H, preservando, al contempo, i legami C – O, che favoriscono la formazione di CO. Per questo motivo il Ni viene spesso utilizzato come fase attiva, per via della sua capacità di rompere i legami C – C e per il suo basso costo. Anche i metalli nobili vengono utilizzati; specialmente il Pt, che presenta generalmente un'attività e una selettività maggiori rispetto al Ni, ma il suo elevato costo ne rende difficile l'applicazione in un processo su larga scala. In generale, la produttività del processo di APR del glucosio è più bassa rispetto a quella che può essere ottenuta con gli altri substrati, principalmente a causa delle numerose reazioni parallele che avvengono spontaneamente come isomerizzazioni, seguite da decomposizioni e polimerizzazioni, oltre alle reazioni di idrogenazione favorite dal catalizzatore stesso, che consumano idrogeno e portano alla formazione di alcani; infatti, questo tipo di reazioni sono favorite quando si utilizza come substrato glucosio. Inoltre, il glucosio non è stabile in soluzione acquosa, ma tende a subire reazioni di isomerizzazione e successiva decomposizione in fase omogenea nelle condizioni di reazione applicate (220 – 265°C). Queste reazioni solitamente avvengono prima della reazione di APR e, per esempio, prodotti come fruttosio, diidrossiacetone, gliceraldeide, pirivaldeide, acido acetico, acido formico e HMF (*5-hydroxymethyl-2-furfural*) sono stati trovati in soluzioni acquose di glucosio. Per risolvere tale problema è necessario utilizzare una soluzione più diluita (1 – 3 wt%) , ma ciò rende il processo poco utilizzabile industrialmente per via della bassa produttività e degli alti costi correlati alla dimensione del reattore; inoltre, la selettività nei confronti dell'H<sub>2</sub> è ridotta a causa dell'eccessiva presenza di H<sub>2</sub>O. Per questi motivi il glucosio non è il substrato più adatto per il processo di formazione di H<sub>2</sub> mediante APR.<sup>20,34</sup>

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

## *APR del fruttosio*

Il fruttosio si trova in natura ed è un importante monosaccaride costitutivo del saccarosio (disaccaride formato da un monomero di glucosio e uno di fruttosio); la ricerca generalmente è improntata sullo studio della reazione di isomerizzazione a glucosio e idrogenazione a mannitolo e sorbitolo, importanti prodotti utilizzati nell'industria alimentare, chimica e cosmetica.<sup>34,35</sup> Il fruttosio può essere anche utilizzato come substrato per la reazione di APR per produrre idrogeno, e presenta un meccanismo simile a quello del glucosio: il substrato viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore metallico e subisce deidrogenazione seguita dalla rottura dei legami C – C adsorbiti a formare gruppi CH – OH adsorbiti. Questi ultimi vengono successivamente deidrogenati a formare H<sub>2</sub> e CO, quest'ultimo convertito a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tramite WGS. CO e H<sub>2</sub> sono anche suscettibili di metanazione nelle condizioni applicate, dunque, perché il processo avvenga in modo efficiente, è necessario utilizzare una fase attiva altamente selettiva per la WGS e poco per la metanazione. Inoltre, il fruttosio può anche subire reazione di C – C *cleavage* a formare gruppi CH – OH adsorbiti e acido acetico, con successiva produzione di H<sub>2</sub>. In assenza di un catalizzatore non selettivo verso la rottura dei legami C – C, il fruttosio può subire la rottura indesiderata dei legami C – O seguita da idrogenazione nei siti acidi deboli del catalizzatore, portando alla formazione di chetoni ed esteri, che subiscono più difficilmente la reazione di *reforming*. Dal punto di vista del catalizzatore, il più performante è costituito da una fase attiva a base di Pt (importante per la sua capacità di favorire reazioni di C – C *cleavage*) supportata su  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nonostante il fruttosio abbia migliori performance e una minore quantità di prodotti indesiderati rispetto al glucosio, il suo utilizzo è relegato principalmente all'industria alimentare; inoltre, il suo utilizzo come precursore nella sintesi di HMF (più profittevole rispetto alla produzione di idrogeno), potrebbe limitarne l'applicazione nel processo di APR.<sup>20,34</sup>

## *1.5.5 Polimerizzazione dei carboidrati e formazione di umine*

È noto che i carboidrati tendono a polimerizzare durante idrolisi o trattamento idrotermale.<sup>36</sup> Questo tipo di polimerizzazione è indesiderata poiché diminuisce l'efficienza dei carboidrati e può portare anche alla disattivazione del catalizzatore utilizzato.<sup>36</sup> Il prodotto di questa polimerizzazione sono i cosiddetti acidi umici (umine), ovvero composti insolubili derivanti dalla polimerizzazione e condensazione dei furfurali nell'ambiente di reazione. Si pensa che la formazione di queste strutture sia legata alla disidratazione del glucosio e dello xilosio rispettivamente a idrossimetilfurfurale (HMF) e furfurale mediante un meccanismo di catalisi

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

acida e alla loro successiva reidratazione a formare 2,5 – diosso – 6 – idrossiesanale (DHH), che può polimerizzare attraverso una condensazione aldolica a formare umine.<sup>37</sup> Un'altra ipotesi è che il gruppo ossidrilico sul carbonio C1 della forma glucopiranosica del glucosio venga protonato in presenza di un ambiente acido e che la successiva perdita di H<sub>2</sub>O porti alla formazione di un carbocatione stabilizzato, piatto e reattivo; l'aggiunta di un'altra molecola di glucosio porta alla formazione di un intermedio oligosaccaridico, che può successivamente reagire e produrre il solido polimerico. L'HMF, invece, può perdere il gruppo metil – ossidrilico, acquisendo una forte tendenza a polimerizzare; inoltre, l'apertura dell'anello furanico seguita da vari steps può produrre 1,2,4 – benzotriolo, che è molto reattivo e può polimerizzare con gli intermedi ottenuti dalla disidratazione del glucosio a formare un *cross – polymer* oppure con HMF (principalmente tramite sostituzione d'anello), tramite i suoi gruppi funzionali in posizioni 2 e 5.<sup>36</sup> In Fig. 18 sono mostrati i principali prodotti correlati alla conversione di glucosio in acidi umici in ambiente acquoso e le loro relative quantità; oltre ai prodotti di disidratazione (HMF e furfurale), sono presenti diversi intermedi come acido formico e levulinico, acido acetico, DDPN (1,3 – diidrossi – 2 – propanone), DDMP (2,3 – diidro – 3,5 – diidrossi – 6 – metil – 4H – piran – 4 – one) e HMCO (2 – idrossi – 3 – metil – 2 – ciclopenten – 1 – one).<sup>36</sup> La struttura delle umine può essere descritta come un network di polimeri furanici contenente diversi gruppi funzionali contenenti ossigeno (aldeidici e chetonici), che assume una forma sferica costituita da un core idrofobico condensato e da uno *shell* meno denso e idrofilico; in particolare, la struttura delle umine è costituita per il 60% da anelli furanici legati con il 20% di *linkers* alifatici acetalici o eterei formati per policondensazione. La formazione di questo tipo di composti presenta due importanti conseguenze indesiderate: in primo luogo la resa di idrogeno diminuisce, per via delle diverse vie di reazione che coinvolgono il substrato; in secondo luogo, la superficie del catalizzatore viene ricoperta dai composti polimerici, che bloccano i siti attivi, riducendo l'efficienza catalitica. Si può notare, inoltre, come la quantità di umine formate aumenti all'aumentare della concentrazione del substrato e al diminuire della temperatura di reazione; quest'ultima considerazione può essere giustificata dal fatto che a temperature più elevate le reazioni di *C – C cleavage* risultano favorite, dunque diminuisce la probabilità che si formino composti polimerici.<sup>37,38</sup>

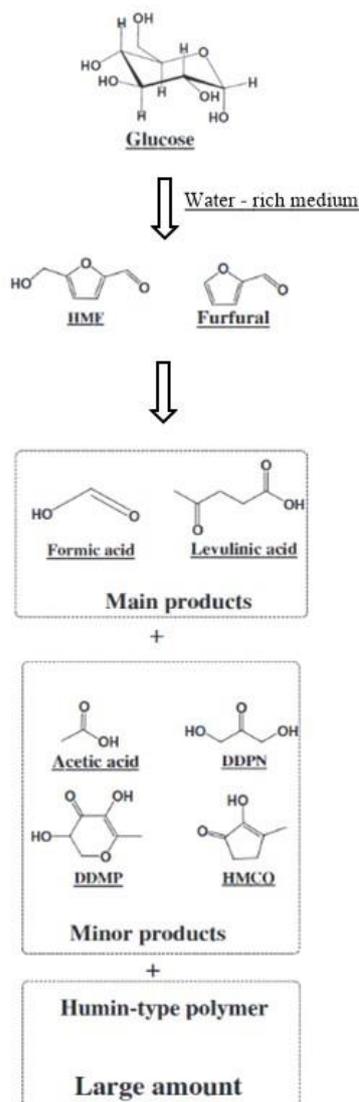


Fig. 18 – Schema di formazione di acidi umici da glucosio in ambiente acquoso. Adattato da (36).

## 1.6 APR delle biomasse

Nonostante i composti alcolici e poliolicci trattati precedentemente possano essere convertiti in modo semplice dalle biomasse tramite idrogenazione catalizzata da metalli e idrogenolisi, la conversione di componenti meno ridotti e più disponibili come il glucosio è più pratica. Tuttavia, il glucosio tende a decomporre in fase acquosa, il che lo rende meno reattivo rispetto ai polioli.<sup>39</sup> Per questo motivo, è auspicabile l'applicazione del processo di APR direttamente alla biomassa, e in particolare al suo componente maggioritario, la cellulosa. Il primo esempio di studio in questo senso è riportato dal lavoro di Valenzuela et al., che nel 2006 produssero idrogeno tramite un processo di APR utilizzando come substrato la biomassa.<sup>25</sup> Nel loro lavoro, venne promossa la depolimerizzazione della frazione di lignina e cellulosa nella segatura del pino meridionale per mezzo di un'idrolisi acido – catalizzata da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seguita dal reforming

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

dei più piccoli prodotti solubili con un catalizzatore a base di Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in un processo *one – pot two – step*. In questo modo, si ottenne idrogeno (come prodotto minoritario nella fase gassosa) in quantità circa 18 vol%, mentre il prodotto maggioritario risultò CO<sub>2</sub>. Questo è uno dei pochi esempi riportati in letteratura sulla conversione dell'effettiva biomassa tramite un processo di APR, probabilmente a causa di fattori come la presenza di minerali acidi forti in fase acquosa (necessari per la fase di idrolisi, es. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), che porta al *leaching* (lisciviazione) del metallo nobile (fase attiva) in soluzione; questo fenomeno limita la riciclabilità dei catalizzatori e la fattibilità a livello industriale del processo (es. a causa della corrosione del reattore e della bassa produttività).<sup>20</sup> In questo lavoro ci si concentrerà sulla conversione di substrati meno complessi come la cellulosa.

### 1.6.1 APR della cellulosa

La cellulosa è il componente più abbondante della biomassa lignocellulosica; paragonata a quella del glucosio, la conversione della cellulosa ad idrogeno è più pratica<sup>39</sup>. Scopo della tesi sarà quello di studiare la reazione di APR applicata alla cellulosa per la produzione di idrogeno. Perché la conversione ad idrogeno avvenga è necessario che la struttura polimerica lineare della biomassa lignocellulosica venga rotta a formare molecole più piccole e suscettibili di reforming. Alle temperature tipiche alle quali si svolge l'APR, questo processo può essere svolto mediante l'idrolisi dei legami glicosidici, che può essere catalizzata in due modi: in presenza di un acido o di una base. L'idrolisi acida causa la rottura dei legami glicosidici dei carboidrati a formare monomeri, ma il contatto prolungato con acidi ad elevate temperature (da 160 a 280°C), può portare alla formazione di prodotti di degradazione come 5 – idrossimetilfurale (da esosi) e 2 – furaldeide (da pentosi). Le basi, invece, in generale, causano solamente riarrangiamenti di aldosi e chetosi; tuttavia, un'elevata concentrazione di base può catalizzare quella che viene chiamata la reazione di *peeling* dell'olocellulosa (un termine collettivo che indica cellulosa ed emicellulosa assieme). In questa reazione, le unità monomeriche delle catene dei carboidrati sono rotte una alla volta partendo dall'estremità riducente, producendo un gruppo terminale dell'acido isosaccarinico; dopo una certa quantità di tempo, può avvenire la reazione di *stop*, quando si forma un gruppo terminale dell'acido metasaccarinico o un altro gruppo che non può formare un emiacetale (dunque non è riducente) invece dell'acido isosaccarinico.<sup>25</sup> La successiva degradazione delle molecole più piccole avviene presumibilmente come trattato nei casi precedenti, dunque con la graduale rottura dei legami C – C e successivo reforming a formare i prodotti gassosi di interesse (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), oppure con disidratazione e rottura dei legami

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

C – O a formare prodotti liquidi indesiderati (alcani e idrocarburi ossigenati). In letteratura sono riportati diversi esempi di APR della cellulosa per la produzione di idrogeno: uno dei primi lavori effettuati in tale ambito è stato quello svolto da G. Wen e Z. Tian et al. sulla conversione diretta della cellulosa ad idrogeno utilizzando diversi catalizzatori eterogenei<sup>39</sup>; nello studio sono stati testati una serie di catalizzatori costituiti da metalli nobili (Pt, Pd, Ir – 5 wt.%) e di transizione (Ni e Co – 20 wt. %) supportati su carbonio, svolgendo la reazione a 260 °C a pressione autogena. I metalli hanno dimostrato diversa attività catalitica (Pt > Pd > Ir ≈ Co > Ni) e diversa selettività nei confronti dell'idrogeno (Pt > Ni > Pd ≈ Co > Ir); tra questi, il Pt è quello che ha mostrato la migliore performance catalitica, con una conversione di carbonio a gas pari a ca. 70% e una selettività nei confronti dell'idrogeno pari a ca. 40% a conversione completa della cellulosa. Un altro esempio è il lavoro svolto da Minowa et al. nel 1998, in cui venne studiata la reazione di APR della cellulosa microcristallina a diverse temperature (da 200 a 350 °C) su catalizzatori ad alto contenuto di Ni (50 wt.%) supportato su silice, allumina, silice – allumina e magnesia.<sup>40</sup> Il risultato è stata una bassa produzione di idrogeno, probabilmente dovuta all'attività di metanazione del Ni, che consuma H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a formare CH<sub>4</sub>. Infine, recentemente Zhang J. et al. hanno preso in considerazione l'idrotalcite come precursore per la sintesi di *layered double oxides* (LDO), utilizzati come supporto per il Ni; in particolare, le particelle di fase attiva sono distribuite in modo ristretto sulla superficie del supporto, formando numerose interazioni interfacciali Ni – supporto.<sup>41</sup> Nello studio è riportata una resa di idrogeno pari al 31% dopo 4 ore di reazione a 260 °C e una buona stabilità del catalizzatore, la cui lisciviazione sarebbe inibita dalle proprietà basiche del supporto. In tutti gli esempi riportati in letteratura è stato provato che il glucosio è l'intermedio chiave nella reazione di APR della cellulosa. Inoltre, non è necessaria l'aggiunta di un co – catalizzatore acido nell'ambiente di reazione, il che dimostra che l'idrolisi della cellulosa a formare glucosio è il *rate – determining step* della reazione, probabilmente catalizzata dagli ioni H<sup>+</sup> prodotti dall'auto – ionizzazione dell'H<sub>2</sub>O a temperature superiori di 200 °C. L'idrolisi lenta della cellulosa permette, dunque, di limitare la concentrazione di glucosio in soluzione, diminuendo la presenza di reazioni parallele indesiderate e permettendo di ottenere risultati comparabili a quelli ottenuti nella reazione di APR del sorbitolo e un aumento di selettività nei confronti dell'idrogeno rispetto all'APR del glucosio.<sup>20</sup>

## 1.6.2 Effetto della cristallinità della cellulosa

I gruppi ossidrilici presenti nelle macromolecole di cellulosa interagiscono fra di loro attraverso numerosi legami ad idrogeno intra e intermolecolari, generando zone ordinate di cristallinità.<sup>42</sup> Nel lavoro svolto da Wen et al., è stata testata l'efficacia della reazione di APR su diversi substrati cellulose a diverso grado di polimerizzazione (*DP*) utilizzando catalizzatori a base di diversi metalli nobili (Pt, Pd, Ir) e di transizione (Ni e Co) supportati su carbonio attivato: in particolare, i substrati utilizzati sono stati cotone sgrassato (*DP* ca. 1200), carta da filtro (*DP* ca. 500) e cellulosa microcristallina (*DP* ca. 200). Nel corso dello studio è stato evidenziato che la selettività nei confronti dell'idrogeno è diminuita da ca. 40% a ca. 30% nell'ordine carta da filtro, cotone sgrassato e cellulosa microcristallina. La struttura di questi materiali cellulose è stata determinata mediante caratterizzazione XRD; si è notato che tutti i materiali hanno mostrato i picchi di diffrazione caratteristici della struttura nativa della cellulosa I (circa a 14.8°, 16.3° e 22.6°). L'intensità di questi picchi è diminuita nell'ordine carta da filtro, cotone sgrassato e cellulosa microcristallina, indicando che la carta da filtro presenta il maggiore grado di cristallinità, mentre la cellulosa microcristallina il minore (pattern XRD mostrati in Fig. 19).

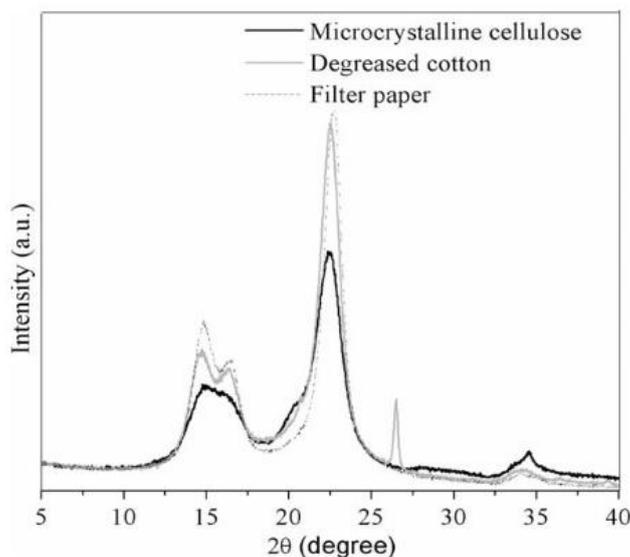


Fig. 19 – Pattern XRD dei materiali cellulose testati.<sup>39</sup>

Si è notato, dunque, che la selettività nei confronti dell'idrogeno diminuisce seguendo lo stesso ordine, e che quindi un elevato grado di cristallinità porta ad un'elevata selettività nei confronti dell'idrogeno. È importante notare che l'ordine dei materiali non è correlato al loro grado di polimerizzazione; dunque, quest'ultimo sembrerebbe avere un minore effetto sulla selettività dell'idrogeno. Per spiegare questo risultato è utile sottolineare che è noto che il grado di cristallinità è correlato con la velocità di idrolisi della cellulosa; dunque, un elevato grado di

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

cristallinità porta ad una lenta idrolisi della cellulosa. Analizzando i risultati del lavoro, inoltre, si può notare come la distribuzione dei gas ottenuta per la carta da filtro sia simile a quella ottenuta nel caso di basse concentrazioni di glucosio (0.3 wt.% - 0.5 wt.%); dunque, poiché si è notata anche un'elevata selettività nei confronti dell'idrogeno, sembra che lo stadio di idrolisi della cellulosa sia un processo lento, e che il glucosio rilasciato durante l'idrolisi sia poi rapidamente convertito ad idrogeno.<sup>39</sup>

### 1.7 Catalizzatori utilizzati nei processi di APR

Come già affermato precedentemente, la distribuzione dei prodotti nei processi di APR (e, dunque, anche la selettività nei confronti dell'idrogeno) è strettamente correlata all'interazione del substrato con il sito attivo del catalizzatore, con il supporto e con la loro interfaccia. Dunque, una conoscenza approfondita dei possibili *steps* che coinvolgono la molecola reagente è fondamentale per progettare in modo appropriato il catalizzatore, modificando le sue proprietà strutturali e morfologiche per favorire un percorso di reazione rispetto ad un altro. Nel recente lavoro svolto da Pipitone et al., viene utilizzata la molecola di glicerolo come modello per il meccanismo dettagliato della reazione di APR e per lo studio delle interazioni del substrato reagente con il catalizzatore ed il supporto.<sup>21</sup> In particolare, il substrato può interagire con i siti acidi del supporto e subire una disidratazione a idrossiacetone, che può essere successivamente idrogenato a propilen – glicole; questa via risulta indesiderata poiché viene consumato idrogeno. Se il substrato invece reagisce con la fase attiva metallica, subisce inizialmente una deidrogenazione (formando gliceraldeide come intermedio) e successivamente può seguire due percorsi: la rottura del legame CO, portando alla formazione di alcani, dai quali non si può ricavare idrogeno, poiché alle temperature tipiche alle quali si svolge l'APR l'attivazione del legame C – H è termodinamicamente sfavorita (Fig. 10), oppure la rottura dei legami C – C, che può portare alla formazione di CO; dunque, questo intermedio, una volta adsorbito sulla superficie della fase attiva, può interagire con H<sub>2</sub>O, una volta cataliticamente attivata (cioè dissociata nei suoi ioni H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>), e produrre idrogeno tramite WGS, oppure subire reazioni di metanazione o Fisher – Tropsch, consumando idrogeno e producendo alcani e H<sub>2</sub>O. Uno schema del meccanismo di reazione sopracitato può essere visualizzato in Fig. 20.

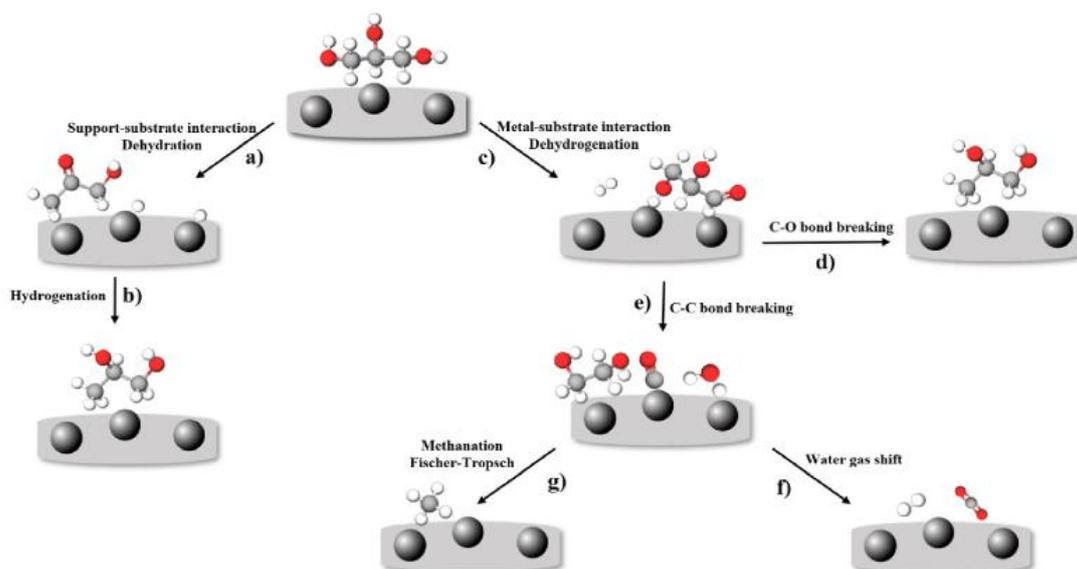


Fig. 20 – Meccanismo per l'APR del glicerolo e interazioni con il catalizzatore/supporto.<sup>21</sup>

Un ulteriore lavoro in merito al meccanismo di reazione per l'APR del glicerolo è stato svolto da Fasolini et. al, in cui è stata studiata la reazione di APR del glicerolo utilizzando un catalizzatore a base di Pt supportato su  $\text{TiO}_2$  sintetizzato mediante microemulsione.<sup>43</sup> Il meccanismo di reazione è stato studiato facendo reagire per 3h alla temperatura di 225 °C e sotto 3 bar di  $\text{H}_2$  i possibili intermedi di reazione, in particolare acido lattico, idrossiacetone, glicole etilenico e piruvaldeide; le condizioni di reazione sono state scelte per simulare l'ambiente in cui gli intermedi si troverebbero durante l'APR del glicerolo. Anche in questo caso, si ipotizza che il meccanismo proceda attraverso due percorsi principali di deidrogenazione o disidratazione. Il primo procede attraverso un intermedio di gliceraldeide; in questo modo si libera  $\text{H}_2$ , che può successivamente reagire in reazioni di idrogenazione, portando alla formazione principalmente di acido lattico e acido piruvico, con la possibile produzione di etanolo. La disidratazione del gruppo idrossilico primario del glicerolo, invece, porta principalmente alla formazione di 1,2 – propandiolo e propanolo attraverso un equilibrio cheto – enolico. La distribuzione dei prodotti è influenzata principalmente dalla presenza di idrogeno ottenuto dalle reazioni di deidrogenazione favorite dal Pt, che, inoltre, favorisce la decarbonilazione e le reazioni di *C – C cleavage*, e dalla presenza di siti acidi, che possono catalizzare le reazioni di idratazione o disidratazione. Lo schema del meccanismo proposto dello studio è riportato in Fig. 21; i prodotti rilevati mediante analisi HPLC sono evidenziati in blu, mentre quelli ipotizzati dalla letteratura in nero.

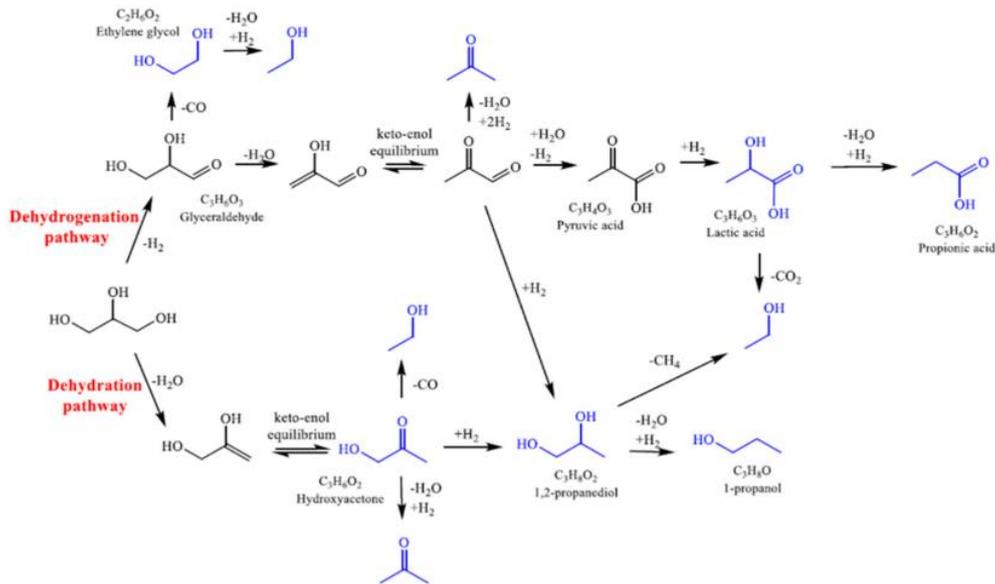


Fig. 21 – Schema del meccanismo di reazione proposto per la reazione di APR del glicerolo.<sup>43</sup>

Tenute in considerazione le possibili vie di reazione del substrato e generalizzandole a tutti i possibili substrati dell'APR, si possono evidenziare alcune considerazioni per progettare un catalizzatore che consenta di ottenere la massima quantità di idrogeno possibile:

- È necessario favorire le deidrogenazioni, la rottura dei legami C – C, l'attivazione dell'H<sub>2</sub>O e la reazione di WGS
- È necessario sfavorire la rottura dei legami C – O, le reazioni di metanazione/Fischer – Tropsch e le disidratazioni

La preparazione di un catalizzatore efficace si basa principalmente sulla scelta di tre componenti: il metodo di preparazione, la natura della fase metallica e la natura del supporto.<sup>21</sup>

### 1.7.1 Componenti metallici dei catalizzatori per APR

#### Sistemi monometallici a base di metalli nobili

Il Pt è il metallo più studiato per la reazione di APR, poiché possiede sia un'elevata attività che una moderata selettività. Queste conclusioni sono state tratte da diversi studi di DFT (*Density Functional Theory*); in particolare, nel lavoro svolto da Davda et al., si è studiata mediante DFT la capacità di C – C cleavage e C – O cleavage del Pt utilizzando come substrato l'etanolo. In primo luogo, gli autori hanno riportato che i legami Pt – C sono più stabili dei legami Pt – O sulla base della stabilità di diverse specie isomeriche, e, in secondo luogo, che la rottura dei legami C – C dovrebbe essere più veloce di quella dei legami C – O, poiché l'energia dello stato di transizione della prima è di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla seconda (4 contro 42 kJ/mol); dunque, è probabile che il substrato subisca più facilmente reazioni di

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

deidrogenazione e  $C - C$  cleavage. Per il Ru, l'energia di attivazione per la rottura dei legami  $C - C$  è più bassa di quella del Pt, dunque è una fase attiva più sensibile verso il primo step di deidrogenazione<sup>44</sup>; tuttavia, è molto più attivo del Pt nella reazione di metanazione, dunque porta ad una selettività per l'idrogeno inferiore. In un altro esempio riportato in letteratura è stata studiata la capacità di Pt, Pd, Rh, Cu, Ni di decomporre il glicerolo con particolare attenzione alla deidrogenazione e alla rottura dei legami  $C - C$  e  $C - O$ <sup>21</sup>; il risultato è stato che il Pt risulta più attivo del Pd, per via dell'energia dello stato di transizione più basso per la scissione del legame  $C - C$ , più elevata per il Pd rispetto al Pt. Per il Rh e per il Ni invece, le energie di attivazione per la rottura dei legami  $C - C$  e  $C - O$  risultano comparabili, ma con le energie di attivazione degli stati di transizione abbastanza basse, il che giustifica la nota elevata attività del Ni, nonostante la sua bassa selettività. Infine, il Cu mostra un'elevata energia di attivazione per gli stati di transizione, giustificando la sua bassa attività catalitica. Inoltre, vi sono numerosi lavori in letteratura in cui è stata studiata l'attività catalitica dei catalizzatori a base di Pt nei processi di APR. Per esempio, nel lavoro svolto da Wen et al., sono state indagate l'attività e la stabilità di catalizzatori a base di Pt, Ni, Co e Cu supportati su diversi supporti nella reazione di APR del glicerolo<sup>30</sup>. Il risultato è stato che l'attività catalitica dei metalli fosse nell'ordine  $Pt > Cu > Ni > Co$ ; inoltre, il Pt si è dimostrato molto stabile, mentre Ni e Co hanno mostrato fenomeni di disattivazione significativi nel corso del tempo. Il catalizzatore più performante è stato  $Pt/Al_2O_3$ , con una resa di idrogeno pari a ca. 70%. Inoltre, nel lavoro svolto da Luo et al., si è studiato l'effetto della quantità di fase metallica e delle condizioni operative su catalizzatori di tipo  $Pt/Al_2O_3$  per la reazione di APR del glicerolo<sup>45</sup>. Il risultato è stato che il catalizzatore contenente lo 0.9 wt% di Pt ha fornito le performance catalitiche migliori, con un'elevata selettività nei confronti dell'idrogeno e una resa di idrogeno pari a  $\approx 45\%$ . Inoltre, all'aumentare della temperatura di reazione e conseguentemente della pressione del sistema, si sono ottenute rese di idrogeno più elevate, poiché il processo di reforming risulta facilitato; le migliori performance si sono ottenute a 220 °C e 2.50 Mpa.

### *Sistemi bimetallici*

È noto che i sistemi bimetallici siano più performanti rispetto a quelli monometallici nei processi di APR, e sono numerosi gli esempi in letteratura che trattano questa tematica, la maggior parte dei quali utilizzano catalizzatori a base di Pt e Ni. Questi sono i due metalli più studiati come fase attiva nei catalizzatori per APR; infatti, il Pt è il più performante in sistemi monometallici, ma presenta un costo elevato, mentre il Ni, nonostante le sue performance siano

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

inferiori, ha il vantaggio di essere più economico, e un suo utilizzo potrebbe aumentare l'economicità del processo.<sup>21</sup> Diversi lavori presentano test di APR su vari substrati utilizzando catalizzatori bimetallici a base di Pt modificato con metalli come Fe, Rh, Ru, Co, Mo, Re, Ni; generalmente l'effetto positivo di queste modifiche è associato alla promozione della reazione di WGS, che può essere ottenuta mediante un incremento della basicità della superficie, l'attivazione dell' $\text{H}_2\text{O}$  o un facile desorbimento degli intermedi. Un tipico svantaggio è che l'aumento di conversione è parzialmente controbilanciato da una diminuzione della selettività ad  $\text{H}_2$ , in generale perché viene promossa la rottura dei legami C – O, per esempio tramite metanazione quando il Pt viene modificato con Ni.<sup>21</sup>

### *1.7.1.1 Catalizzatori a base di Ni*

Pensando ad una possibile applicazione a livello industriale dell'APR, l'utilizzo di metalli non nobili economici come catalizzatori potrebbe rappresentare un importante traguardo. Il Ni si presenta come un ottimo candidato per adempiere a questo scopo, e in letteratura sono riportati numerosi esempi di una sua applicazione, sia per sistemi mono che bimetallici. Il primo esempio è il lavoro svolto da Minowa et al. nel 1998, che studiarono la reazione di APR della cellulosa microcristallina utilizzando catalizzatori ad alto contenuto di Ni (50 wt.%) su diversi supporti; dallo studio risultò una bassa produzione di idrogeno, probabilmente dovuta all'elevata attività del Ni nei confronti della reazione di metanazione.<sup>40</sup> Un altro esempio è il lavoro svolto da Huber et al. nel 2003, in cui venne studiata la reazione di APR del glicole etilenico. Risultò che l'aggiunta di Sn ad un catalizzatore a base di Ni – Raney (una lega di Ni:Al 1:1 trattata con  $\text{NaOH}$ <sup>46</sup>) aumentava notevolmente le sue performance. Si notò che lo Sn era presente principalmente nei siti difettivi del Ni e come lega (es.  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ), dunque senza modificare le dimensioni delle particelle di Ni; in questo modo lo Sn bloccava la reazione di metanazione del CO, che nel Ni avviene principalmente nei difetti. In un lavoro più recente è stata studiata l'influenza di diversi promotori (Mg, Cu, Zn, Sn, Mn) sulla reazione di APR del glicole etilenico condotta utilizzando un catalizzatore a base di un'idrotalcite Ni – Al<sup>47</sup>; il risultato è stato che l'aggiunta di un promotore all'idrotalcite non ha influenza sulla conversione. Nel caso dell'aggiunta di Mg (presente come MgO) si verifica comunque un aumento della selettività, probabilmente a causa dell'interazione del Ni con MgAlO; quest'ultimo, infatti, rende il Ni più elettronegativo, riducendo la possibilità che il substrato venga disidratato. In un altro lavoro, svolto da Tuza et al., sono stati studiati catalizzatori a base di Ni – Cu supportati su idrotalciti, con percentuali di fase attiva che andavano dal 20% Ni monometallico al 20% Ni – 20% Cu.<sup>48</sup>

Il risultato è stato che il catalizzatore a base di Ni monometallico ha mostrato la migliore attività catalitica, ma che l'aggiunta di Cu ha migliorato la dispersione delle particelle metalliche di Ni e la sua riducibilità. In generale, l'aggiunta di promotori come Sn, Mg, Co e Cu migliora la selettività attraverso diversi meccanismi (es. bloccando siti difettivi o diminuendo la dimensione delle particelle); questo risultato può considerarsi come un ottimo passo avanti, visto che uno dei principali svantaggi dei catalizzatori a base di Ni è la scarsa selettività data l'elevata attività nelle reazioni di metanazione. I catalizzatori a base di Ni soffrono comunque di diversi problemi, tra i quali l'instabilità causata dalla riossidazione, la deposizione di residui carboniosi, il *leaching* della fase attiva e il *sintering* delle particelle metalliche; tali problemi potrebbero ostacolare l'utilizzo a lungo termine di questo tipo di catalizzatori.<sup>21</sup>

## 1.7.2 Effetto della dimensione delle particelle

L'APR è un processo estremamente dipendente dalle condizioni di reazione; dunque, anche le dimensioni delle particelle metalliche possono influenzare la reazione, soprattutto in termini della sua velocità. Tuttavia, nel campo dell'APR non è ancora chiaro se siano più favorevoli per la produzione di idrogeno particelle più grandi o più piccole. Per esempio, nel lavoro di Lehnert e Claus è evidenziato come la selettività nei confronti dell'idrogeno aumenti con la dimensione delle particelle, senza influenzare la conversione<sup>49</sup> (Fig. 22). Questo risultato può essere spiegato dal fatto che aumentare la dimensione delle particelle implica un aumento del numero di atomi *face* e una diminuzione degli atomi *edges* e *corner*; dunque, può essere postulato che un maggior numero di atomi *face* permetta un migliore adsorbimento dei composti ossigenati e favorisca le reazioni di *C – C cleavage*.

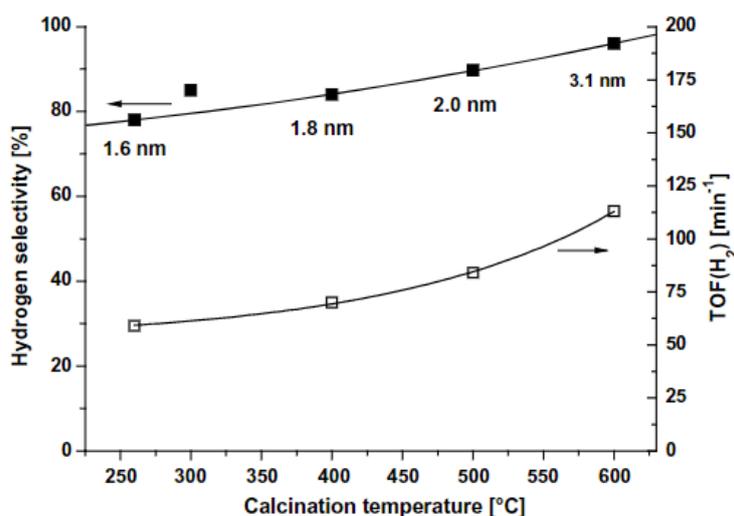


Fig. 22 – Effetto della grandezza delle particelle di Pt sulla selettività a H<sub>2</sub>.<sup>49</sup>

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Nel lavoro svolto da Wawrzetz et al., invece, viene presentato il risultato opposto, ovvero una maggiore selettività ad idrogeno nel caso di particelle di piccole dimensioni.<sup>50</sup> Il risultato può essere spiegato dal fatto che l'elevata concentrazione di siti metallici ha ostacolato il percorso di disidratazione; infatti, avere particelle di piccole dimensioni significa avere atomi metallici insaturi altamente coordinanti e allo stesso tempo un'elevata concentrazione di atomi metallici al confine metallo – supporto. Va inoltre evidenziato come gli autori abbiano utilizzato condizioni di reazione simili: glicerolo come substrato e catalizzatori a base di Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### *1.7.3 Catalizzatori utilizzati in APR della cellulosa*

In merito all'APR della cellulosa, in letteratura sono presenti diversi esempi di catalizzatori utilizzati a tale scopo. Per esempio, nel lavoro svolto da G. Wen et al., si è studiata la reazione di APR della cellulosa utilizzando catalizzatori a base di Pt, Pd, Ir, Ni e Co supportati su carbonio; inoltre, la reazione è stata condotta utilizzando substrati a diverso grado di cristallinità (cellulosa microcristallina, cotone sgrassato, carta da filtro)<sup>39</sup>. Il risultato è stato che il catalizzatore Pt/C ha fornito la più elevata conversione di carbonio a gas e la più alta resa e selettività ad idrogeno; inoltre, si è dimostrato che la selettività ad idrogeno più elevata si ottiene nel caso di substrati cellulosici con un elevato grado di cristallinità. Lo stesso autore ha condotto uno studio sull'utilizzo di catalizzatori di tipo Ni – Raney modificati con l'aggiunta di Ce per la reazione di APR della cellulosa<sup>51</sup>. Il risultato è stato che l'aggiunta di Ce al Ni – Raney ha aumentato la selettività ad idrogeno e portato ad una resa di 17.8 mmol H<sub>2</sub>/g cellulose nel caso del catalizzatore con un rapporto Ce:Ni pari a 0.054. Inoltre, la caratterizzazione del catalizzatore modificato ha mostrato che il Ce è presente sulla superficie di Ni – Raney come Ce(OH)<sub>3</sub>, che probabilmente blocca i siti attivi per l'adsorbimento e/o dissociazione del CO, sfavorendo la reazione di metanazione. Infine, durante le condizioni di reazione, il Ce(OH)<sub>3</sub> si trasforma in CeO<sub>2</sub>, che probabilmente promuove la reazione di WGS. Ulteriori esempi tratti dalla letteratura sono trattati in Sezione 1.7.7.

### *1.7.4 Supporti utilizzati nelle reazioni di APR*

In catalisi eterogenea il ruolo del supporto è principalmente quello di aumentare la dispersione del metallo; tuttavia, anche le proprietà acido – base dei supporti possono influenzare il corso della reazione. Nel contesto dell'APR, l'obiettivo è quello di aumentare la produzione di idrogeno. Il supporto può anche influenzare la qualità dei siti di idrogenazione, grazie alla sua elettronegatività. Per esempio, è riportato che, nel caso dell'APR, il catalizzatore Pt/allumina è

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

meno idrogenante per via della minore elettronegatività del supporto rispetto ad un catalizzatore Pt/silice – allumina amorfo.<sup>21</sup> Per quanto riguarda le proprietà acido – base, nel lavoro svolto da Wen et al., si è dimostrato che la resa di idrogeno aumenta all'aumentare della basicità del supporto.<sup>30</sup> Nel lavoro svolto da Guo et al., inoltre, viene suggerito che la basicità del supporto polarizzi l'H<sub>2</sub>O, favorendo la sua dissociazione e facilitando lo step di WGS.<sup>52</sup> Nella sezione seguente sono riportati i più diffusi supporti per la reazione di APR:

- **Allumina e silice:** L'allumina è uno dei supporti più studiati nella reazione di APR; infatti, permette di ottenere buone rese in idrogeno, specialmente se si utilizza Pt come fase attiva. Tuttavia, è noto che nelle condizioni alle quali è sottoposta durante la reazione, tende a trasformarsi in una bohemite idratata con una diminuzione di acidità e di area superficiale. In più, durante il processo di trasformazione, le particelle metalliche possono essere incapsulate o sinterizzare a causa della perdita del contatto con il supporto.<sup>21,53</sup> Per superare questo ostacolo, può essere depositata silice<sup>54</sup>; in questo modo, si aumenta l'idrofobicità del supporto, evitando l'attacco verso i centri Al da parte dell'acqua.
- **Ossidi di Ce e Zr:** Gli ossidi di Ce e Zr sono ampiamente utilizzati come supporti o promotori in catalisi eterogenea, per via della loro eccellente resistenza meccanica e termica e per le proprietà redox del Ce, che può facilmente modificare il suo stato di ossidazione da Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup>.<sup>55</sup> In particolare, entrambi risultano attivi nel favorire la reazione di WGS, dunque risultano utili nel processo di APR. In particolare, ossidi misti di Ce e Zr hanno caratteristiche migliori rispetto agli ossidi puri, come un'elevata stabilità, resistenza al *coking* (sono infatti attivi nell'ossidazione di residui carboniosi sulla fase attiva) e un'elevata capacità di immagazzinare ossigeno.<sup>56</sup>
- **Supporti carboniosi:** I supporti carboniosi sono una valida alternativa agli ossidi inorganici per la reazione di APR. Il loro principale vantaggio è l'elevata area superficiale, oltre alla possibilità di modulare la porosità, la conducibilità termica e la stabilità. Possono essere presenti in varie forme, ma tra le più usate nei processi di APR vi sono il carbone attivo, i nanotubi di carbonio, il *carbon black* e il carbonio mesoporoso.<sup>55</sup>
- **Supporti a base di Mg e ossidi di Mg/Al:** L'utilizzo di MgO come supporto o in aggiunta a supporti a base di Al permette di inserire dei siti basici all'interno del sistema catalitico. Il comportamento elettron – donatore di un supporto basico come MgO favorisce la formazione di H<sub>2</sub>, limitando allo stesso tempo la produzione di idrocarburi.

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Come suggerito precedentemente, la presenza di siti basici nel supporto favorisce la reazione di WGS, aumentando conseguentemente la produzione di idrogeno. Inoltre, le proprietà basiche del MgO possono essere modulate attraverso l'introduzione di altri cationi metallici (es.  $\text{Al}^{3+}$ , acido) all'interno della struttura cristallina. Un metodo semplice per ottenere supporti con un rapporto Mg:Al definito, e, dunque, con delle precise proprietà acido – base, è utilizzare idrotalciti come precursori.<sup>55</sup>

### 1.7.5 Idrotalcite come precursore di supporto catalitico

L'idrotalcite (*HT*) è un'argilla lamellare a doppio strato, che si presta molto bene ad essere utilizzata come supporto catalitico. La struttura stratificata delle idrotalciti determina un'elevata area superficiale e la possibilità di compensare diversi cationi di- e trimetallici ( $\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$ ) sulla sua superficie. È costituita da strati *brucite-like* caricati positivamente, con uno strato anionico interposto fra di essi a compensare la carica positiva, assieme alle molecole d'acqua intrappolate fra gli strati. Le idrotalciti esistono nella forma di strati cationici sia divalenti che trivalenti; il composto idrotalcitico più comune è  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (carbonato idrossilico di Al e Mg). Recentemente, le idrotalciti (chiamate anche *LDH – Layered double hydroxides*) sono state utilizzate come precursori per la sintesi di catalizzatori *hydrotalcite-like*, a seguito di calcinazione e rimozione dei gruppi ossidrilici. In generale, questo tipo di composto può essere utilizzato come catalizzatore in diversi modi: può essere usato come tale, mantenendo la sua struttura lamellare, decomposto a formare catalizzatori costituiti da ossidi misti omogenizzati oppure, nel caso di idrotalciti calcinate, reidratato a riformare la struttura stratificata, con la possibilità di inserire all'interno qualsiasi materiale anionico in grado di agire come un catalizzatore attivo. La proprietà più interessante dell'utilizzo di tali materiali come supporto è la basicità della superficie, che è in grado di promuovere l'estrazione di protoni dagli idrocarburi, anche dopo l'immobilizzazione della fase attiva metallica. L'estrazione dei protoni è il primo step per la deidrogenazione degli idrocarburi, che porta alla formazione di  $\text{H}_2$ . La basicità di tali materiali può, quindi, essere modificata per ottenere catalizzatori molto attivi.<sup>57</sup>

### Caratteristiche strutturali delle idrotalciti

Le idrotalciti presentano una struttura simile a quella della brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , in cui gli ioni  $\text{Mg}^{2+}$  sono legati agli ioni  $\text{OH}^-$  in 6 punti a formare una struttura ottaedrica. Questo ottaedro condivide gli spigoli, formando uno strato esteso di idrossidi. Questi strati sono assemblati assieme e sono legati fra loro da legami ad idrogeno. Quando un catione divalente nella brucite

viene sostituito con un catione trivalente (es.  $\text{Al}^{3+}$ ), si genera una carica positiva sullo strato, che è compensata dagli ioni intercalati e dalle molecole d'acqua presenti fra gli strati. Modificando il tipo e le proporzioni dei cationi di- e trivalenti e il tipo di anione intercalato è possibile ottenere una grande varietà di composti, dei quali la formula generale può essere espressa come segue:  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . La struttura dell'idrotalcite più diffusa è mostrata in Fig. 23.

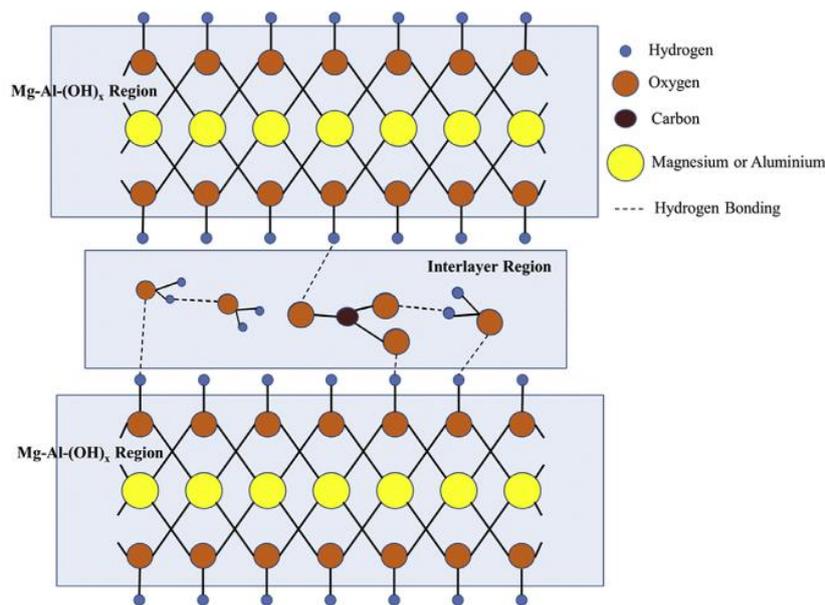


Fig. 23 – Struttura dell'idrotalcite Mg – Al più diffusa.<sup>57</sup>

In queste strutture, il  $\text{Mg}^{2+}$  è sostituito con  $\text{Al}^{3+}$  completamente o parzialmente, conferendo agli strati con struttura brucitica una carica positiva; la carica è compensata dagli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  presenti nello strato intermedio. All'interno di questo strato (*interlayer region*) vi sono anche molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ , che sono legate agli ioni  $\text{OH}^-$  e/o con gli anioni presenti nello strato. Gli anioni e le molecole d'acqua sono disposti all'interno degli strati intermedi in modo altamente disordinato; questa disposizione *random* rende difficile la previsione delle caratteristiche degli strati intermedi. Gli strati intermedi sono legati con gli strati ottaedrici ossidrilici esterni mediante una combinazione di legami ad idrogeno con le molecole d'acqua e forze elettrostatiche con gli anioni intermedi. I gruppi ossidrilici, specialmente quelli legati agli strati di brucite trivalente, possiedono un'elevata carica negativa, e interagiscono con gli anioni contenuti nello strato intermedio. Infine, ogni anione presente nello strato intermedio è legato con entrambi gli strati caricati positivamente. Dal punto di vista catalitico, oltre alle proprietà basiche, le idrotalciti possono essere sfruttate anche per le proprietà redox e per la loro elevata area superficiale; in particolare, la dispersione dei cationi negli strati idrossilati è mantenuta dopo calcinazione,

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

dunque si possono ottenere catalizzatori contenenti particelle metalliche ben stabilizzate e distribuite in modo omogeneo.<sup>57,58</sup>

### *Metodi di sintesi delle idrotalciti*

I catalizzatori sintetizzati utilizzando idrotalciti sono di diversa natura: la fase attiva metallica può essere impregnata sulla superficie della struttura, può essere distribuita all'interno della struttura stratificata attraverso sostituzione dei cationi, oppure può essere intrappolata all'interno degli strati intermedi. Inoltre, le idrotalciti presentano il cosiddetto "effetto memoria" quando vengono calcinate, ovvero sono in grado di ricostruire la struttura degli strati cationici e riformare la struttura a doppio strato. Tra i metodi di sintesi più utilizzati vi sono:

- **Metodo della co – precipitazione:** In questo metodo, una soluzione di un sale inorganico viene supersaturata in una soluzione alcalina per evaporazione o variando il pH della soluzione. La morfologia della struttura e la dimensione delle particelle dipendono dal grado di supersaturazione. Il metodo di variazione del pH è il più utilizzato: in particolare, se il pH è basso, non tutti gli ioni saranno in grado di precipitare dalla soluzione e a pH molto alti si potrebbe verificare la dissoluzione degli ioni metallici. Dunque, è bene scegliere accuratamente il pH di saturazione, che dipende principalmente dal tipo di cationi utilizzati. La co – precipitazione può avvenire sia ad alto che a basso grado di supersaturazione; tuttavia, nel caso di basso grado si ottiene un'elevata cristallinità rispetto all'alto grado. Più precisamente, in questo metodo, una soluzione acquosa di sali di metalli di- e trivalenti è aggiunta lentamente alla soluzione acquosa degli anioni che si vogliono inserire all'interno dello strato intermedio (generalmente carbonati), e una soluzione basica a pH noto è contemporaneamente aggiunta per promuovere la precipitazione, seguita dal mescolamento continuo della soluzione. Nel lavoro svolto da Fonseca et al., è stato sviluppato un catalizzatore a base di un'idrotalcite Mg – Al contenente Ni<sup>59</sup>; in particolare, soluzioni di nitrati di Ni, Mg e Al in diverse quantità sono aggiunte goccia a goccia alla soluzione acquosa di carbonato di sodio. Una soluzione acquosa di NaOH è aggiunta continuamente per mantenere il pH a 10. La soluzione viene quindi agitata per 15 – 18 h (*aging time*) e mantenuta alla temperatura di 60°C. Gli ioni Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> sono liberati dalle proprie soluzioni acquose per formare un legame con i gruppi idrossilici liberati dalla soluzione acquosa di idrossido di sodio formando dei fogli stratificati. La carica positiva dovuta al catione trivalente Al<sup>3+</sup> è bilanciata dagli anioni carbonato liberati dalla soluzione di

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

carbonato di sodio, che sono intrappolati all'interno degli strati assieme alle molecole d'acqua, producendo una struttura cristallina a doppio strato che precipita dalla soluzione. Infine, i precipitati prodotti sono filtrati, lavati con acqua deionizzata a 60°C ed essiccati. La natura dei cationi e degli anioni, il pH, la quantità dei diversi metalli, la temperatura e il tempo di *aging* hanno un ruolo fondamentale nella sintesi di catalizzatori a base di idrotalciti. Anche altri autori hanno sintetizzato precursori idrotalcitici a base di Ni/Mg/Al mediante co – precipitazione.<sup>60,61</sup>

- **Metodo dell'idrolisi dell'urea:** L'urea è una base di Bronsted debole, altamente solubile in acqua e idrolizza lentamente. La reazione di idrolisi lenta dell'urea genera cianato d'ammonio o la sua forma ionizzata come  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NCO}^-$ . L'urea può essere utilizzata come un agente precipitante nella sintesi delle LDH; ha il vantaggio, rispetto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , di essere idrolizzata lentamente e, in questo modo, determina un lento grado di supersaturazione durante la precipitazione. Inoltre, l'urea può essere lavata facilmente dal prodotto finale. La sintesi mediante idrolisi dell'urea avviene aggiungendo urea solida in una soluzione acquosa di  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  (oppure i corrispondenti carbonati); la soluzione risultante viene quindi riscaldata fra i 60 e i 100°C e mantenuta sotto costante agitazione. La decomposizione lenta dell'urea aumenta il pH e rende la soluzione alcalina: requisito fondamentale perché le idrotalciti precipitino. In questo modo possono essere prodotti anche catalizzatori contenenti Ni. La dimensione delle particelle è più piccola se la sintesi viene effettuata a temperature più alte e più grande se la sintesi viene effettuata a temperature più basse; questo fenomeno è dovuto alla minore velocità di nucleazione a basse temperature.<sup>57</sup>
- **Metodo sol – gel:** La tecnica sol – gel permette di ottenere in modo economico LDH ad elevato grado di purezza. In questo metodo, dei sali metallici precursori o dei loro composti organici vengono idrolizzati in acqua o in solventi organici a temperatura ambiente; nel caso di sali insolubili potrebbero essere necessarie temperature più elevate, oppure potrebbe essere necessario utilizzare un solvente alternativo. Per ottenere un'elevata dispersione del metallo in soluzione, possono essere aggiunti acidi o basi alla soluzione idrolizzante, in modo da facilitare il processo. Anche in questo caso, la composizione dei precursori, la temperatura e il tempo di *aging* hanno un effetto diretto sulle proprietà strutturali dell'idrotalcite; per esempio, l'area superficiale o la dimensione delle particelle possono essere aumentate diminuendo la temperatura di

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

reazione, oppure la dimensione dei pori può essere diminuita aumentando la frazione molare di acido utilizzata per l'idrolisi.<sup>57</sup>

### 1.7.6 Calcinazione

La decomposizione termica delle idrotalciti (calcinazione) porta alla formazione di una struttura omogenea di ossidi misti (LDO) con una elevata area superficiale e una dimensione dei cristalli molto piccola; questa struttura risulta utile per applicazioni catalitiche. La decomposizione è generalmente caratterizzata da due transizioni endotermiche; la prima, che avviene fra i 100 e i 300 °C, corrisponde alla perdita dell'acqua interstrato, mentre la seconda avviene a temperature più elevate e corrisponde alla perdita dei gruppi ossidrilici nella struttura brucitica (sostituiti con ossidi) e degli anioni. Queste transizioni dipendono da diversi fattori quali la natura e la quantità relativa dei cationi, il tipo di anioni, la cristallinità e l'atmosfera di riscaldamento. Per esempio, la temperatura di eliminazione degli anioni può variare dai 200 °C (bromati) ai 930 – 970 °C (solfati). Inoltre, dalle analisi dei prodotti dopo calcinazione, si nota che viene mantenuta la morfologia originale, ovvero, la decomposizione termica non influenza eccessivamente la morfologia cristallina e non causa dealluminazione degli strati brucitici. Tra le proprietà più interessanti degli ossidi misti vi sono, oltre all'elevata area superficiale, la stabilità termica anche in condizioni riducenti, le proprietà basiche e l'effetto memoria. Gli ossidi misti possono dunque essere sottoposti a condizioni riducenti (es. flusso di idrogeno ad elevata temperatura), in modo da ottenere cristalliti metallici piccoli e stabili termicamente a partire dagli ossidi riducibili presenti nella struttura di ossidi misti.<sup>62-64</sup> È ad esempio il caso del Ni: particelle metalliche di Ni possono essere estratte dalla struttura dell'ossido misto, mediante la riduzione di NiO. In questo modo si ottiene un catalizzatore di Ni metallico supportato su un ossido misto, composto dagli ossidi non riducibili. All'aumentare della temperatura di calcinazione, per esempio a 900°C, le idrotalciti subiscono una modificazione alla struttura cristallina, e la struttura cubica di ossidi misti si riarrangia, portando alla formazione di fasi segregate di MgO e spinelli. Entrambe le fasi presentano una dimensione dei cristalliti significativamente più alta di quella degli ossidi misti. Inoltre, queste modificazioni e riarrangiamenti strutturali portano ad una considerevole diminuzione dell'area superficiale.<sup>64</sup>

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

### 1.7.7 Punti di forza dei catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti in APR della cellulosa

Nel lavoro svolto da Zhang J. et al., viene utilizzato un catalizzatore a base di Ni supportato su ossidi misti (LDO) per la produzione di H<sub>2</sub> mediante APR della cellulosa.<sup>41</sup> Il catalizzatore è costituito da nanoparticelle metalliche di Ni disperse uniformemente sulla superficie di ossidi misti, ed è stato preparato mediante riduzione in situ di idrotalciti a base di Mg e Al contenenti Ni. Gli LDO costituiscono una base solida per le particelle di Ni e, allo stesso tempo, sono in grado di interagire con esse attraverso forti interazioni interfacciali; queste interazioni, assieme alla basicità del supporto, facilitano sia la reazione di deidrogenazione (rottura dei legami C – H e O – H) che la rottura dei legami C – C nei siti attivi vicinali del Ni, oltre a sopprimere il *leaching* della fase attiva. Inoltre, sono in grado di promuovere la reazione di WGS e prevenire l'agglomerazione delle particelle di Ni. In questo modo, il catalizzatore è in grado di fornire un'attività di produzione di idrogeno e una resa superiori a quelle riportate in letteratura. I catalizzatori hanno anche dimostrato una buona stabilità nella reazione di APR della cellulosa; infatti, l'attività di produzione di H<sub>2</sub> diminuisce solo del 9% dopo il quinto ciclo catalitico. In particolare, si sono ottenute un'attività di produzione di idrogeno fino a 40.8 mmol x g<sub>catal</sub><sup>-1</sup> g<sub>cellulose</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e una resa di idrogeno fino al 30.9%. I risultati dell'analisi quasi in situ XPS e CO<sub>2</sub> – TPD hanno confermato che l'aumento di resa è dovuto all'elevata quantità di siti basici, alle numerose interfacce Ni – solido e alle interazioni interfacciali. Gli stessi autori hanno svolto ulteriori lavori in merito all'utilizzo di ossidi misti come supporto per il Ni metallico in APR della cellulosa. In particolare, è stata studiata l'efficienza catalitica di catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti contenenti un elevato numero di vacanze di Ni, ottenuti a partire da precursori idrotalcitici a base di Ni – MgAl contenenti un elevato numero di vacanze di Mg (II).<sup>65</sup> Le vacanze di Mg (II) (V<sub>Mg</sub>) nei precursori idrotalcitici sono state ottenute durante la sintesi per mezzo di una rapida nucleazione in condizioni di elevata soprasaturazione. Le vacanze sono, dunque, state mantenute durante calcinazione dei precursori a ossidi misti a 800°C in atmosfera di idrogeno, inducendo la formazione di cluster di vacanze di Ni sulle particelle di Ni. La presenza di V<sub>Mg</sub> sul supporto favorisce la rottura dei legami C – H e i cluster di vacanze di Ni sulle particelle di Ni favoriscono la rottura dei legami C – C. Grazie a queste caratteristiche, si è ottenuta una resa di idrogeno pari al 70.4%. Un ulteriore studio è stato effettuato sull'effetto della dimensione delle particelle di Ni in catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti in APR della cellulosa.<sup>66</sup> Nel corso dello studio si è dimostrato che particelle di Ni di piccole dimensioni possiedono una bassa densità elettronica, dunque

accelerano significativamente la rottura dei legami C – H dopo la rottura dei legami O – H; allo stesso tempo la rottura dei legami C – C è inibita a causa della mancanza di siti  $\text{Ni}^0$  adiacenti elettron – ricchi, risultando nella formazione di *coke*. L'aumento di dimensione delle particelle di Ni, invece, favorisce la rottura dei legami C – C. Dunque, la resa in idrogeno dimostra una dipendenza “vulcanica” nei confronti della dimensione delle particelle di Ni, come mostrato in Fig. 24 La massima resa di idrogeno è stata di 32.4%, con una dimensione delle particelle di Ni pari a 8.1 nm. Inoltre, nel lavoro viene confermato ulteriormente il ruolo dei siti  $\text{Ni}^{\delta+}$  interfacciali nel facilitare la rimozione del CO mediante WGS e nel sopprimere la metanazione del CO e/o  $\text{CO}_2$ , specialmente nel caso di particelle di Ni grandi.

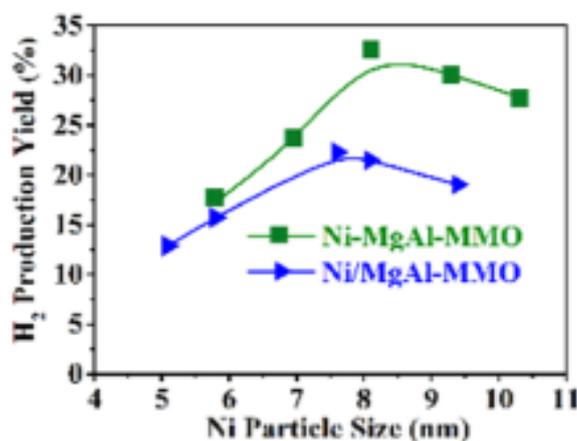


Fig. 24 Dipendenza “vulcanica” della resa di  $\text{H}_2$  dalla dimensione delle particelle di Ni. In blu il catalizzatore sintetizzato per IWJ di una soluzione di Ni su un precursore idrotalcitico MgAl; in verde il catalizzatore sintetizzato per co – precipitazione. Adattata da (65).

### 1.8 Catalizzatori zeolitici

Le zeoliti sono un'importante classe di materiali inorganici cristallini microporosi, molto utilizzati in campi di applicazione quali lo scambio ionico, l'adsorbimento di gas e in catalisi eterogenea (per esempio come catalizzatori nei processi petrolchimici). La struttura delle zeoliti è costituita da pori ordinati e distribuiti con un diametro tipicamente inferiore a 2nm. Generalmente, la struttura delle zeoliti deriva dall'unione di unità di tetraedri  $\text{TO}_4$  (T = Si, Al, P e altri elementi in grado di fornire una coordinazione tetraedrica) che condividono i loro atomi di ossigeno ai vertici in diversi modi, a formare più di 200 tipi di strutture diverse. Nonostante diverse zeoliti si possano formare in natura, la maggior parte delle zeoliti conosciute sono sintetizzate in autoclave in condizioni idrotermali/solvotermiche. Sono tra i catalizzatori solidi più importanti nell'industria chimica, per via della loro selettività di forma, della forte acidità

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

intrinseca e della elevata stabilità. In particolare, la selettività di forma rende le zeoliti di fondamentale importanza in catalisi eterogenea.<sup>67,68</sup> Questa proprietà è resa possibile dalla presenza di canali microporosi all'interno della struttura delle zeoliti, delle dimensioni nel range di molte molecole reagenti, che forniscono al materiale una selettività di forma verso un particolare reagente, prodotto o stato di transizione. La selettività di forma riguardo a reagenti o prodotti è dovuta al trasporto di massa, ed è correlata all'effetto di "setaccio molecolare". Dall'altro lato, la selettività nei confronti di uno stato di transizione si verifica quando la geometria del poro è in grado di stabilizzare uno stato di transizione rispetto a diversi possibili. Nonostante il vantaggio che la selettività di forma conferisce alle zeoliti, la loro applicazione può risultare inadeguata quando interagiscono con molecole di dimensioni maggiori di quelle dei pori; per questo motivo, sono stati fatti numerosi sforzi per aumentare l'accessibilità dei siti attivi verso molecole più grandi e ridurre in questo modo i problemi di diffusione. Tra gli approcci possibili per la risoluzione di questo problema vi è: la sintesi di zeoliti con pori di dimensioni molto grandi, la diminuzione delle dimensioni dei cristalli attraverso sintesi diretta o la delaminazione delle zeoliti. Attraverso queste metodologie è possibile diminuire la lunghezza del cammino di diffusione. Un'altra metodologia per diminuire la lunghezza del cammino di diffusione è generare dei mesopori nei cristalli di zeolite, per esempio attraverso metodi di trattamento post – sintesi chimici o a base di vapore.<sup>69</sup>

### 1.8.1 Caratteristiche strutturali e proprietà delle zeoliti

Le zeoliti sono alluminosilicati cristallini microporosi di formula generale  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$ , dove "n" rappresenta la valenza del catione M. La struttura delle zeoliti è formata da un arrangiamento 3D di tetraedri  $TO_4$ , dove T rappresenta atomi di Si e Al (o qualsiasi atomo in grado di formare una configurazione tetraedrica) collegati da ponti ad ossigeno, che generano una struttura aperta con pori e cavità accessibili alle molecole aventi un diametro cinetico abbastanza piccolo da penetrarvi. Tenendo in considerazione tutti i possibili riarrangiamenti dell'unità  $TO_4$ , possono essere generate numerose strutture di tipo zeolitico. In pratica, però, solo una piccola parte delle strutture possibili è stata sintetizzata. Tuttavia, il numero di strutture conosciute aumenta ogni anno e ad aprile 2018, la *International Zeolite Association* ha riconosciuto 235 strutture conosciute, ciascuna rappresentata da un codice a tre lettere. I pori presenti nella struttura zeolitica sono per la maggior parte di diametro inferiore a 1 nm, dunque, possono essere classificati come materiali microporosi ( $d < 2$  nm). La dimensione dei canali è direttamente collegata al numero di atomi T che compongono l'anello del poro. Le zeoliti sono

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

generalmente classificate in zeoliti a pori piccoli (anelli a 8 atomi), zeoliti a pori medi (anelli a 10 atomi), zeoliti a pori grandi (anelli a 12 atomi) e zeoliti a pori extra – larghi (anelli a più di 12 atomi). Nel caso di zeoliti aventi sistemi di pori multidimensionali, la presenza di intersezioni fra i canali ha un effetto molto positivo nel loro comportamento catalitico, poiché diminuisce significativamente la loro disattivazione per blocco dei pori quando si deposita *coke*. Le classiche zeoliti di alluminosilicati sono note per le loro proprietà acide e di scambio cationico, che derivano dalla carica negativa in eccesso della struttura associata ai tetraedri di Al, che deve essere bilanciata dalla presenza di contro – cationi esterni. I contro – cationi possono essere scambiati attraverso il contatto fra la zeolite con una soluzione di un altro catione fin quando non viene raggiunto l'equilibrio fra la zeolite e la fase liquida. Tipicamente, le zeoliti sono sintetizzate nella loro forma sodica o potassica, che può essere trasformata nella corrispondente forma protonica tramite scambio ionico con sali di ammonio, seguito da calcinazione per rimuovere l'ammoniaca. Le zeoliti acide preparate in questo modo, vengono utilizzate per un elevato numero di reazioni acido – catalizzate. L'acidità delle zeoliti deriva dalla presenza di siti acidi di Bronsted direttamente collegati agli atomi di Al in posizione tetraedrica; tuttavia, le zeoliti possono anche contenere un elevato numero di siti acidi di Lewis, formati per disidratazione dei siti acidi di Bronsted o legati a specie di Al esterne alla struttura, che possono formarsi durante la sintesi o il trattamento di calcinazione. La dimensione dei micropori delle zeoliti è dell'ordine di grandezza di piccole molecole organiche; per questo motivo esibiscono la così detta selettività di forma o effetto di “setaccio molecolare”. Una zeolite, infatti, è in grado di discriminare molecole che differiscono solamente per una piccola variazione nella loro grandezza o forma; dunque, le molecole più grandi non possono penetrare nei micropori delle zeoliti oppure diffondono molto lentamente attraverso i canali, mentre le molecole più piccole possono diffondere più velocemente.<sup>68</sup>

### *1.8.2 Modificazioni delle zeoliti*

Le zeoliti, oltre alle classiche composte da Al e Si, possono essere preparate anche in una forma contenente solo Si. Il materiale risultante praticamente non possiede proprietà acide o di scambio ionico, ma può essere utilizzato come supporto per altre fasi cataliticamente attive o nei processi di separazione e purificazione, grazie alle sue caratteristiche di elevata idrofobicità e alla proprietà di setaccio molecolare (es. Zeolite Beta). In merito all'attività di supporto, le zeoliti sono state applicate per una grande varietà di fasi attive, con lo scopo di modificare e complementare le loro proprietà; tra queste fasi attive vi sono metalli, ossidi metallici, sali

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

metallici e complessi metallici. In questo modo si possono ottenere dei materiali con proprietà multifunzionali e utilizzabili per una grande varietà di reazioni in diversi settori come nella raffinazione del petrolio, la petrolchimica, la chimica fine, la valorizzazione dei rifiuti, la rimozione di inquinanti in effluenti gassosi e liquidi, la produzione di biocombustibile ecc. Infine, la ricerca si è concentrata nel modificare le proprietà delle zeoliti direttamente legate alla loro porosità e accessibilità ai siti attivi, con lo scopo di migliorare la loro attività catalitica, soprattutto in reazioni che coinvolgono substrati ingombranti che sono controllate da limitazioni steriche e diffusionali. Per esempio, è stata sviluppata una nuova classe di zeoliti, dette “gerarchiche”, che presentano una migliore accessibilità e un’area superficiale mesoporosa.<sup>68</sup>

### 1.8.3 Zeoliti gerarchiche

Il termine “zeoliti gerarchiche” viene applicato alla classe di materiali zeolitici che presentano una distribuzione bimodale delle dimensioni dei pori; in particolare, contengono sia microporosità che una porosità secondaria (solitamente nel range dei mesopori). Questa mesoporosità può essere generata da una varietà di strategie di sintesi *top – down* o *bottom – up*. Questo tipo di materiali presenta una migliore accessibilità ai siti attivi, un trasporto di massa delle molecole più veloce e sono più resistenti alla disattivazione da deposizione di *coke*. Dunque, mostrano spesso una migliore attività catalitica rispetto alle zeoliti tradizionali, in particolare nelle reazioni che soffrono di limitazioni steriche e/o diffusionali. Inoltre, la porosità secondaria fornisce uno spazio ideale per l’incorporazione e il *grafting* di altri componenti e fasi.

### Metodologie di sintesi per la preparazione di zeoliti gerarchiche

I metodi di sintesi per la sintesi di zeoliti gerarchiche sono classificati come *bottom – up* o *top – down*, a seconda che la creazione della porosità secondaria sia indotta rispettivamente durante o dopo la cristallizzazione della zeolite. Due metodi fra i più utilizzati sono riportati di seguito:

- **Dealluminazione:** La dealluminazione è un trattamento classico per le zeoliti a basso contenuto di Si, che molto spesso provoca lo sviluppo di mesoporosità attraverso l’esposizione a vapore ad elevate temperature e un *leaching* acido; l’insieme di queste procedure rimuove parte dell’Al.
- **Desililazione:** La desililazione è basata sul trattamento delle zeoliti con una base (solitamente idrossido di sodio), che causa la creazione di mesopori per via della

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

rimozione preferenziale del Si dalla struttura zeolitica. È un metodo abbastanza versatile che è stato applicato con successo ad un grande numero di strutture zeolitiche, nonostante si possa verificare una significativa distruzione o dissoluzione della struttura.<sup>68</sup>

## 2. SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo dello studio svolto è stato quello di sintetizzare, caratterizzare e testare diversi catalizzatori a base di Ni e altri metalli per la reazione di APR della cellulosa. In particolare, ci si è focalizzati su catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti (LDO), testati come tali o modificati tramite l'aggiunta di metalli (Cu, Co, Fe, Mn) in parziale sostituzione al Ni, e su catalizzatori zeolitici commerciali microporosi, modificati mediante l'aggiunta di mesoporosità e/o impregnazione con soluzioni di Ni o Pt e testati. Per quanto riguarda i catalizzatori LDO, si è utilizzato come punto di riferimento un catalizzatore NiMgAlO<sub>x</sub> con rapporto molare di 24,0, 56,0 e 20,0 rispettivamente per Ni, Mg e Al, denominato NiMgAl, che aveva fornito buone performance catalitiche; la modificazione è avvenuta aggiungendo il metallo in proporzione 1:1 con il Ni, mantenendo invariato il rapporto molare totale della fase attiva (es. NiCuMgAlO<sub>x</sub>, Ni e Cu in rapporti molari entrambi 12,0). Infine, i catalizzatori zeolitici commerciali microporosi (Zeolite – Beta e H – ZSM – 5) sono stati impregnati con soluzioni di Ni o Pt, oppure modificati mediante l'aggiunta di mesoporosità tramite uno step di *etching* acido e successivamente impregnati con le stesse soluzioni. Inoltre, il catalizzatore NiMgAl è stato testato in diverse condizioni di reazione, quali diversi tempi di reazione, diversa atmosfera e diversa temperatura di riduzione. I catalizzatori zeolitici, invece, sono stati testati mettendo in evidenza l'effetto della diversa porosità e tipo di impregnazione sulla resa di idrogeno. I catalizzatori, inoltre, sono stati caratterizzati tramite analisi BET, XRD e TPR/TPO.

## 3. MATERIALI E METODI

### 3.1 Sintesi dei catalizzatori

#### 3.1.1 Preparazione dei supporti idrotalcitici

La sintesi dei supporti idrotalcitici è stata effettuata utilizzando la tecnica della co – precipitazione a pH costante. Per ogni catalizzatore, si sono preparate due soluzioni acquose distinte. Nella prima sono contenuti i sali dei cationi metallici (soluzione cationica), in rapporti molari tali per cui la concentrazione della soluzione sia 2,0 M (il rapporto molare tra i cationi cambia a seconda

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

del catalizzatore sintetizzato), mentre nella seconda è contenuto carbonato di sodio con concentrazione pari a 1,0 M. La soluzione di carbonato di sodio (soluzione anionica) è stata preparata in un becher, nel quale si è inserito un elettrodo per la misura del pH collegato ad un pH – metro e una termocoppia collegata alla piastra di agitazione e riscaldamento, per garantire una temperatura costante durante lo svolgimento della sintesi. Si è, dunque, regolato accuratamente il pH della soluzione anionica con una soluzione di HNO<sub>3</sub> concentrata, portandolo ad un valore di 10,5; si è accesa la piastra riscaldante e portata la temperatura della soluzione a 56°C. Una volta raggiunta la temperatura impostata, si inizia la sintesi aggiungendo goccia a goccia (indicativamente una goccia ogni 3 secondi) la soluzione cationica a quella anionica, mantenendo il sistema sotto continua agitazione e mantenendo il pH della soluzione anionica costante aggiungendo delle aliquote di soluzione acquosa di NaOH 2,0 M. Al termine dell'aggiunta di soluzione cationica, la soluzione ottenuta viene mescolata per 1 ora a 56°C (*aging*). Terminata la sintesi si recupera l'idrotalcite mediante filtrazione a vuoto seguita da lavaggi con acqua calda da proseguire fin quando il pH delle acque madri non risulta neutro. Il solido ottenuto viene essiccato in stufa a 70°C per una notte e successivamente calcinato con rampa di 10°C/min fino a 650°C e mantenimento per 12 ore. Al termine della procedura si ottengono ossidi misti con il rapporto molare tra i cationi deciso inizialmente. I precursori utilizzati nelle varie sintesi sono i seguenti:

- Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O
- Ni(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O
- Al(III)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O
- Cu(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O
- Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O
- Fe(III)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O
- Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O

Il pH utilizzato durante la sintesi di tutti i precursori è stato di 10,5.

### 3.1.2 Incipient wetness impregnation (IWI)

La tecnica IWI viene utilizzata per creare l'interazione fra la fase attiva metallica e il supporto catalitico; rispetto alle tecniche *wet*, che prevedono il contatto fra il supporto catalitico e un eccesso di soluzione di un sale del metallo attivo, nelle tecniche di *incipient wetness* il supporto viene posto a contatto ripetute volte con una quantità soluzione di sale di fase attiva tale che

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

occupi solamente il volume dei pori conosciuto o poco meno. In questo modo, si riesce ad ottenere un migliore controllo sulla dimensione delle particelle metalliche e sul loro posizionamento all'interno dei pori.<sup>70</sup> Per trovare il volume di soluzione di metallo da inserire all'interno dei pori è necessario individuare il *mud point*, ovvero il punto di saturazione dell'acqua nei pori. Per fare ciò, si pesa una piccola quantità nota di catalizzatore (nell'ordine dei centigrammi) e vi si sgocciolano lentamente piccoli volumi noti di acqua utilizzando una micropipetta; quando la polvere cambia consistenza da solida a semi – liquida significa che si è raggiunto il *mud point*, dunque, conoscendo la quantità esatta di catalizzatore e il volume esatto di acqua sgocciolato, si calcola il *mud point* come mL di soluzione sgocciolata/g di catalizzatore. Il *mud point* può variare molto a seconda del catalizzatore; dunque, è necessario misurarlo per ognuno di essi. Conoscendo il *mud point*, la concentrazione di soluzione di fase attiva voluta e i grammi di catalizzatore da impregnare, si può preparare la soluzione “impregnante”, pesando la giusta quantità di precursore di metallo e sciogliendola in acqua. Dopodiché, si posiziona la polvere da impregnare sopra un vetrino da orologio e vi si sgocciola lentamente la soluzione impregnante, mescolando con una spatola fino al completo assorbimento. Infine, si fa evaporare l'acqua mediante essiccazione in stufa a 70 °C per 2 h. Dopodiché, si può procedere con la calcinazione e successiva riduzione del catalizzatore, in modo da rendere attiva la fase metallica. Nel corso dello studio, la tecnica è stata utilizzata per impregnare con soluzioni di Ni o Pt i catalizzatori zeolitici micro o micro/meso porosi; in particolare, i catalizzatori impregnati con Ni sono stati forniti dall’“Institute of Environmental Technology, CEET, VSB-Technical University of Ostrava”, Repubblica Ceca. Per la preparazione, i materiali zeolitici (prodotti da Süd-chemie AG, Germania) sono stati impregnati con Ni, utilizzando come precursore  $\text{Ni(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . I catalizzatori impregnati con Pt, invece, sono stati preparati impregnando i materiali zeolitici (prodotti dalla stessa azienda) con una soluzione di  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt(NO}_3)_2$ .

### 3.1.3 Formatura

La procedura di formatura è utile per ottenere particelle di catalizzatore della dimensione giusta per essere utilizzate all'interno del reattore. Infatti, una particolare forma e dimensione del catalizzatore sono in grado di promuovere l'attività catalitica e di aumentare la resistenza ad abrasione e rottura delle particelle.<sup>70</sup> Nello studio svolto, il passaggio di formatura è stato effettuato, per ogni catalizzatore testato, prima della riduzione in reattore tubolare. In particolare, i catalizzatori sono stati formati in pellet di dimensioni comprese fra i 60 e gli 80

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

mesh (250 – 177  $\mu\text{m}$ ); questo passaggio, oltre ai motivi sopra citati, è stato effettuato per evitare l'intasamento del reattore tubolare durante il processo di riduzione. Operativamente, prima di tutto si è prelevata un'aliquota dell'ordine di 0,5 g del catalizzatore scelto e si è pressata in un pasticcatore a formare una pasticca. Successivamente, la pasticca è stata rotta sopra due setacci impilati dall'alto al basso con maglie di dimensioni rispettivamente 60 e 80 mesh, in modo che le particelle della dimensione desiderata venissero raccolte in mezzo. Le particelle rimaste fra i due setacci sono state raccolte in una provetta, e la polvere depositatasi sotto al setaccio da 80 mesh è stata utilizzata per formare una nuova pasticca. Il processo è stato ripetuto fino al raggiungimento dell'aliquota di catalizzatore desiderata.

### 3.1.4 Riduzione del precursore metallico

Per ottenere la fase attiva metallica nella sua forma ridotta sopra il supporto, i pellet di catalizzatore sono stati ridotti in un reattore tubolare di acciaio nel quale è stata flussata una miscela di  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  in proporzione 10:90 per la durata di 3 h e alla temperatura di 750 o 650  $^\circ\text{C}$ .

## 3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

### 3.2.1 Diffrazione a raggi X: XRD

Tutti i catalizzatori sono stati caratterizzati mediante analisi XRD (*X – Ray Diffraction*), una tecnica che consente di determinare la composizione delle fasi cristalline presenti nel catalizzatore. Nel corso dello studio, è stata utilizzata principalmente per verificare che i precursori idrotalcitici sintetizzati avessero un pattern cristallografico comparabile con quello noto per le idrotalciti, oppure, nel caso di catalizzatori zeolitici, per verificare che la procedura di impregnazione fosse andata a buon fine. Le analisi sono state effettuate su campioni di polvere di catalizzatore, in condizioni di temperatura ambiente; si è utilizzato un diffrattometro Philips X'Pert X'Celerator, utilizzando come sorgente luminosa la radiazione di Cu (nello specifico la lunghezza d'onda di emissione  $K\alpha$ , 1,5718 nm). Le acquisizioni sono state effettuate con incrementi di 0,1  $2\theta$  nell'intervallo tra 5 e 80°  $2\theta$ .

### 3.2.2 Determinazione dell'area superficiale tramite fisisorbimento di $\text{N}_2$ : analisi BET

È stata effettuata la misura dell'area superficiale di tutti i catalizzatori tramite analisi BET (Brunauer, Emmett e Teller). Per entrambe le tipologie di catalizzatori (idrotalcitici e zeolitici),

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

l'analisi è stata effettuata dopo lo step di calcinazione. L'analisi è stata effettuata utilizzando uno strumento SORPTY 1750 (Fisons Instruments), caricato con campioni di massa circa 0,1g.

### 3.2.3 TPR/TPO

Sono stati ricavati i profili di riduzione ed ossidazione in programmata di temperatura per tutti i catalizzatori dopo lo step di calcinazione. Tali profili sono stati ottenuti utilizzando uno strumento Micrometrics Autochem II Chemisorption Analyser, equipaggiato con un rivelatore TCD. Per effettuare l'analisi, prima di tutto si stabilisce una rampa di temperatura a cui sottoporre il campione. Dopodiché, si ripete la stessa rampa per tre volte operando prima una riduzione, poi un'ossidazione e di nuovo una riduzione; dunque, il gas viene mandato ad un rivelatore TCD in modo da quantificare la quantità di gas consumato dalla reazione, stabilendo in questo modo:

- La reversibilità dell'operazione di riduzione/ossidazione
- Il consumo totale di H<sub>2</sub>, quindi quantificare la fase attiva
- Un profilo di riduzione del catalizzatore rispetto a tempo e temperatura, per ricavare le condizioni ottimali di riduzione del catalizzatore

Le analisi sono state effettuate secondo la seguente procedura, su campioni di massa tipicamente di 0,1g:

- Pretrattamento: il campione viene preriscaldato in flusso di He (20 mL/min) da temperatura ambiente fino a 180 °C, mantenendo questa temperatura per 10 minuti
- Riduzione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettua la riduzione usando un flusso di 20 mL/min di Ar/H<sub>2</sub> 5% v/v. Lo strumento scalda fino a 900 °C ad una velocità di 10 °C/min mantenendo l'isoterma a 900 °C per 30 min
- Ossidazione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettua l'ossidazione utilizzando una miscela O<sub>2</sub>/He 5% v/v, sempre con un flusso di 20 mL/min. Lo strumento riscalda fino a 900 °C, mantenendo l'isoterma per 30 minuti in una rampa di temperatura speculare alla riduzione
- Ri-riduzione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettua nuovamente la riduzione utilizzando una miscela Ar/H<sub>2</sub> 5% v/v sempre con un flusso di 20 mL/min. Lo strumento riscalda fino a 900 °C, mantenendo l'isoterma per 30 minuti

## 3.3 Test catalitici e strumenti utilizzati

### 3.3.1 Configurazione del reattore utilizzato per le prove catalitiche

Tutte le prove sono state effettuate utilizzando un'autoclave Parr in acciaio con contenitore interno di vetro. Il corpo e la testa del reattore in acciaio sono congiunti con una guarnizione di teflon e mantenuti chiusi da morsetti a vite.

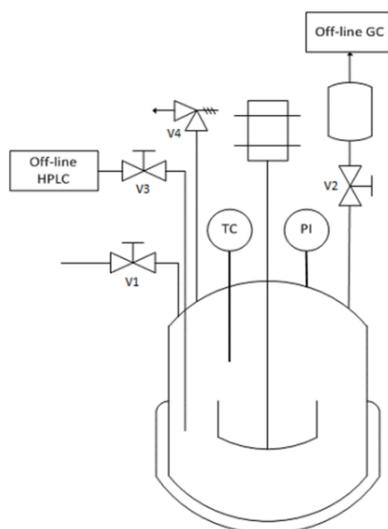


Fig. 1 – Schema della configurazione del reattore utilizzato.

Come mostrato in Fig. 1, nella testa del reattore sono presenti un manometro, una girante per l'agitazione, un disco di rottura avente la funzione di dispositivo di sicurezza in caso di aumento incontrollato della pressione (V4), due valvole a spillo, di cui una con raccordo di tipo Swagelok, un misuratore elettronico di pressione (PI), una termocoppia (TC) e un sistema di campionamento dei gas. La valvola con raccordo di tipo Swagelok (V3) è collegata ad un tubo d'acciaio pescante nella miscela di reazione, mentre l'altra valvola (V1) no. Le reazioni sono state svolte caricando l'autoclave con 0,45 g di catalizzatore, 1,50 g di polpa di cellulosa (derivante da scarti di industria cartaria) e 50 mL di acqua ultrapura (UPP). Il sistema è stato scaldato fino a 250 °C, mantenuto a quella temperatura per 3 h, nel caso di catalizzatori idrotalcitici, o 4 h, nel caso di catalizzatori zeolitici e, quindi, raffreddato velocemente con ghiaccio. Infine, sono state analizzate la fase gas tramite GC e, dopo filtrazione del catalizzatore, la fase liquida tramite HPLC.

# Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

## 3.3.2 Analisi della fase gas tramite GC

La fase gas dell'autoclave è stata analizzata, dopo campionamento, tramite gas cromatografia (GC), utilizzando un gas cromatografo GC System 7890B Agilent Technologies, avente due colonne (una mol sieve e una GC carbon plot) e due detector TCD. Per ogni campione (siringa da 0,5 mL) sono state effettuate 5 analisi: le prime due della durata di 3,00 min, utilizzate per identificare la presenza di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, la terza e la quarta da 15,00 min, per indentificare anche la presenza di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, e, infine, la quinta analisi è stata effettuata secondo il seguente metodo di termostatazione della colonna, per una durata di 44,50 min, al fine di identificare anche propano ed etano: Isoterma di 8 min a 40 °C, riscaldamento di 12 °C/min fino a 170 °C, isoterma di 4 min a 170 °C, riscaldamento di 12 °C/min fino a 250 °C, isoterma di 15 min a 250 °C.

## 3.3.3 Analisi della fase liquida tramite HPLC

I prodotti presenti in fase liquida sono stati identificati mediante analisi HPLC (*High performance liquid chromatography*), iniettando nello strumento campioni prelevati dalla miscela di reazione. I cromatogrammi ottenuti sono stati confrontati con cromatogrammi ricavati da soluzioni di vari composti che potessero essere presenti nella miscela dei prodotti, scelti tra le ipotesi derivate dalla ricerca bibliografica e dal precedente lavoro del gruppo di ricerca sull'APR del glicerolo. La colonna cromatografica scelta per la separazione dei composti è una Phenomenex Rezex ROA, 300 x 7,8 mm, con particelle di 8 µm. Questa colonna è impaccata con una fase stazionaria costituita da una resina stirene-divinilbenzene solfonata. La fase mobile utilizzata per le analisi è una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0025 mol/L preparata in acqua ultrapura. Il cromatografo HPLC utilizzato è dotato di due rilevatori, uno di tipo DAD e uno di tipo RID. Le condizioni utilizzate prevedono un flusso di 0,500 mL/min e l'esecuzione di due analisi diverse per ciascun campione, una con colonna termostatata a 30 °C nel primo caso e a 60 °C nel secondo.

### 3.3.3.1 Recupero della miscela di reazione

La miscela di reazione è stata separata dal catalizzatore mediante filtrazione a vuoto su filtro di tipo Buchner con carta da filtro. Il catalizzatore viene asciugato in forno a 70 °C e conservato per eventuali analisi, mentre la miscela di reazione viene conservata in frigorifero a 4 °C per le successive analisi HPLC dei prodotti.

## 3.3.3.2 Preparazione dei campioni liquidi

Per eliminare eventuali particelle di solidi e polveri dai campioni per l'analisi HPLC, che potrebbero danneggiare lo strumento, si filtra ogni campione con un filtro di PPE per siringa con pori di 0,45  $\mu\text{m}$  in un vial per HPLC, e si inserisce nello strumento.

## 3.3.4 Formule utilizzate per il calcolo delle rese

Le rese dei prodotti gassosi sono state calcolate come una media delle ultime quattro iniezioni effettuate al GC. La formula (1) utilizza la legge dei gas perfetti per quantificare il prodotto gassoso B che si forma dal reagente A; il termine  $mol_{in} H_2$  rappresenta la quantità di moli di idrogeno eventualmente aggiunte all'atmosfera di reazione.

$$(1) Y_B(\%) = \frac{\left( \frac{\text{Area picco B}}{\text{m retta di taratura B}} \right) \times \frac{P_{sistema} \times V_{sistema}}{0,083145 \times T(K)} - mol_{in} H_2}{mol_{cellulosa} \times 6} \times 100$$

Le rese dei prodotti liquidi sono state calcolate con la formula (2):

$$(2) Y_B(\%) = \frac{\left( \frac{\text{Area picco B}}{\text{m retta di taratura B}} \right) \times \frac{V_{finale} (L)}{1000}}{mol_{cellulosa}} \times 100 \times FS$$

Dove  $FS$  (fattore stechiometrico) è calcolato con la formula (3):

$$(3) FS = \frac{n^\circ \text{ atomi di C composto } i}{n^\circ \text{ atomi di } C_{cellulosa}}$$

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo elaborato sono stati analizzati e testati diversi catalizzatori a base di Ni, Pt e altri metalli per la reazione di APR della cellulosa; in particolare, lo studio ha riguardato catalizzatori a base di Ni, Ni – Cu, Ni – Co, Ni – Fe e Ni – Mn supportati su ossidi misti (LDO) ottenuti per calcinazione e riduzione di precursori idrotalcitici (LDH) composti da Mg, Al e dai corrispettivi metalli. Inoltre, sono stati analizzati e testati catalizzatori zeolitici commerciali (Zeolite Beta e H – ZSM – 5) come tali, modificati mediante l'introduzione di mesoporosità e/o impregnati tramite IWI di soluzioni di Ni o Pt. I catalizzatori sono stati analizzati mediante XRD e TPR, e ne è stata determinata l'area superficiale tramite analisi BET. Infine, tutti i catalizzatori sono stati testati in autoclave per la reazione di APR della cellulosa, ad una temperatura di 250 °C,

pressione di ca. 40 bar e con un tempo di reazione di 3 h per i catalizzatori LDO e di 4h per i catalizzatori zeolitici.

## 4.1 Catalizzatori a base di ossidi misti

### *Nomenclatura*

Composizione catalizzatore	Sigla
$\text{Ni}_{24}\text{Mg}_{56}\text{Al}_{20}$	NiMgAl
$\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{12}\text{Mg}_{56}\text{Al}_{20}$	NiCuMgAl
$\text{Ni}_{12}\text{Co}_{12}\text{Mg}_{56}\text{Al}_{20}$	NiCoMgAl
$\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{12}\text{Mg}_{56}\text{Al}_{20}$	NiFeMgAl
$\text{Ni}_{12}\text{Mn}_{12}\text{Mg}_{56}\text{Al}_{20}$	NiMnMgAl

Tabella 1 – Sigle dei catalizzatori LDO.

### 4.1.1 Caratterizzazione XRD

#### *Precursori idrotalcitici non calcinati*

I precursori idrotalcitici in polvere sono stati analizzati mediante XRD dopo essiccazione e prima di essere calcinati. Per tutti i catalizzatori analizzati, l'analisi XRD ha fornito il pattern caratteristico (riportato in database) dell'idrotalcite intercalata con carbonati, di formula  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . In particolare, in Fig. 1 si può notare che tutti i campioni presentano i medesimi tre riflessi a bassi valori di  $\theta$ : questi riflessi sono tipici della struttura idrotalcitica, presentano un rapporto di  $d$  pari a 6:3:2 e sono relativi agli indici di Miller 003, 006 e 009, corrispondenti rispettivamente a 1, 2 e 3 strati della struttura a strati dell'idrotalcite. Da questo risultato si può dedurre che le sintesi dei precursori siano andate a buon fine. Il leggero spostamento di alcuni riflessi dal riferimento (indicato con una linea nera) è dovuto alla diversa composizione delle idrotalciti sintetizzate. Queste, infatti, contengono Ni e altri metalli che sostituiscono, in maniera casuale, parte dei cationi divalenti ( $\text{Mg}^{2+}$ ) presenti nella struttura idrotalcitica di riferimento; la diversa dimensione di tali cationi rispetto al magnesio provoca una variazione delle dimensioni della cella cristallina, con un conseguente spostamento dei riflessi. Inoltre, le idrotalciti sintetizzate presentano un diverso rapporto fra cationi  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  rispetto al riferimento, in particolare di 4 rispetto a 3. Questo si traduce in una minore quantità di ioni  $\text{Al}^{3+}$  per le idrotalciti sintetizzate, dunque in una minore densità di carica superficiale e, infine, in una distanza fra gli strati  $d$  maggiore. Considerando la legge di Bragg ( $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ ), l'aumento di  $d$  porta ad una diminuzione di  $\theta$ , dunque ad uno spostamento dei

riflessi verso valori di bassi angoli. Infine, si può notare come non vi siano riflessi non appartenenti alla struttura idrotalcitica, indicando che il campione non presenta impurezze dovute alla presenza di fasi aggregate. Il riflesso tra i riflessi 006 e 009 del catalizzatore NiMnMgAl può essere attribuito al segnale del piatto di alluminio sul quale sono state effettuate le analisi.

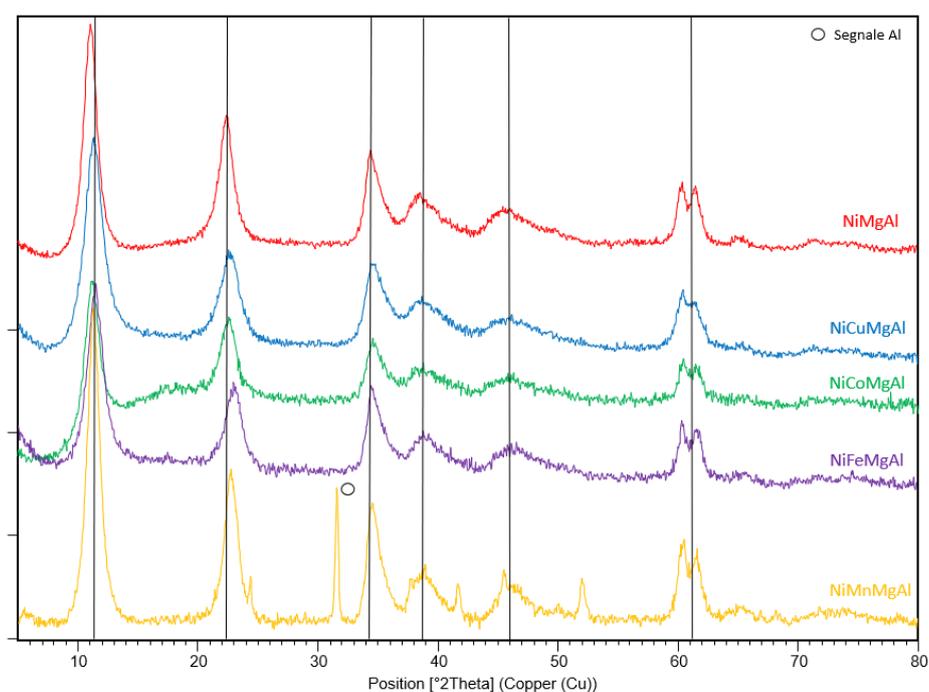


Fig. 1 – Pattern XRD dei precursori idrotalcitici.

Inoltre, si può notare che la distanza interplanare ( $d$  – spacing) fra gli strati misurata dallo strumento, assume valori intorno ai 7,8 Å per il riflesso relativo al piano 003, di ca. 3,9 Å per il piano 006 e di 2,5 Å per il piano 009. Questo risultato conferma ulteriormente che la struttura idrotalcitica è stata ottenuta con precisione per ogni precursore e che le sintesi sono andate a buon fine (Tabella 2).

Catalizzatore	$d$ – spacing [Å] (003)	$d$ – spacing [Å] (006)	$d$ – spacing [Å] (009)
NiMgAl	7,9105	3,9221	2,5866
NiCuMgAl	7,8195	3,9221	2,5772
NiCoMgAl	7,8195	3,8999	2,5772
NiFeMgAl	7,7307	3,8564	2,5960
NiMnMgAl	7,8195	3,8999	2,5866

Tabella 2 – Valori di  $d$  per i precursori idrotalcitici non calcinati.

## *Precursori idrotalcitici calcinati a 650 °C*

A seguito di calcinazione, la struttura idrotalcitica si decompone; infatti, l'esposizione dei campioni a 650 °C per 12 h causa l'ossidazione dei gruppi idrossilici legati ai cationi e dei carbonati presenti fra gli strati rispettivamente ad H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, che escono dalla struttura e causano il collasso degli strati. Questo fenomeno determina un aumento dell'area superficiale del campione. Dunque, la struttura idrotalcitica si è convertita in una struttura di ossidi misti, ovvero una struttura ossidica in cui i cationi Ni e/o altri metalli, Mg e Al sono interdispersi. In Fig. 2 si può notare come tutti i campioni analizzati abbiano la medesima struttura. Confrontando tale struttura con quelle presenti in database per gli ossidi di Ni e Mg (i quali riflessi sono rappresentati rispettivamente da una linea nera continua e tratteggiata), si può notare che i riflessi degli ossidi misti siano a valori di 2θ intermedi fra quelli del solo MgO e del solo NiO.

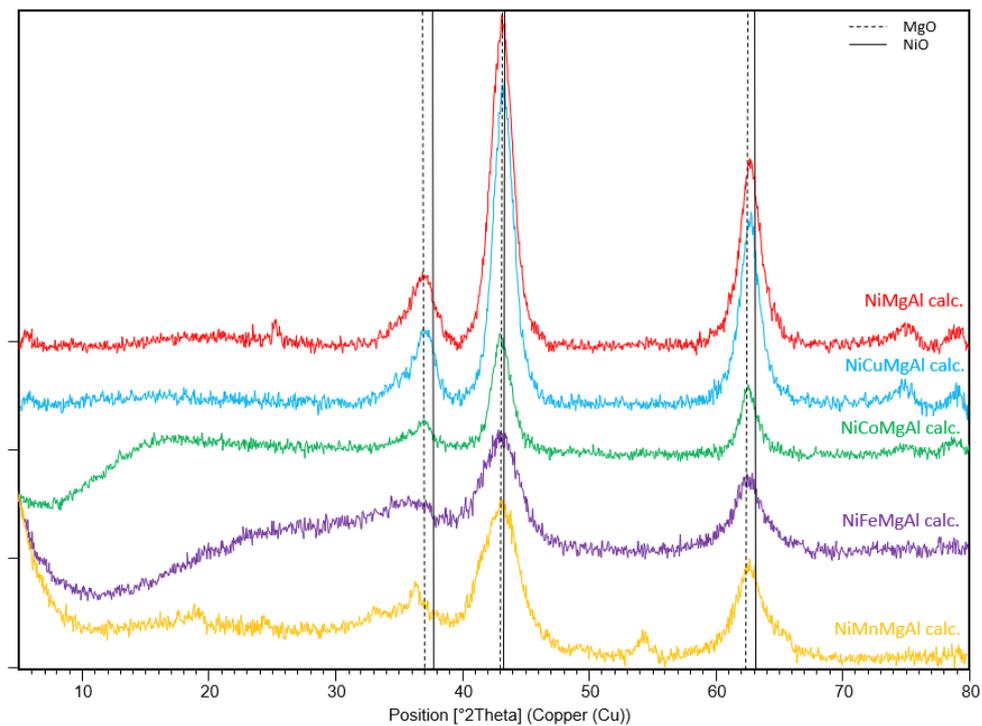


Fig. 2 – Pattern XRD dei precursori idrotalcitici dopo calcinazione.

### **4.1.2 Caratterizzazione TPR/O/R**

L'analisi TPR è stata effettuata su tutti i campioni dopo lo step di calcinazione (struttura di ossidi misti), in questo modo è stato possibile valutare le condizioni di riduzione ottimali ai quali sottoporli per ottenere i catalizzatori attivati. L'analisi è stata condotta con un flusso di H<sub>2</sub>/Ar al 5%, seguendo una rampa di temperatura crescente fino a 900 °C, scaldando con una velocità pari a 10 °C/secondo e mantenendo tale temperatura per 30 minuti (TPR 1). Si è

ottenuto, dunque, un grafico che fornisce informazioni sul consumo di idrogeno dell'ossido misto rispetto ad un tempo (minuti), al quale è associata una determinata temperatura. Successivamente, è stata effettuata un'analisi TPO sugli stessi campioni, con lo scopo di riossidare il Ni metallico a NiO. Infine, si è effettuata nuovamente la prima analisi TPR sugli stessi campioni (TPR 2). In grafico (Fig. 3) sono riportati i picchi relativi al consumo di idrogeno per ogni catalizzatore, con una linea continua per il TPR 1 e con una linea tratteggiata per il TPR 2; con una linea nera continua è riportato l'andamento della temperatura nel tempo.

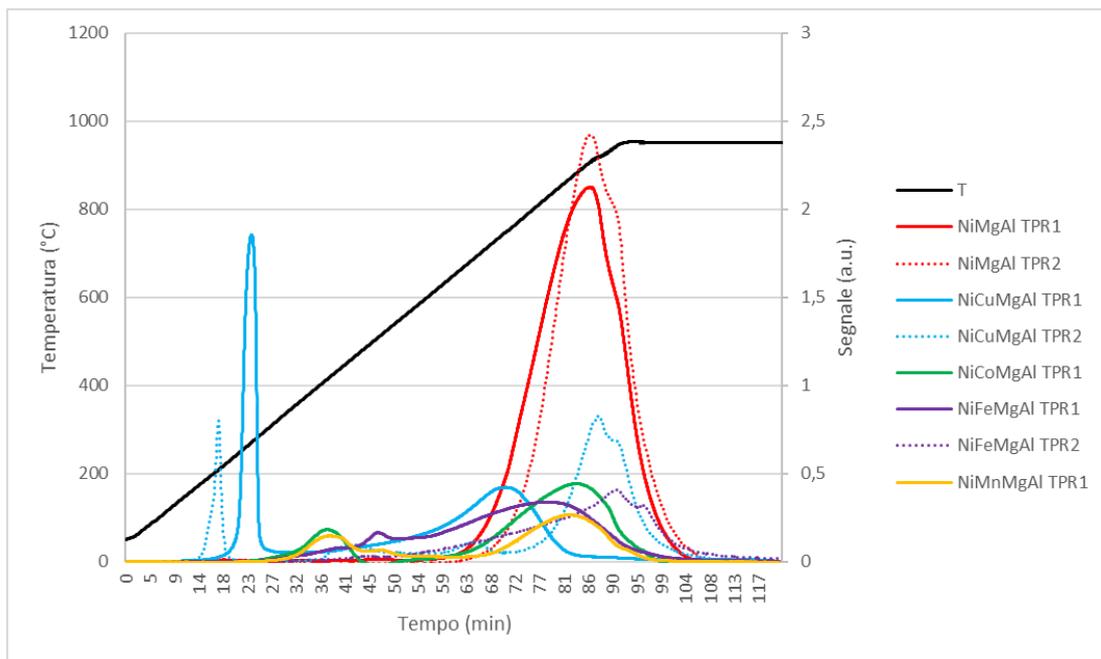


Fig. 3 – Grafico complessivo delle analisi TPR1 e TPR2 per tutti i catalizzatori.

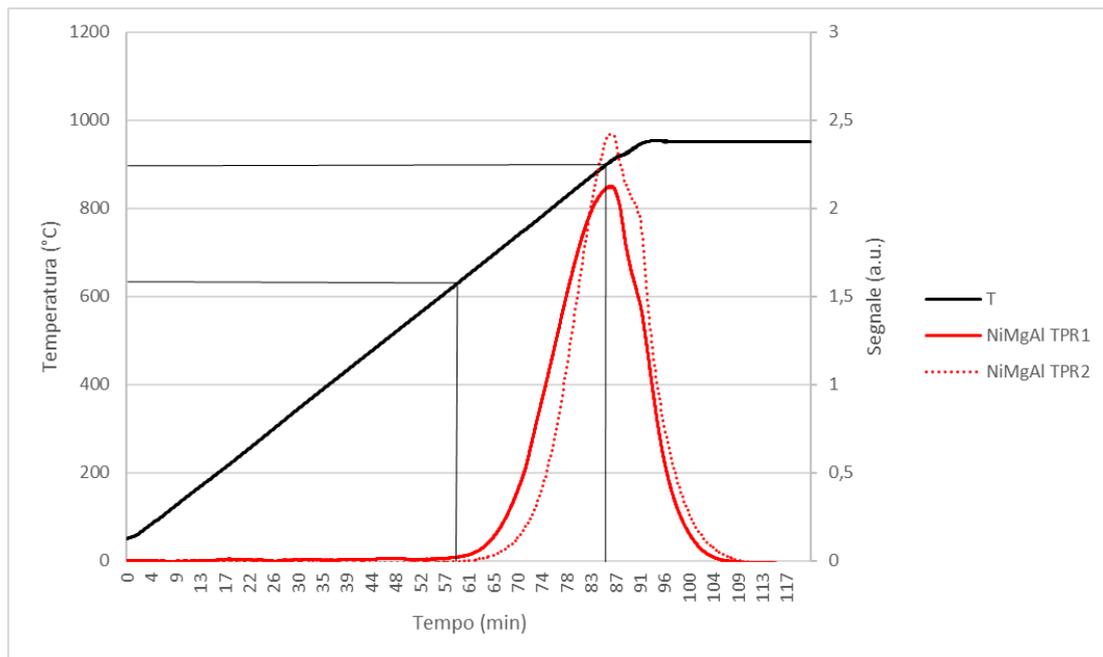


Fig. 4 – Grafico delle analisi TPR1 e TPR2 per NiMgAl.

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Come è possibile notare, il NiMgAl presenta un picco più ampio rispetto agli altri catalizzatori, con un massimo a  $\approx 900$  °C a 85 min di analisi. L'inizio del picco di riduzione, come mostrato in Fig. 4, è circa a 60 min di analisi e avviene circa a 650 °C, motivo per cui tale temperatura è stata scelta per la riduzione degli ossidi misti bimetallici, rispetto alla precedente temperatura utilizzata di 750°C (Vedere sezione 4.1.6). Come è possibile notare dalla Fig. 3, i catalizzatori modificati presentano generalmente due picchi di consumo di idrogeno: il primo, a temperature più basse, corrisponde alla riduzione dell'ossido del metallo aggiunto, mentre il secondo corrisponde alla riduzione del NiO a Ni<sup>0</sup>. È interessante notare che la riduzione del NiO comincia, generalmente, a temperature più basse rispetto al campione contenente solo Ni (NiMgAl). Questo risultato è un effetto diretto del meccanismo di *spillover* dell'idrogeno, in cui gli atomi di idrogeno attivi generati dalla dissociazione di una molecola di H<sub>2</sub> chemisorbita sulla superficie della fase metallica, migrano sulla superficie del supporto.<sup>71</sup> Nel caso studiato, è probabile che gli ossidi dei metalli, evidentemente più facilmente riducibili del NiO, dissocino la molecola di H<sub>2</sub> in due atomi di idrogeno chemisorbiti, che vengono adsorbiti sulla fase metallica; successivamente, per *spillover* gli atomi di idrogeno migrano sulla superficie del NiO, che viene ridotto a Ni<sup>0</sup>, senza necessità di dissociare nuovamente la molecola di H<sub>2</sub>. Poiché lo step di dissociazione è favorito, il processo complessivo necessita di meno energia, dunque avviene a temperature più basse. Inoltre, i picchi di riduzione del NiO risultano meno ampi rispetto a quello di NiMgAl, probabilmente a causa della minore quantità di Ni (Ni 12 vs Ni 24).

### 4.1.3 Caratterizzazione BET

L'analisi BET (fisisorbimento di N<sub>2</sub>) è stata effettuata con lo scopo di determinare le aree superficiali degli ossidi misti. L'analisi è stata effettuata dopo calcinazione dei precursori idrotalcitici a 650 °C per 12 h. Infatti, come sottolineato precedentemente, la calcinazione determina un considerevole aumento dell'area superficiale. I risultati dell'analisi sono mostrati in Tabella 3

Catalizzatore	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)
NiMgAl	96
NiCuMgAl	78
NiCoMgAl	71
NiFeMgAl	52
NiMnMgAl	109

Tabella 3 – Valori di area superficiale ottenuti per gli ossidi misti.

I risultati ottenuti mostrano che il catalizzatore con l'area superficiale più elevata è NiMnMgAl, mentre quello con area superficiale più bassa è NiFeMgAl. È interessante notare che, per tutti i catalizzatori bimetallici, eccetto nel caso di NiMnMgAl, la diminuzione della quantità di Ni ha portato ad una diminuzione dell'area superficiale.

#### 4.1.4 Effetto del tempo di reazione su NiMgAl

È stato indagato l'effetto del tempo di reazione su NiMgAl calcinato a 650 °C e ridotto a 750 °C. In particolare, i test sono stati effettuati conducendo la reazione a 1, 2, 3, 4 e 5 h. Come si può osservare dalla Fig. 5, la produzione di idrogeno diminuisce leggermente dopo 2 h, dopodiché aumenta notevolmente da 3 a 4 h, per calare nuovamente dopo 5 h. Tale risultato può essere spiegato considerando che, probabilmente, nella prima fase della reazione sono favorite le reazioni di idrolisi della cellulosa e di *C – C cleavage*, senza però una considerevole produzione di H<sub>2</sub>. A partire da 3 fino a 4 h, però, probabilmente è favorito il processo di reforming degli zuccheri liberati dall'idrolisi della cellulosa, e prevalgono le reazioni di deidrogenazione, *C – C cleavage*, reforming di molecole a corta catena (es. acido formico) e WGS, con un graduale aumento della resa di idrogeno all'aumentare del tempo di reazione, fino ad un massimo, dopo 4 h, di ≈ 30%. Dopo 5 h di reazione, infine, la resa di idrogeno diminuisce, probabilmente a causa dell'avvelenamento del catalizzatore da parte dei prodotti di decomposizione dei carboidrati (es. formazione di umine da glucosio) e della prevalenza di reazioni di idrogenazione.

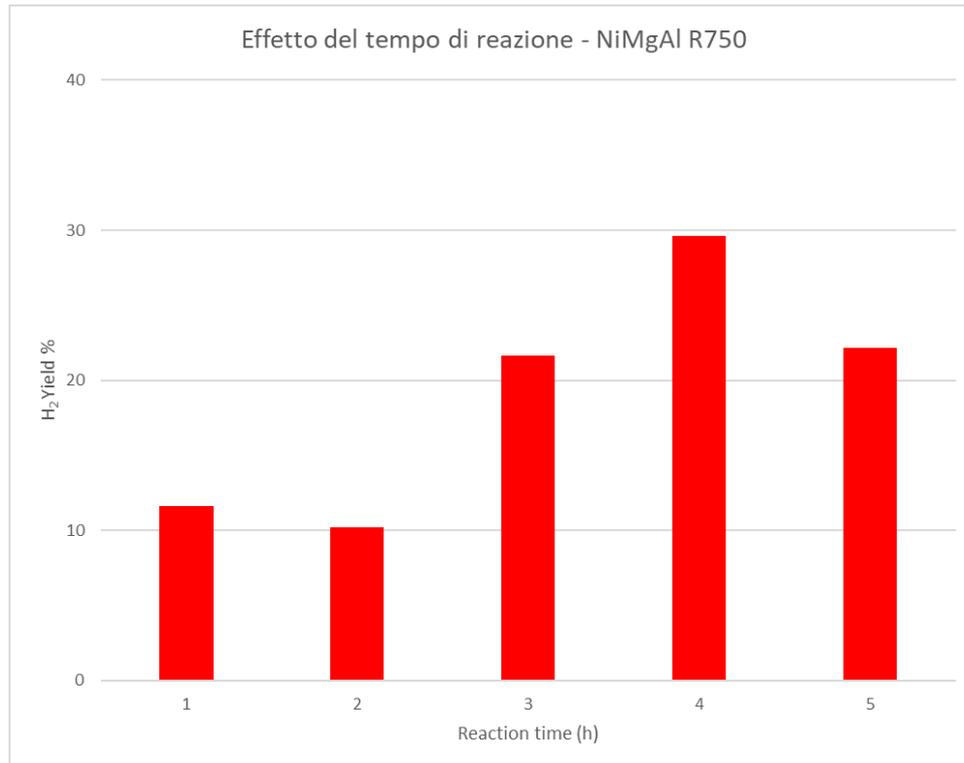


Fig. 5 – Effetto del tempo di reazione sulla resa di H<sub>2</sub>.

L'analisi dei prodotti in fase liquida ha, inoltre, fornito ulteriori risultati interessanti (Fig. 6). Innanzitutto, non sono stati rilevati glucosio o glicerolo in nessuno dei test effettuati (eccetto, in quantità trascurabili, nel test a 4 h), conferma del fatto che questi vengono rapidamente consumati nelle condizioni di reazione e, dunque, l'ipotesi che la cellulosa subisca una lenta idrolisi seguita da un rapido reforming sembra rafforzarsi. Inoltre, in tutti i test eccetto quello a 4 h, è stata rivelata la presenza di metanolo, il cui andamento sembra concorde con l'andamento della resa di idrogeno. Si può notare che nel test a 1 h è stata rilevata un'elevata concentrazione di propilen glicole (1,2 propan – diolo), derivante probabilmente dalla reazione di idrogenazione della piruvaldeide; questa osservazione suggerisce che a tempi di reazione più bassi siano favorite anche le reazioni di idrogenazione. Inoltre, in tutti i test tranne in quello a 4 h, è stata rilevata la presenza di acido lattico e acido acetico. E' interessante notare, inoltre, come nei test a 2, 3 e 5 h sia stata rilevata la presenza di acido levulinico, in quantità crescenti da 2 a 3 h fino a quasi il 5%, per poi calare nel test a 5 h; tale prodotto potrebbe derivare, come mostrato in Fig. 18 – Sezione 1.5.5, dalla reazione di decomposizione del glucosio nelle condizioni di reazione. Infine, tutti i test presentano un'elevata concentrazione di CO<sub>2</sub>, paragonabile a quella di idrogeno, derivante dalla WGS, e piccole quantità di metano, derivante dalla reazione di metanazione e acido propionico, derivante dall'idrogenazione dell'acido lattico.

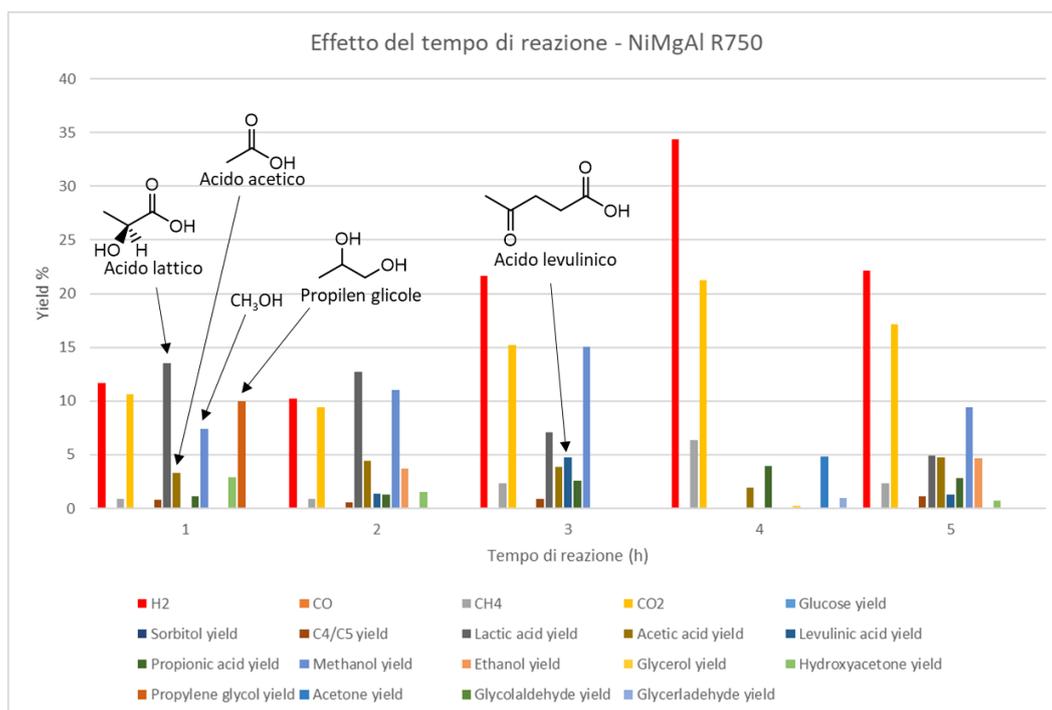


Fig. 6 – Influenza del tempo di reazione sulla composizione della fase liquida.

Considerando i risultati ottenuti dall'analisi della fase liquida e le informazioni trovate in letteratura<sup>43,72,73</sup>, si può ipotizzare che il meccanismo di reazione proceda, in modo semplificato, come mostrato di seguito. (Fig. 7)

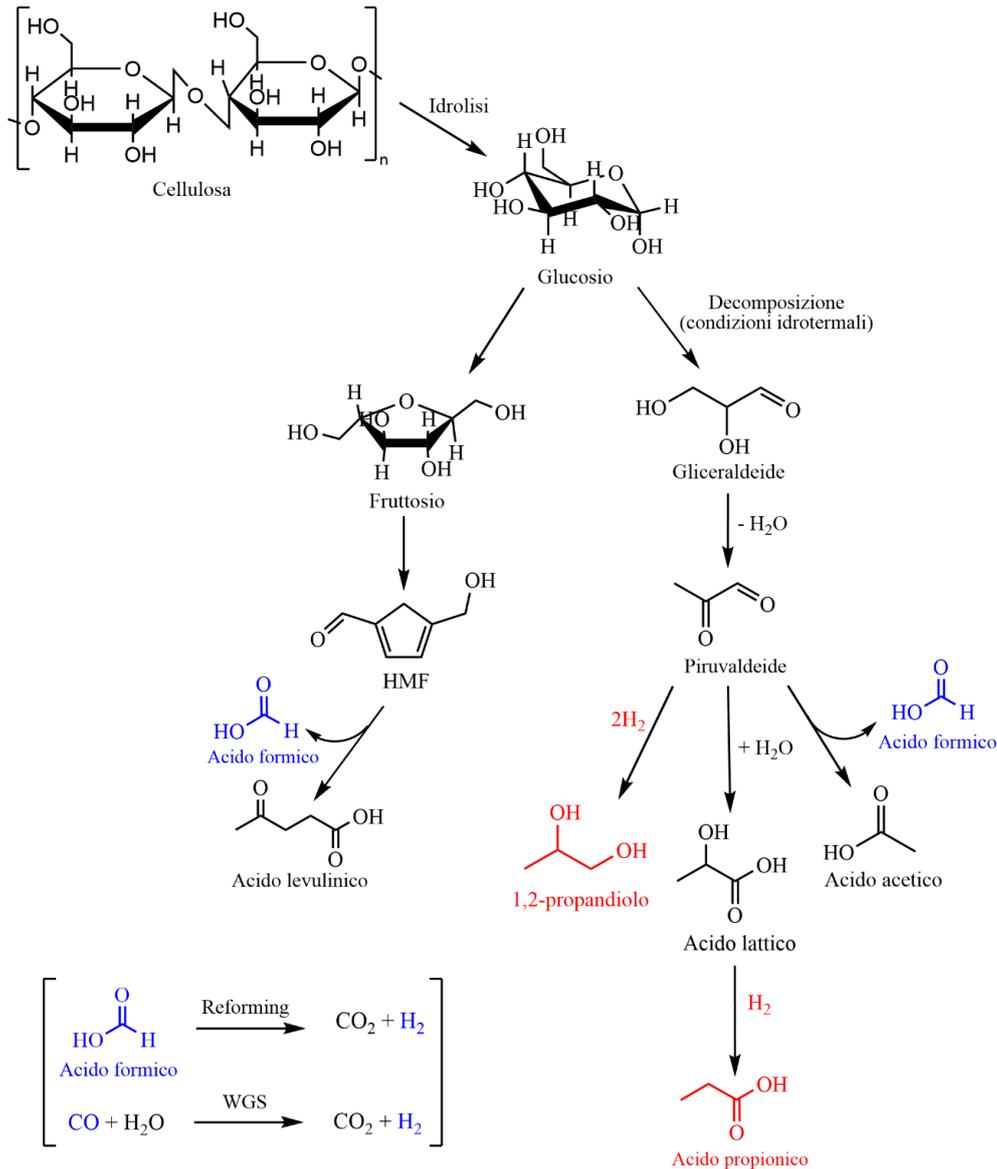


Fig. 7 – Possibile meccanismo di reazione per l'APR della cellulosa.

#### 4.1.5 Effetto dell'atmosfera di reazione su NiMgAl

È stato indagato l'effetto dell'atmosfera di reazione. I test sono stati effettuati utilizzando come catalizzatore NiMgAl calcinato a 650 °C e ridotto a 750 °C, e, prima di iniziare la reazione, l'autoclave è stata caricata con una pressione rispettivamente di 1 atm di N<sub>2</sub>, 1 atm di una miscela di N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> al 5%, 1 atm di H<sub>2</sub> puro e 2,1 atm di H<sub>2</sub> puro. In Fig. 8 è mostrato l'andamento delle rese di H<sub>2</sub>. È interessante notare che l'aggiunta di 1 atm di H<sub>2</sub> al 5% e di 1 atm di H<sub>2</sub> puro determinano un considerevole aumento della resa di idrogeno, con un valore massimo raggiunto, per l'aggiunta di 1 atm di H<sub>2</sub> puro, di ≈ 40%. L'aggiunta di una pressione più elevata di H<sub>2</sub>, pari a 2,1 atm, invece, determina una diminuzione della resa. Da questo risultato si può supporre che l'aggiunta di H<sub>2</sub> all'atmosfera di reazione aumenti il tasso di

idrolisi della cellulosa, aumentando la resa di idrogeno. La diminuzione della resa a seguito dell'aggiunta di 2,1 atm di  $H_2$  può, invece, essere spiegata considerando che, probabilmente, la presenza di un'elevata pressione di  $H_2$  favorisca le reazioni di idrogenazione, diminuendo la resa di idrogeno complessiva.

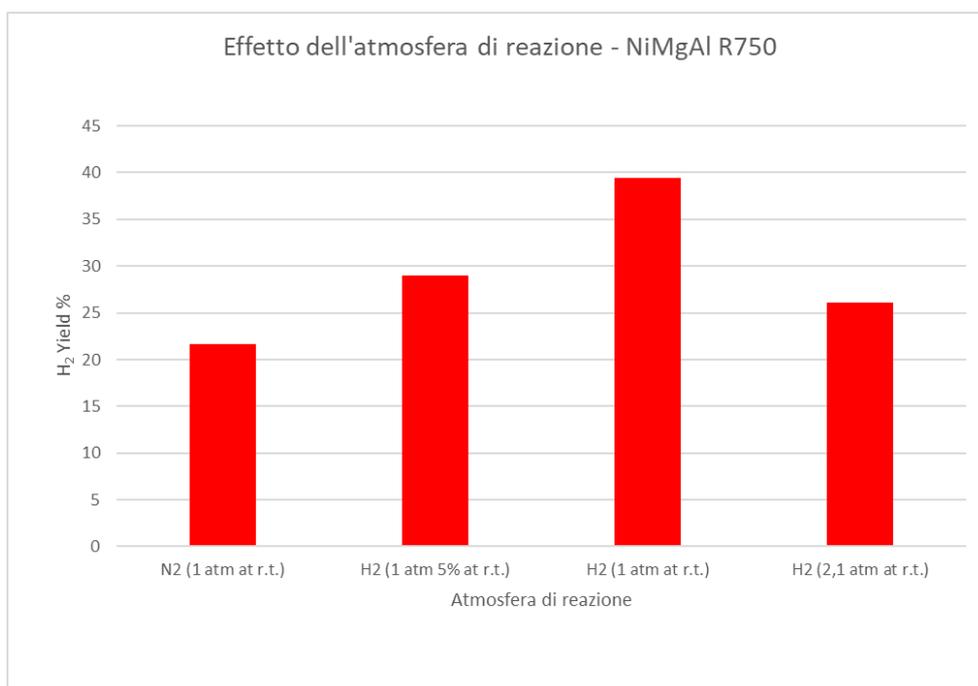


Fig. 8 – Effetto dell'atmosfera di reazione sulla resa di  $H_2$ .

L'analisi dei prodotti in fase liquida, come mostrato in Fig. 9, ha evidenziato come il cambiamento dell'atmosfera di reazione non influenzi particolarmente la distribuzione dei prodotti. È, però, interessante notare come nel caso del test effettuato con 1 atm di  $N_2$ , viene prodotta un'elevata quantità di metanolo. Infine, nel test a 2,1 atm di  $H_2$  si è evidenziata la presenza di un'elevata concentrazione di acido propionico, conferma che la presenza di un'elevata pressione di  $H_2$  favorisce le reazioni di idrogenazione.

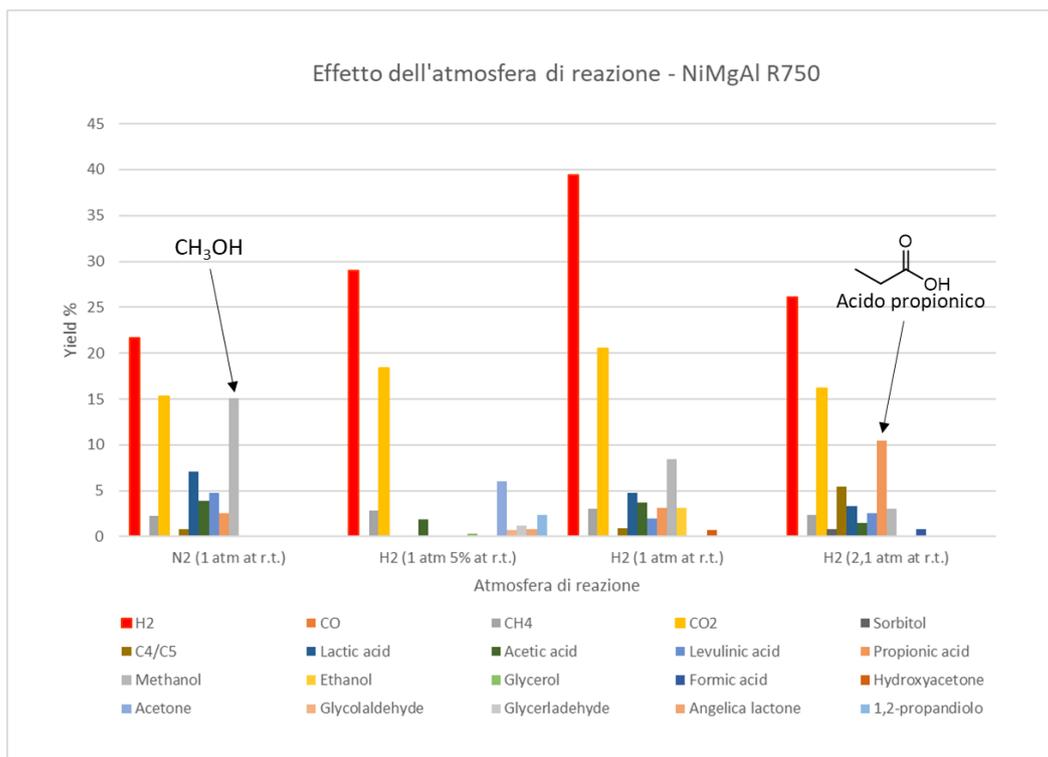


Fig. 9 – Effetto dell'atmosfera di reazione sulla composizione della fase liquida.

#### 4.1.6 Effetto della temperatura di riduzione su NiMgAl

È stato studiato l'effetto della diminuzione della temperatura di riduzione del catalizzatore NiMgAl, in merito anche all'analisi TPR riportata nella sezione 4.1.2. Come mostrato in Fig. 10, la riduzione della temperatura di riduzione da 750 a 650 °C ha portato ad un aumento della resa di H<sub>2</sub>, da circa 22% a quasi 30%. Tale risultato può essere spiegato dal fatto che la riduzione del NiO a Ni<sup>0</sup> a temperature più basse probabilmente diminuisce il fenomeno di *sintering* delle particelle di Ni metalliche, portando alla formazione di particelle di Ni più piccole e con una maggiore area superficiale. Il fenomeno di *sintering* è, infatti, una delle cause della diminuzione di attività dei catalizzatori: è il processo per il quale si formano grandi nanoparticelle di fase metallica a discapito di quelle più piccole, portando ad una diminuzione dell'area superficiale attiva.<sup>74</sup>

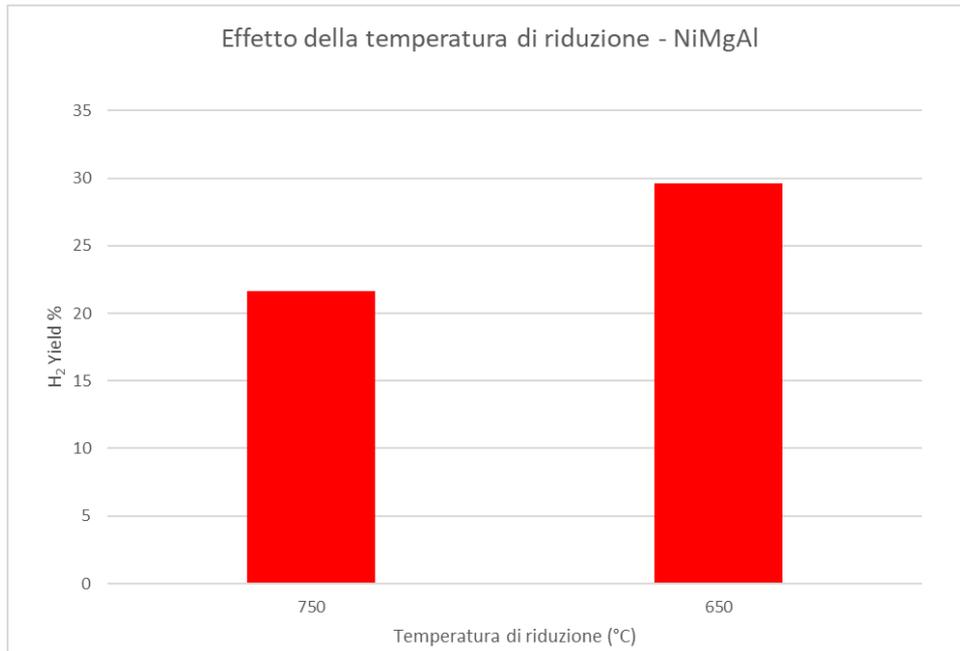


Fig. 10 – Effetto della temperatura di riduzione sulla resa di H<sub>2</sub>.

E' stata indagata anche la composizione della fase liquida dopo reazione. Dal grafico in Fig. 11, si può notare come, quando il catalizzatore viene ridotto a 750 °C, la distribuzione dei prodotti liquidi è sostanzialmente diversa; infatti, si può notare, oltre ad un generale aumento della quantità di prodotti, una produzione sostanziale di acido lattico e un'elevata produzione di metanolo (15%). D'altro canto, il catalizzatore ridotto a 650 °C presenta una minore quantità di prodotti liquidi; tale risultato può essere spiegato ipotizzando che la riduzione a temperature più basse, portando alla formazione di particelle di Ni più piccole, e, dunque, ad una più elevata area superficiale, renda il catalizzatore più selettivo verso le reazioni di *C – C cleavage* e WGS, risultando in una maggiore quantità di prodotti gassosi a discapito di quelli liquidi (Fig. 16 sezione 1.5.2).

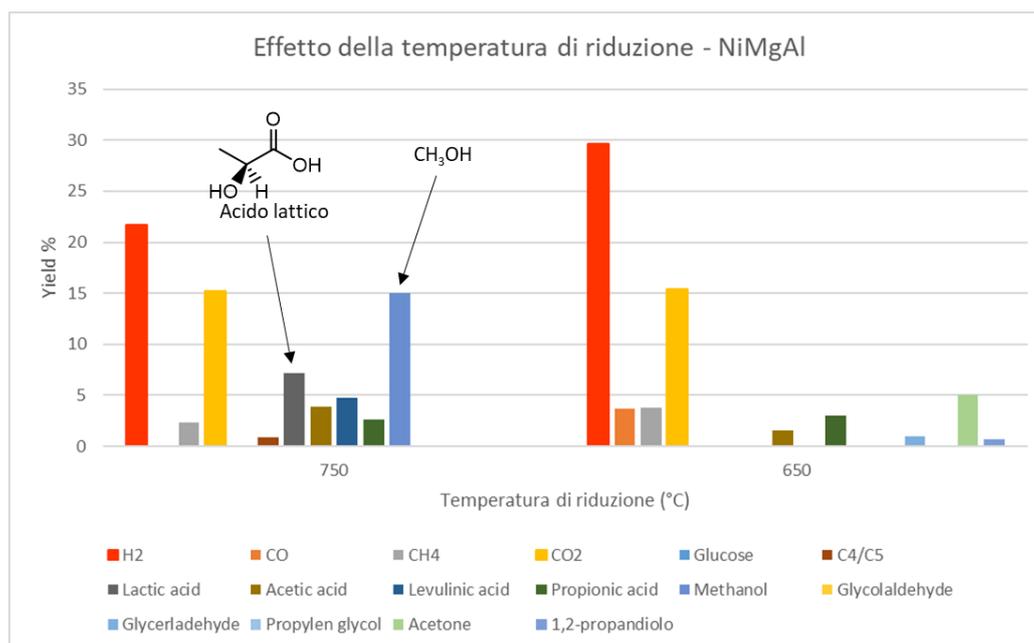


Fig. 11 – Effetto della temperatura di riduzione sulla composizione della fase liquida.

#### 4.1.7 Studio di catalizzatori bimetallici

È stato indagato l'effetto dell'aggiunta di diversi metalli in parziale sostituzione al Ni a NiMgAl. Considerato l'effetto positivo della diminuzione della temperatura di riduzione, riportato nella sezione 4.1.6, tutti i precursori idrotalcitici sono stati calcinati a 650 °C per 12 h e ridotti a 650 °C sotto flusso di H<sub>2</sub>. L'aggiunta è stata fatta in modo che la quantità di fase attiva totale rimanesse invariata, modificando, invece, il rapporto fra Ni e il metallo. Per esempio, nel caso di NiCuMgAl, durante la sintesi dell'idrotalcite sono stati aggiunti alla soluzione cationica i precursori di Ni (II) e Cu (II), in rapporto 1:1 e in modo che la quantità di fase attiva totale fosse del 24 wt.%. La scelta dei metalli è stata fatta in relazione all'effetto positivo dell'aggiunta di questi a catalizzatori a base di Ni, in termini di migliore riducibilità, selettività e dispersione della fase metallica, oltre che ad una migliore attività nella WGS, come riportato in letteratura.<sup>21,75-77</sup> Come si può osservare in Fig. 12, l'aggiunta dei metalli non ha migliorato la resa di H<sub>2</sub>, portando, invece, ad un suo abbassamento, più marcato nel caso di NiCuMgAl e NiFeMgAl. Tale risultato può essere giustificato dal fatto che la quantità totale di Ni è stata dimezzata per tutti i catalizzatori; dunque, sembra essere dimostrata l'importanza della presenza di Ni come fase attiva nelle reazioni di APR della cellulosa, probabilmente grazie alla sua proprietà di favorire le reazioni di deidrogenazione e di C – C cleavage.<sup>21</sup> Sebbene i metalli aggiunti contribuiscano a ridurre la temperatura di riduzione del NiO, dunque, la loro presenza, in sostituzione al Ni, contribuisce poco alle reazioni che portano alla formazione di H<sub>2</sub>; per questo motivo, in futuro, è auspicabile lo studio dell'aggiunta di metalli in piccole

quantità, per sfruttarne gli effetti positivi, mantenendo allo stesso tempo invariata la quantità di Ni.

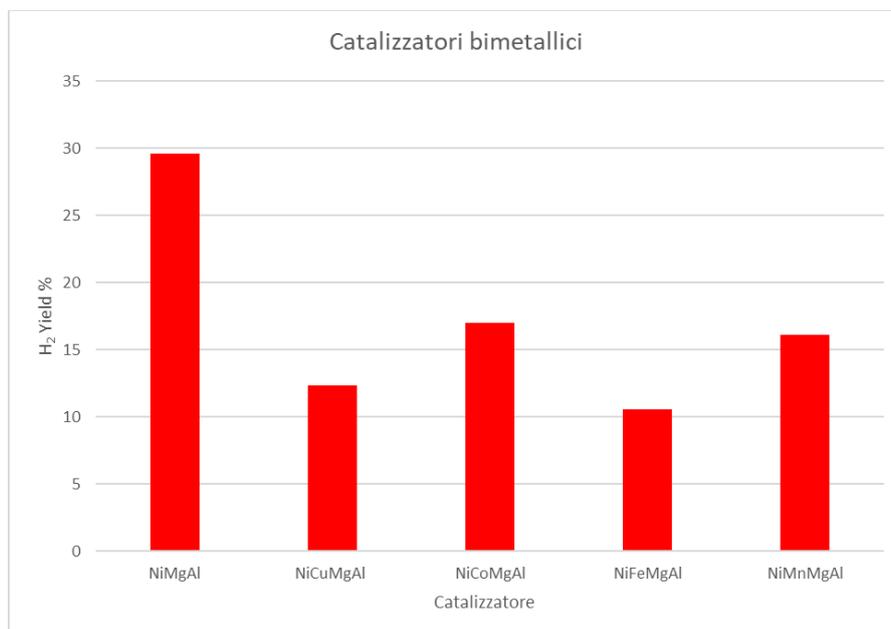


Fig. 12 – Effetto dell'aggiunta di diversi metalli sulla resa di H<sub>2</sub>.

Dall'analisi della fase liquida, come mostrato in Fig. 13, si può notare che l'aggiunta dei metalli non influenzi particolarmente la distribuzione dei prodotti rispetto all'utilizzo di NiMgAl. Si può comunque osservare che nei test effettuati con i catalizzatori modificati si è evidenziata una scarsa produzione di CO e CH<sub>4</sub>. Questo risultato può essere spiegato ipotizzando che i metalli scelti favoriscano la reazione di WGS, permettendo di ottenere idrogeno con un minore quantitativo di CO: tale risultato risulta concorde con la letteratura, infatti, catalizzatori a base di CuO risultano attivi nella reazione di WGS a basse temperature (200 – 250 °C), così come catalizzatori costituiti da spinelli di Cu – Mn (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>78</sup>; inoltre, l'aggiunta di Fe a Ni in una lega favorisce la reazione di WGS tramite un meccanismo redox.<sup>77</sup> In merito alla produzione di metano, invece, si può supporre che il minore quantitativo di Ni renda i catalizzatori meno attivi nei confronti della metanazione. Si può notare, inoltre, come in nessuno dei test si sia osservata la produzione di metanolo.

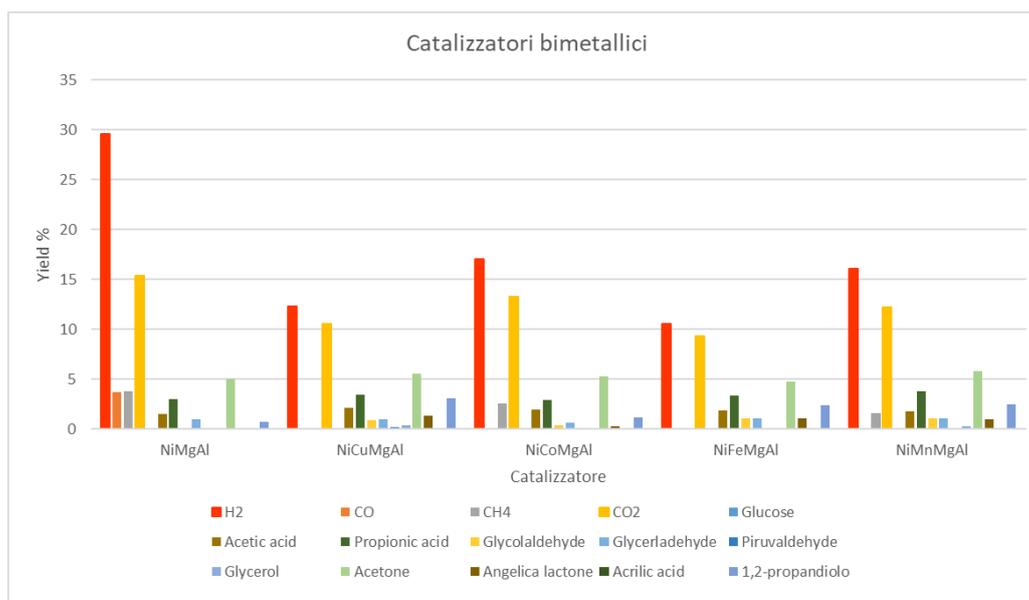


Fig. 13 – Effetto dell’aggiunta di diversi metalli sulla composizione della fase liquida.

## 4.2 Catalizzatori zeolitici commerciali

### Nomenclatura, preparazione e condizioni di reazione

Zeolite Beta	Sigla	H - ZSM - 5	Sigla
H-Beta/commerciale; micro	B-1	H-ZSM-5/commerciale; micro	Z-1
H-Beta; micro – meso	B-2	H-ZSM-5; micro – meso	Z-2
IWI Ni 10%/B-1	Ni-B-3	IWI Ni 10%/Z-1	Ni-Z-3
IWI Ni 10%/B-2	Ni-B-4	IWI Ni 10%/Z-2	Ni-Z-4
IWI Pt 3%/B-1	Pt-B-5	IWI Pt 3%/Z-1	Pt-Z-5
IWI Pt 3%/B-2	PtB-6	IWI Pt 3%/Z-2	Pt-Z-6

Tabella 4 – Sigle dei catalizzatori zeolitici.

I catalizzatori zeolitici commerciali sono stati scelti con lo scopo di studiare l’effetto dell’aggiunta di mesoporosità e/o dell’impregnazione con soluzioni di Ni o Pt per la reazione di APR della cellulosa. La preparazione dei catalizzatori e la conduzione delle reazioni sono state svolte in maniera leggermente differente rispetto alle idrotalciti. In particolare, B-2 e Z-2 sono stati preparati attraverso un trattamento di *etching* acido, per introdurre mesoporosità nei canali zeolitici, Ni-B-3, Ni-B-4, Ni-Z-3 e Ni-Z-4 sono stati preparati per IWI di una soluzione al 10% di Ni, calcinazione a 350 °C e riduzione a 500 °C sotto flusso di idrogeno, e Pt-B-5, Pt-B-6, Pt-Z-5 e Pt-Z-6 per IWI di una soluzione al 3% di Pt, calcinazione a 350 °C e riduzione a

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

350 °C sotto flusso di idrogeno. Infine, le reazioni sono state condotte in autoclave, ad una temperatura di 250 °C e pressione autogena, per un tempo di reazione pari a 4 h.

### 4.2.1 Differenze fra zeoliti commerciali

Le zeoliti utilizzate nel corso dello studio derivano da due importati tipi di zeoliti utilizzate commercialmente: Zeolite Beta e H – ZSM – 5. Zeolite Beta presenta una struttura microporosa con grandi micropori di dimensioni 0,55 x 0,55 nm e 0,76 x 0,64 nm, con anelli tridimensionali a 12 atomi e polimorfi che crescono in modo randomico e risultano in canali di forme diverse. Tale composto è di estrema importanza in catalisi, per via delle sue promettenti applicazioni in vari processi industriali, come l'*hydrocracking* di gasolio sotto vuoto e l'isomerizzazione, alchilazione o acilazione del glucosio. Inoltre, può essere sintetizzata in un grande *range* di rapporti Si/Al.<sup>79</sup> Zeolite Beta (BEA) impregnata con Ni è stata utilizzata, nello studio svolto da Yan P. et al.<sup>80</sup>, per l'idropirolisi catalitica di foglie di eucalipto, con lo scopo di convertire la biomassa lignocellulosica in BTX e *biofuels*. Ni/BEA ha mostrato un'elevata selettività nei confronti dei cicloalcani, poiché, data l'elevata concentrazione di siti di Ni e acidi, ha favorito l'idrogenazione e l'apertura degli anelli degli idrocarburi poliaromatici, assieme alla idrodeossigenazione dei fenoli. Inoltre, nello studio svolto da Rossetti I. et al.<sup>81</sup>, è stata indagata l'attività di catalizzatori a base di Ni supportato su zeoliti BEA, con diverso rapporto Si/Al e diversa quantità di Ni (0,6 – 4 wt.%) nella reazione di produzione di *syngas* via *steam reforming* di bioetanolo. Lo studio ha mostrato che l'aumento della concentrazione di Ni ha un effetto positivo sull'attività catalitica nello steam reforming del metano e nella WGS, con un aumento nella produzione di H<sub>2</sub>. D'altro canto, a basse quantità di Ni, si è mostrata un'elevata quantità di sottoprodotti non reformati. Inoltre, il catalizzatore ha mostrato un'elevata dispersione della fase metallica, grazie all'elevata area superficiale di BEA e al confinamento delle particelle di Ni all'interno della struttura zeolitica; questa caratteristica aumenta anche la stabilità nei confronti del *sintering*. ZSM – 5, invece, presenta una struttura microporosa con pori di dimensioni 0,54 x 0,56 nm, e due canali tridimensionali intersecati, costituiti da anelli a 10 atomi.<sup>82,83</sup> Tale catalizzatore è uno dei più utilizzati nel campo del *cracking* catalitico degli idrocarburi, grazie alla sua acidità, alla struttura dei pori e all'elevata stabilità termica e in condizioni idrotermali; è largamente utilizzato anche nel campo dell'adsorbimento – separazione di gas.<sup>84,85</sup> Nel lavoro svolto da Yung M. et al., sono stati utilizzati catalizzatori a base di Ni/ZSM – 5 nella reazione di pirolisi catalitica di biomasse per la produzione di *bio – oil*, con particolare focus sul contenuto di Ni e sul suo pretrattamento.<sup>86</sup> Il risultato è stato che

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

l'aggiunta di Ni ha aumentato la formazione di idrocarburi aromatici e diminuito quella di composti ossigenati indesiderati rispetto all'utilizzo del solo ZSM – 5. Tale miglioramento in termini di attività è stato attribuito alla capacità del Ni di prevenire la disattivazione del catalizzatore dovuta alla deposizione di *coke* e al *capping* dei micropori zeolitici. Li W. et al., invece, hanno studiato la reazione di idrodeossigenazione del guaiacolo utilizzando un catalizzatore a base di Ni supportato su una ZSM – 5 gerarchica.<sup>87</sup> Il risultato è stato che l'aggiunta di mesoporosità e la presenza di siti acidi forti migliora notevolmente l'attività catalitica nella reazione di idrodeossigenazione.

### 4.2.2 Caratterizzazione XRD

I catalizzatori zeolitici sono stati caratterizzati mediante XRD; eccetto nel caso di B-1, B-2, Z-1 e Z-2, che non l'hanno richiesto, l'analisi è stata eseguita dopo lo step di calcinazione a 350 °C.

#### Zeoliti Beta

Dagli spettri XRD ottenuti è stato valutato che, per ogni catalizzatore analizzato, i primi due grandi picchi presenti a valori di bassi angoli corrispondevano a quelli della struttura, riportata in database, della Zeolite Beta, di formula  $O_{128}Si_{64}$ . L'aggiunta di mesoporosità (catalizzatore B-2) sembra non modificare il pattern cristallografico. Per i catalizzatori Ni-B-3 e Ni-B-4, i tre picchi a valori di  $2\theta$  più elevati, invece, possono essere chiaramente associati alla struttura del NiO, sempre riportata in database e riportata in grafico con una linea nera; tale risultato dimostra che la procedura di impregnazione è andata a buon fine, e che il Ni è effettivamente presente come NiO sulla superficie del catalizzatore, prima che questo venga ridotto (Fig. 14). Per quanto riguarda i catalizzatori impregnati con Pt, Pt-B-5 e Pt-B-6, dall'analisi dei riflessi, mostrati in Fig. 15, non è stata rilevata la presenza di Pt sotto forma di ossido, probabilmente a causa della bassa quantità in cui è stato introdotto nel catalizzatore (soluzione al 3 wt.%); la sua presenza sulla superficie del catalizzatore è comunque molto probabile, date le maggiori rese di  $H_2$  ottenute nel caso di Pt-B-5 e Pt-B-6 rispetto ai corrispettivi catalizzatori non impregnati (Fig. 20). Per tutti i catalizzatori impregnati, l'introduzione di mesoporosità (Ni-B-4, Pt-B-6) sembra non apportare modifiche al pattern cristallografico.

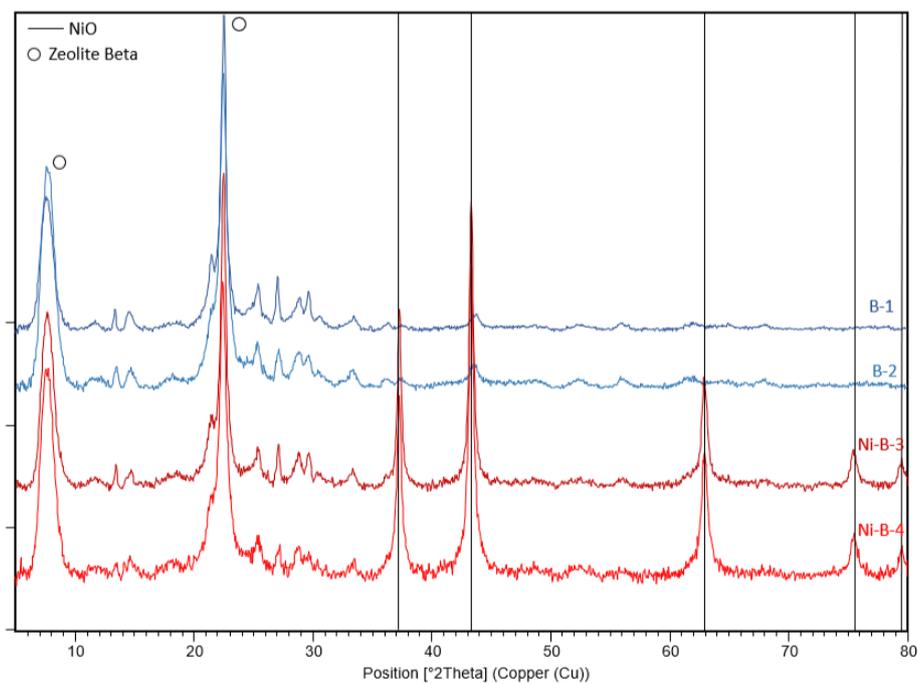


Fig. 14 – Pattern XRD dei catalizzatori zeolitici derivanti da Zeolite Beta impregnati con Ni.

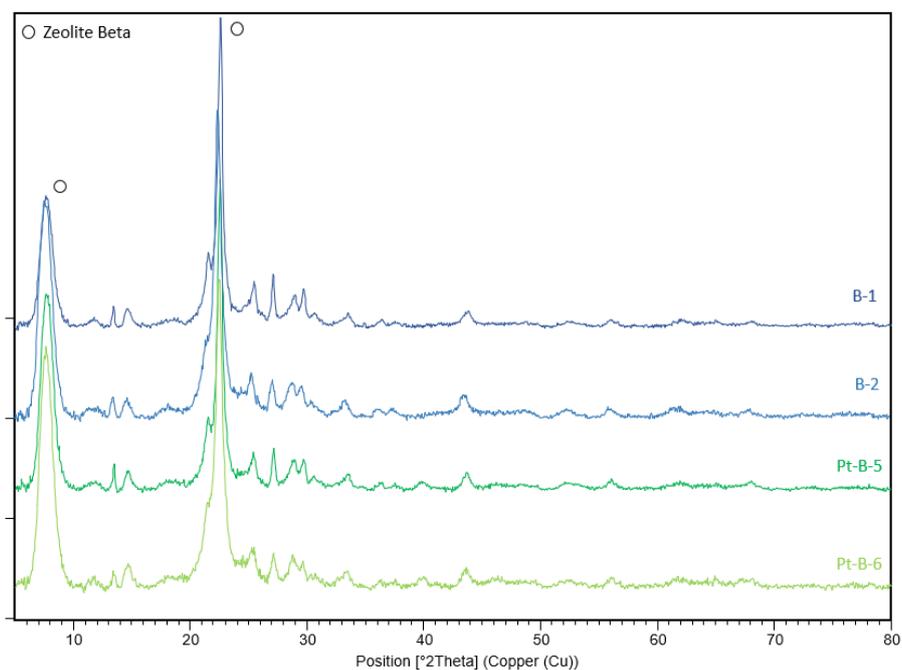


Fig. 15 – Pattern XRD dei catalizzatori zeolitici derivanti da Zeolite Beta impregnati con Pt.

### Zeoliti H – ZSM – 5

Dagli spettri XRD ottenuti è stato valutato che, per ogni catalizzatore analizzato, i picchi a valori di  $2\theta$  inferiori a ca.  $36^\circ$ , possono essere attribuiti alla struttura della Zeolite ZSM – 5, riportata in database, di formula  $C_{12}H_{28}Al_{0.96}NO_{48}Si_{23.04}$ . Nuovamente, l'aggiunta di

mesoporosità (Z-2) sembra non apportare modifiche al pattern cristallografico. Per i catalizzatori Ni-Z-3 e Ni-Z-4, è chiaramente visibile il pattern, riportato in database, associato al NiO, riportato in grafico con una linea nera; tale risultato indica che il Ni è effettivamente presente come ossido depositato sulla superficie della zeolite e che, dunque, la procedura di impregnazione è andata a buon fine (Fig. 16). Per quanto riguarda i catalizzatori impregnati con Pt, Pt-Z-5 e Pt-Z-6, dagli spettri XRD, mostrati in Fig. 17, non è stato possibile individuare i riflessi associati al Pt sotto forma di ossido; nuovamente, tale risultato è attribuibile alla bassa concentrazione con la quale il Pt è stato introdotto nel catalizzatore. La presenza del Pt, nuovamente, è molto probabile date le rese di H<sub>2</sub> ottenute con i catalizzatori Pt-Z-5 e Pt-Z-6, più elevate rispetto ai corrispettivi catalizzatori non impregnati (Fig. 20). Nuovamente, per tutti i catalizzatori impregnati, l'aggiunta di mesoporosità (Ni-Z-4 e Pt-Z-6), sembra non modificare il pattern cristallografico.

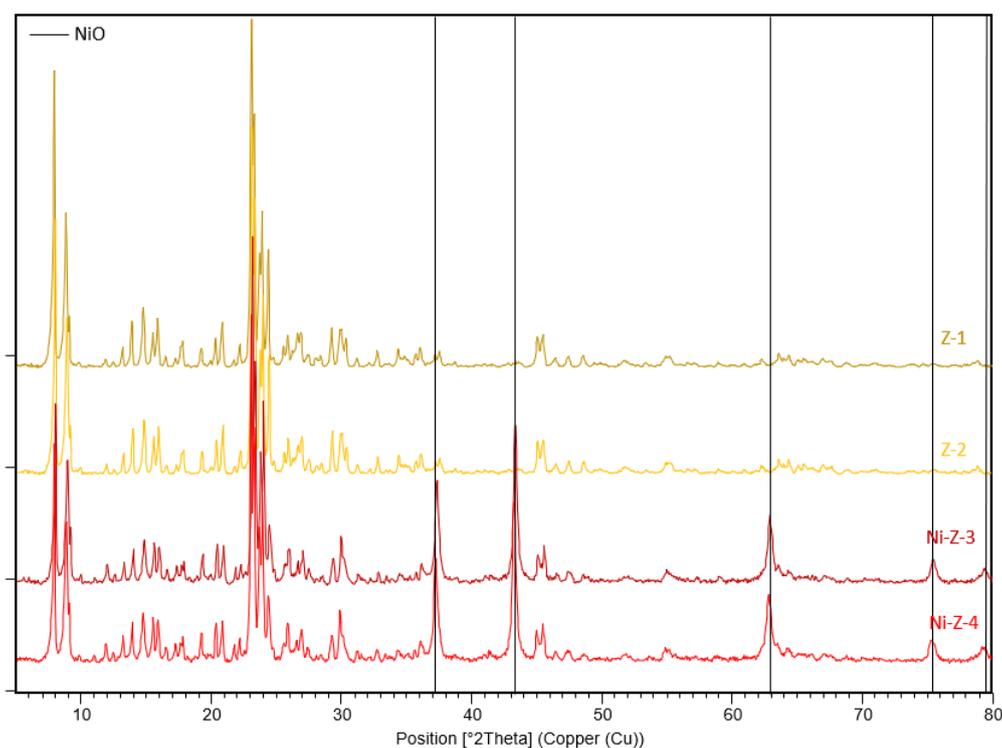


Fig. 16 – Pattern XRD dei catalizzatori zeolitici derivanti da H-ZSM-5 impregnati con Ni.

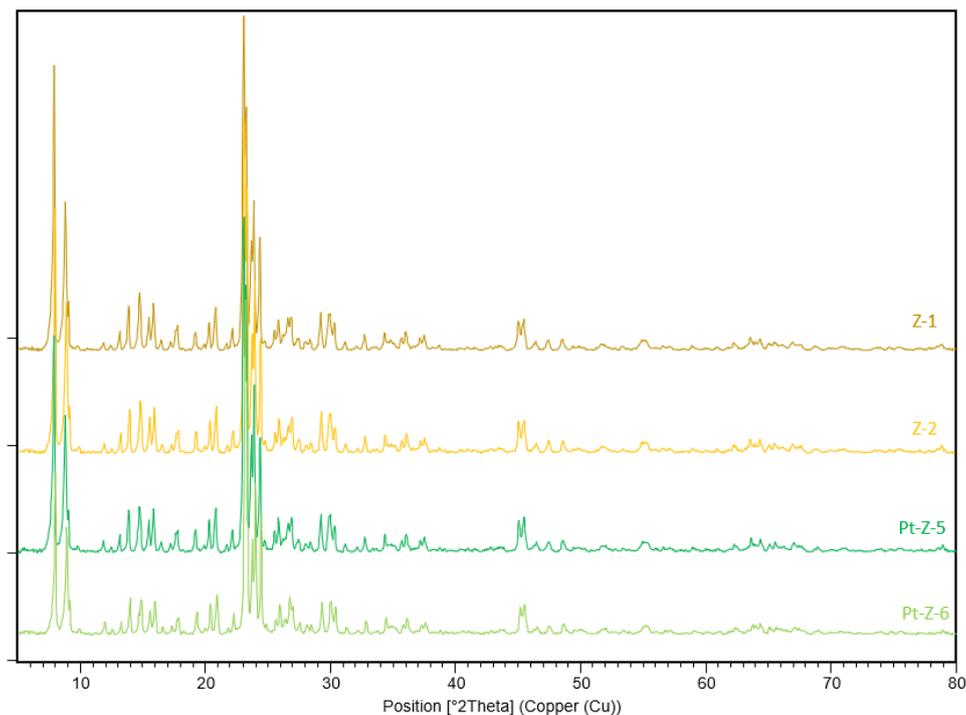


Fig. 17 – Pattern XRD dei catalizzatori zeolitici derivanti da H-ZSM-5 impregnati con Pt.

#### 4.2.3 Test catalitici

##### *IWI Ni 10%*

Per tutti i catalizzatori zeolitici impregnati con Ni, come mostrato in Fig. 18, non si sono ottenute alte rese di idrogeno; infatti, il massimo valore ottenuto è pari al 3,3 % per il catalizzatore Ni-Z-3. Inoltre, non è stata rivelata una chiara correlazione fra l'aggiunta di mesoporosità e la resa di idrogeno, infatti, da Ni-Z-3 (microporoso) a Ni-Z-4 (micro/mesoporoso) la resa di idrogeno è leggermente diminuita, mentre da Ni-B-3 (microporoso) a Ni-B-4 (micro/mesoporoso), la resa è leggermente aumentata.

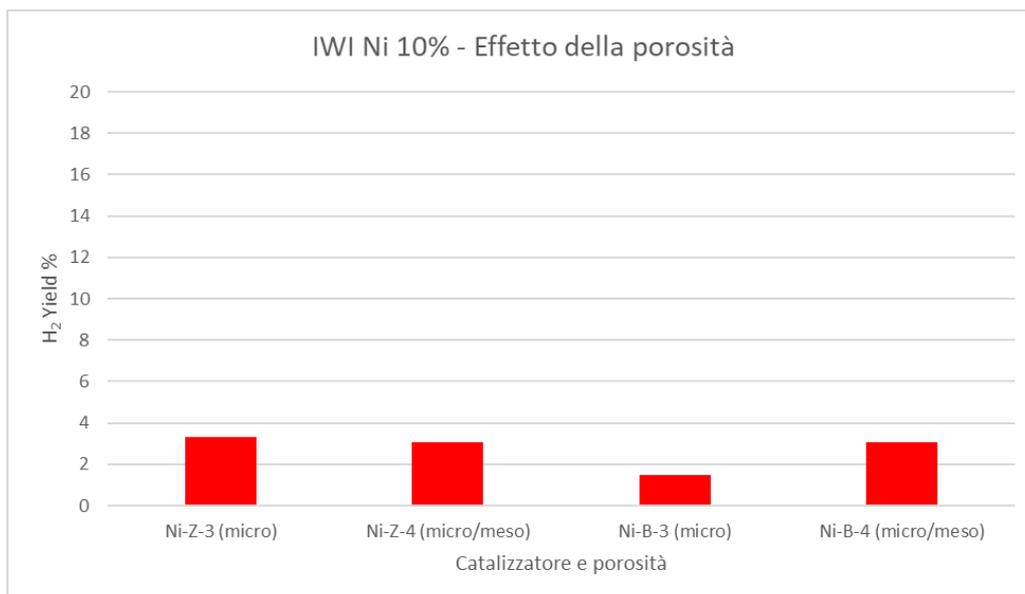


Fig. 18 Effetto della differente porosità sulla resa di H<sub>2</sub>.

L'analisi della fase liquida, come mostrato in Fig. 19, ha mostrato la presenza di diversi prodotti in piccole quantità, simili a quelli individuati nelle reazioni svolte con i catalizzatori LDO. Per esempio piruvaldeide, presente nei test effettuati con Ni-Z-3 e Ni-Z-4, 1,2 – propandiolo, presente nei test effettuati con Ni-Z-3, Ni-Z-4 e Ni-B-3, tipico delle reazioni di idrogenazione e acido acetico, presente nei test effettuati con Ni-Z-3 e Ni-B-3. Nel caso dei test effettuati con Ni-B-3 e Ni-B-4, si è ottenuta una discreta quantità di acido lattico; in particolare, nel caso di Ni-B-4, la resa di tale composto ha raggiunto un valore quasi del 5%. Inoltre, è interessante evidenziare come, per quasi tutti i catalizzatori testati, la quantità di CO<sub>2</sub> formata sia superiore a quella di idrogeno. Tale risultato può essere spiegato considerando che le zeoliti, essendo un supporto acido, non sono in grado di favorire efficacemente le reazioni di *C – C* e *C – H cleavage* e la WGS nella reazione di APR della cellulosa. Dalla letteratura, infatti, è noto che la reazione di APR è favorita da catalizzatori con un'elevata quantità di siti basici.<sup>41,52</sup> Tale aspetto potrebbe rendere i catalizzatori zeolitici non adatti alla reazione di APR, e dimostra l'importanza dell'introdurre nel supporto delle funzionalità basiche, come nel caso dei campioni contenenti Mg derivanti da LDH.

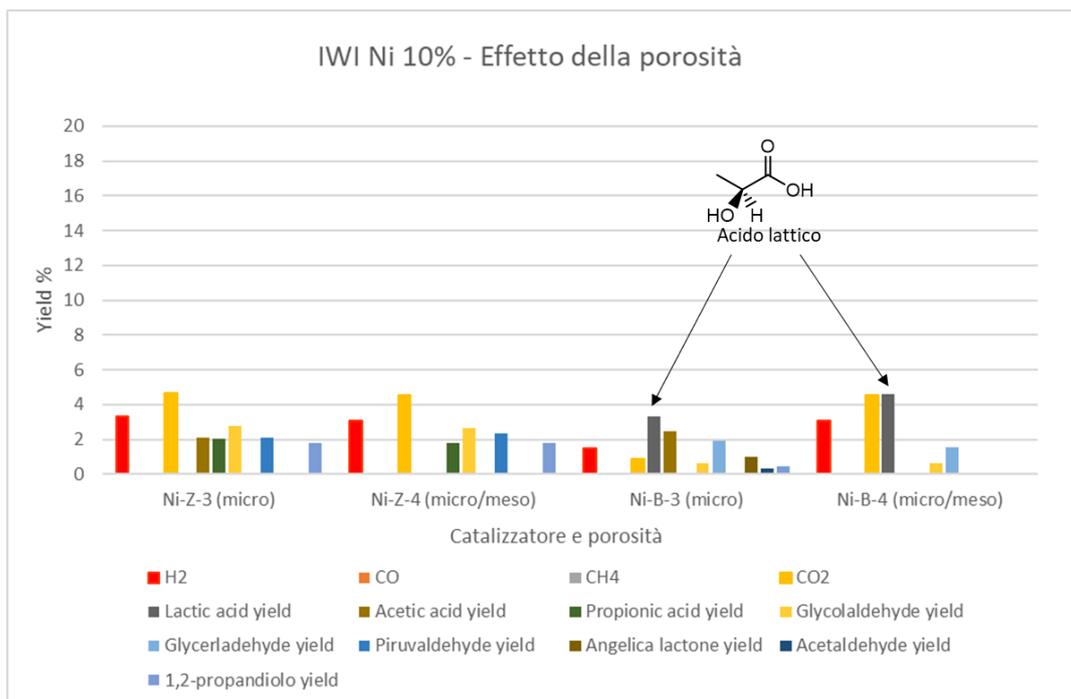


Fig. 19 – Effetto della differente porosità sulla composizione della fase liquida.

### IWI Pt 3%

I catalizzatori impregnati con Pt hanno fornito, in generale, rese di idrogeno più elevate rispetto a quelli impregnati con Ni, con un valore massimo pari a  $\approx 12\%$  nel caso di Pt-B-6 (Fig. 20). Questo risultato può essere giustificato dal fatto che il Pt risulta, in generale, più attivo del Ni nelle reazioni di APR.<sup>30</sup> Inoltre, nel caso di Pt-B-6, sembra che l'aggiunta di mesoporosità migliori le prestazioni del catalizzatore, aumentando la resa da quasi 9 (Pt-B-5, microporoso) a  $\approx 12\%$ . Inoltre, la mesoporosità del catalizzatore può aver favorito l'interazione fra quest'ultimo e la cellulosa o degli oligomeri derivati dalla sua idrolisi, favorendo la successiva idrolisi tramite le funzionalità acide della zeolite e, quindi, il successivo *C – C cleavage* e reforming. Tuttavia, è difficile, a questo punto della ricerca, stabilire una chiara correlazione fra le diverse porosità e l'attività catalitica dei catalizzatori.

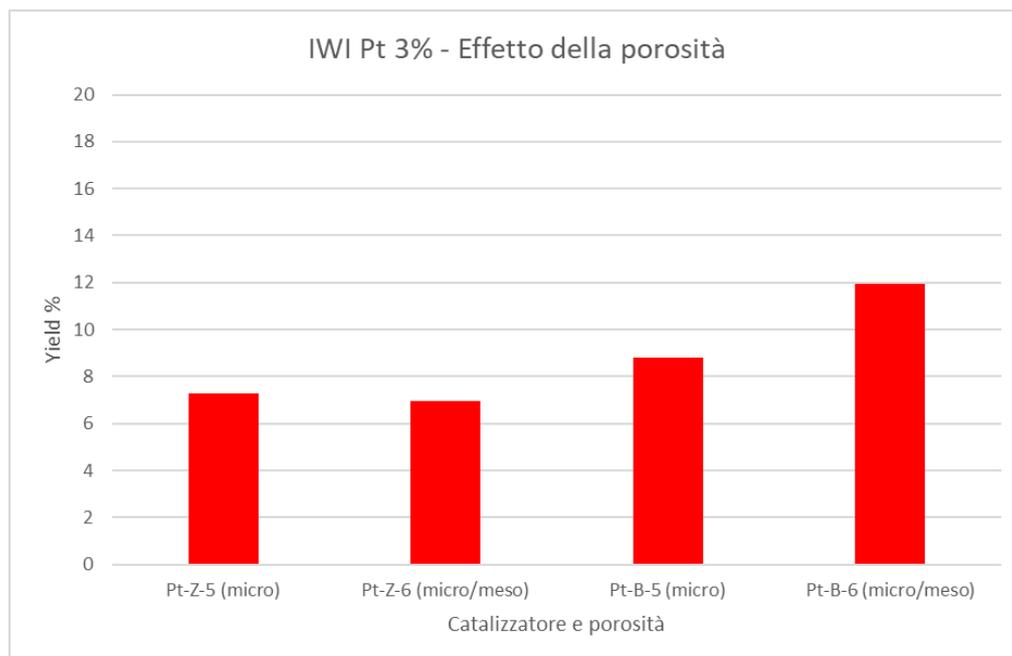


Fig. 20 – Effetto della differente porosità sulla resa di  $H_2$ .

L'analisi della fase liquida non ha mostrato particolari modifiche alla distribuzione dei prodotti rispetto ai catalizzatori impregnati con Ni (Fig. 21), suggerendo che la fase attiva redox (Ni o Pt) agisce sulle reazioni di reforming, mentre quelle di idrolisi e *C – C cleavage* sono favorite dall'acidità delle zeoliti. Si può comunque notare che, in tutte le reazioni, si è osservata la produzione di acido acetico in quantità simili, e, nel caso di Pt-B-5, di acido lattico. Inoltre, come per i catalizzatori impregnati con Ni, in tutte le reazioni si è osservata una produzione di  $CO_2$  maggiore di quella di  $H_2$ . Dunque, nonostante le rese siano, in generale, più elevate rispetto ai catalizzatori impregnati con Ni, risultano comunque generalmente più basse rispetto a quelle ottenute utilizzando catalizzatori LDO; tale risultato può essere nuovamente giustificato dall'assenza di siti basici, e, dunque, rimarca l'importanza della presenza di questi ultimi nelle reazioni di idrolisi e *C – C cleavage*. Considerando tali risultati, quindi, si può supporre che le zeoliti non siano il supporto ottimale per le reazioni di APR.

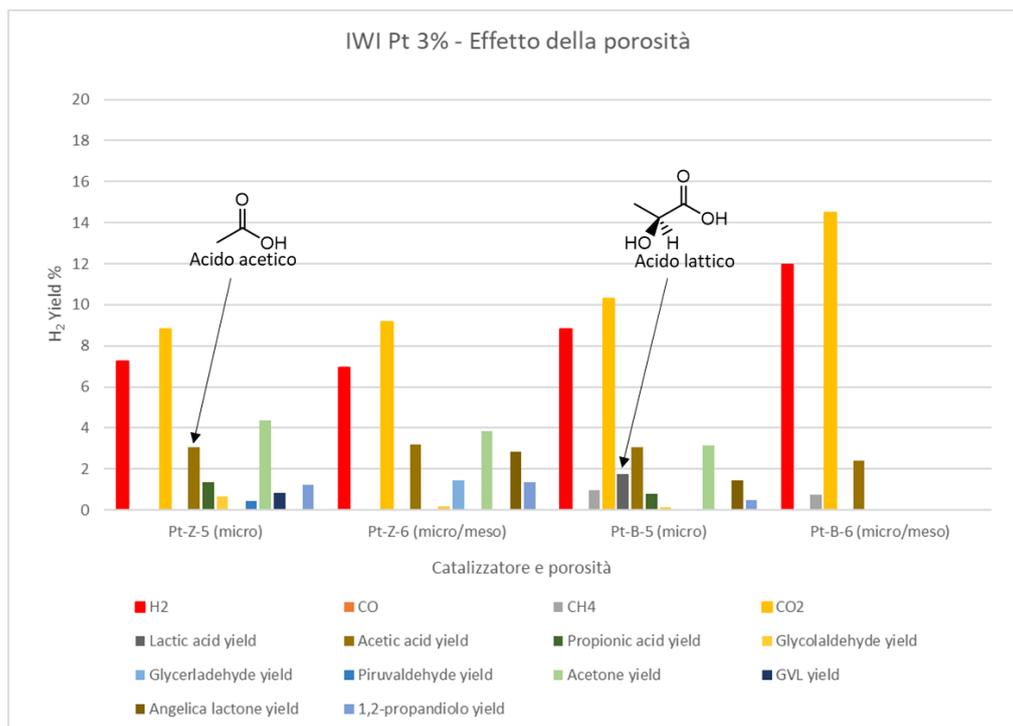


Fig. 21 – Effetto della differente porosità sulla composizione della fase liquida.

## 5. CONCLUSIONI

Nel corso del lavoro sono stati studiati catalizzatori attivi nella reazione di APR della cellulosa per la produzione di idrogeno. Lo studio si è focalizzato sull'effetto del cambiamento delle condizioni di reazione, in particolare tempo e atmosfera sull'attività catalitica di catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti (LDO), dei quali, inoltre, sono state indagate le performance nel caso di modifica della temperatura di riduzione e della composizione della fase attiva, mediante l'aggiunta di diversi metalli; inoltre, si è indagato l'effetto dell'aggiunta di mesoporosità e/o IWI di soluzioni di Ni o Pt su catalizzatori zeolitici commerciali. Lo studio della reazione a diversi tempi, utilizzando NiMgAl ridotto a 750 °C, ha dimostrato che a bassi tempi di reazione sono favorite le reazioni di idrolisi e *C – C cleavage*, risultando in una scarsa produzione di idrogeno; a mano a mano che la reazione procede, però, è favorito il processo di reforming degli zuccheri e la resa aumenta fino ad un massimo di  $\approx 30\%$  dopo 4 h di reazione. Dopo 5 h di reazione, infine, la resa cala, probabilmente a causa dell'avvelenamento del catalizzatore da parte dei prodotti di decomposizione dei carboidrati. Lo studio della reazione a diverse atmosfere ha dimostrato che l'aggiunta di una pressione di idrogeno all'atmosfera di reazione fa aumentare notevolmente la resa di quest'ultimo, fino ad un massimo di  $\approx 40\%$  nel caso dell'aggiunta di 1 atm di H<sub>2</sub> puro, probabilmente perché aumenta il tasso di idrolisi della cellulosa, con un conseguente aumento della resa di idrogeno. L'aggiunta di una pressione di

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

idrogeno superiore a 1 atm fa diminuire la resa di idrogeno finale, probabilmente perché favorisce le reazioni di idrogenazione. La modifica della temperatura di riduzione di NiMgAl da 750 a 650 °C ha portato ad un aumento della resa di idrogeno, da circa 22 fino a quasi 30%, probabilmente perché la riduzione a temperature più basse ha diminuito il fenomeno di sintering delle particelle di Ni metalliche, aumentando l'area superficiale attiva del catalizzatore e, dunque, la resa. L'aggiunta dei metalli Cu, Co, Fe e Mn a NiMgAl, in modo che la composizione della fase attiva fosse 12% metallo – 12% Ni, ha peggiorato la resa di idrogeno, probabilmente a causa della diminuzione della quantità di Ni e all'effetto dei metalli, che, nonostante aumentino la riducibilità dell'ossido e favoriscano la WGS, contribuiscono poco alle reazioni che portano alla formazione di H<sub>2</sub>; si è dimostrata, dunque, l'importanza della presenza del Ni come fase attiva. Infine, i catalizzatori zeolitici commerciali impregnati con Ni hanno mostrato basse rese di idrogeno, mentre quelli impregnati con Pt rese più elevate, con un massimo pari a  $\approx 12\%$ ; in entrambi i casi, non si è evidenziata una chiara correlazione fra l'introduzione di mesoporosità e la resa di H<sub>2</sub>. Per questo tipo di catalizzatori, comunque, le rese sono risultate generalmente inferiori a quelle ottenute con i catalizzatori a base di Ni supportati su LDO, probabilmente a causa dell'assenza di siti basici che promuovano le reazioni di idrolisi, C – C e C – H cleavage e la WGS; tale aspetto potrebbe rendere le zeoliti non adatte ad essere utilizzate come supporto nelle reazioni di APR.

### Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Dr.-Ing. Amer Inayat e la Dott.ssa Katerina Klemencova (Laboratory of thermochemical processes, IET, TUO – Ostrava) per aver fornito i catalizzatori zeolitici impregnati con Ni.

## Bibliografia

- (1) Rosen, M. A.; Koohi-Fayegh, S. The Prospects for Hydrogen as an Energy Carrier: An Overview of Hydrogen Energy and Hydrogen Energy Systems. *Energy Ecol. Environ.* **2016**, *1* (1), 10–29. <https://doi.org/10.1007/s40974-016-0005-z>.
- (2) Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30* (7), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>.
- (3) Mazloomi, K.; Gomes, C. *Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges - ScienceDirect*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112001220> (accessed 2022-07-14).
- (4) Chaubey, R.; Sahu, S.; James, O. O.; Maity, S. A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *23*, 443–462. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>.
- (5) Ramachandran, R.; Menon, R. K. An Overview of Industrial Uses of Hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **1998**, *23* (7), 593–598. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00112-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00112-2).
- (6) Fan, L.; Tu, Z.; Chan, S. H. Recent Development of Hydrogen and Fuel Cell Technologies: A Review. *Energy Rep.* **2021**, *7*, 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.08.003>.
- (7) Fuel Cell. *Wikipedia*; 2023.
- (8) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. *A comparative overview of hydrogen production processes - ScienceDirect*. [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116305366?casa\\_token=sK\\_4wk5DsUkAAAAA:LUQw3\\_rbrAmfIJ4hTM-NTJl3xdfRBZ2mNOpCk547w4Vi19tjF7jiBdAUXBEP9grtwHGAbaf1](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116305366?casa_token=sK_4wk5DsUkAAAAA:LUQw3_rbrAmfIJ4hTM-NTJl3xdfRBZ2mNOpCk547w4Vi19tjF7jiBdAUXBEP9grtwHGAbaf1) (accessed 2022-08-04).
- (9) Riera, J. A.; Lima, R. M.; Knio, O. M. A Review of Hydrogen Production and Supply Chain Modeling and Optimization. *Int. J. Hydrog. Energy* **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.242>.
- (10) Mishra, A.; Prasad, R. A Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2011**, *6* (1), 1–14. <https://doi.org/10.9767/bcrec.6.1.191.1-14>.
- (11) Hosseini, S. E.; Wahid, M. A. *Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources\_ Promising green energy carrier for clean development | Elsevier Enhanced Reader*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- (12) Deneyer, A.; Ennaert, T.; Sels, B. F. Straightforward Sustainability Assessment of Sugar-Derived Molecules from First-Generation Biomass. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *10*, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.003>.
- (13) Alfano, S.; Berruti, F.; Denis, N.; Santagostino, A. The Future of Second-Generation Biomass.
- (14) Ursua, A.; Gandia, L. M.; Sanchis, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE* **2012**, *100* (2), 410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>.
- (15) Chi, J.; Yu, H. Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39* (3), 390–394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
- (16) Juodkazis, K.; Juodkazytė, J.; Jelமாக, E.; Kalinauskas, P.; Valsiūnas, I.; Miečinskas, P.; Juodkazis, S. Photoelectrolysis of Water: Solar Hydrogen—Achievements and

- Perspectives. *Opt. Express* **2010**, *18* (102), A147–A160.  
<https://doi.org/10.1364/OE.18.00A147>.
- (17) Coronado, I.; Stekrova, M.; Reinikainen, M.; Simell, P.; Lefferts, L.; Lehtonen, J. A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions / *Elsevier Enhanced Reader*.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.032>.
- (18) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56* (1), 171–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>.
- (19) *Feedstock - an overview* / *ScienceDirect Topics*.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/feedstock> (accessed 2023-02-11).
- (20) Fasolini, A.; Cucciniello, R.; Paone, E.; Mauriello, F.; Tabanelli, T. A Short Overview on the Hydrogen Production Via Aqueous Phase Reforming (APR) of Cellulose, C6-C5 Sugars and Polyols. *Catalysts* **2019**, *9* (11), 917. <https://doi.org/10.3390/catal9110917>.
- (21) Pipitone, G.; Zoppi, G.; Pirone, R.; Bensaid, S. A Critical Review on Catalyst Design for Aqueous Phase Reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47* (1), 151–180.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206>.
- (22) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water. *Nature* **2002**, *418* (6901), 964–967.  
<https://doi.org/10.1038/nature01009>.
- (23) Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (8), 3713–3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>.
- (24) Shahzadi, T.; Mehmood, S.; Irshad, M.; Anwar, Z.; Afroz, A.; Zeeshan, N.; Rashid, U.; Sughra, K. Advances in Lignocellulosic Biotechnology: A Brief Review on Lignocellulosic Biomass and Cellulases. *Adv. Biosci. Biotechnol.* **2014**, *2014*.  
<https://doi.org/10.4236/abb.2014.53031>.
- (25) Valenzuela, M. B.; Jones, C. W.; Agrawal, P. K. Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass. *Energy Fuels* **2006**, *20* (4), 1744–1752.  
<https://doi.org/10.1021/ef060113p>.
- (26) Deng, J.; Xiong, T.; Wang, H.; Zheng, A.; Wang, Y. Effects of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin on the Structure and Morphology of Porous Carbons. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (7), 3750–3756.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00388>.
- (27) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol on Silica-Supported Metal Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *43* (1), 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00277-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00277-1).
- (28) Chen, G.; Li, W.; Chen, H.; Yan, B. Progress in the Aqueous-Phase Reforming of Different Biomass-Derived Alcohols for Hydrogen Production. *J. Zhejiang Univ.-Sci. A* **2015**, *16* (6), 491–506. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1500023>.
- (29) Murugesan, A.; Umarani, C.; Subramanian, R.; Nedunchezian, N. Bio-Diesel as an Alternative Fuel for Diesel Engines—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13* (3), 653–662. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.007>.
- (30) Wen, G.; Xu, Y.; Ma, H.; Xu, Z.; Tian, Z. Production of Hydrogen by Aqueous-Phase Reforming of Glycerol. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33* (22), 6657–6666.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.072>.

- (31) Shrotri, A.; Tanksale, A.; Beltramini, J. N.; Gurav, H.; Chilukuri, S. V. Conversion of Cellulose to Polyols over Promoted Nickel Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (9), 1852–1858. <https://doi.org/10.1039/C2CY20119D>.
- (32) Duarte, H. A.; Sad, M. E.; Apesteguía, C. R. Aqueous Phase Reforming of Sorbitol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of Metal Loading and Reaction Conditions on H<sub>2</sub> Productivity. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (39), 17290–17296. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.071>.
- (33) Kirilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Salmi, T.; Mikkola, J.-P.; Murzin, D. Yu. Aqueous Phase Reforming of Xylitol and Sorbitol: Comparison and Influence of Substrate Structure. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *435–436*, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.050>.
- (34) Wei, Y.; Lei, H.; Liu, Y.; Wang, L.; Zhu, L.; Zhang, X.; Yadavalli, G.; Ahring, B.; Chen, S. Renewable Hydrogen Produced from Different Renewable Feedstock by Aqueous-Phase Reforming Process. *J. Sustain. Bioenergy Syst.* **2014**, *04* (02), 113–127. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2014.42011>.
- (35) Zhang, J.; Xu, S.; Wu, S.; Liu, Y. Hydrogenation of Fructose over Magnetic Catalyst Derived from Hydrotalcite Precursor. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *99*, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.002>.
- (36) Hu, X.; Lievens, C.; Larcher, A.; Li, C.-Z. Reaction Pathways of Glucose during Esterification: Effects of Reaction Parameters on the Formation of Humin Type Polymers. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (21), 10104–10113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.040>.
- (37) Zoppi, G.; Pipitone, G.; Pirone, R.; Bensaid, S. Aqueous Phase Reforming Process for the Valorization of Wastewater Streams: Application to Different Industrial Scenarios. *Catal. Today* **2022**, *387*, 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.002>.
- (38) Tsilomelekis, G.; J. Orella, M.; Lin, Z.; Cheng, Z.; Zheng, W.; Nikolakis, V.; G. Vlachos, D. Molecular Structure, Morphology and Growth Mechanisms and Rates of 5-Hydroxymethyl Furfural (HMF) Derived Humins. *Green Chem.* **2016**, *18* (7), 1983–1993. <https://doi.org/10.1039/C5GC01938A>.
- (39) Wen, G.; Xu, Y.; Xu, Z.; Tian, Z. Direct Conversion of Cellulose into Hydrogen by Aqueous-Phase Reforming Process. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (6), 522–526. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.008>.
- (40) Minowa, T.; Ogi, T. Hydrogen Production from Cellulose Using a Reduced Nickel Catalyst. *Catal. Today* **1998**, *45* (1), 411–416. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00277-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00277-6).
- (41) Zhang, J.; Yan, W.; An, Z.; Song, H.; He, J. Interface-Promoted Dehydrogenation and Water-Gas Shift toward High-Efficient H<sub>2</sub> Production from Aqueous Phase Reforming of Cellulose. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (6), 7313–7324. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04529>.
- (42) Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A.; Johnson, D. K. Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance. *Biotechnol. Biofuels* **2010**, *3* (1), 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
- (43) Fasolini, A.; Lombardi, E.; Tabanelli, T.; Basile, F. Microemulsion Derived Titania Nanospheres: An Improved Pt Supported Catalyst for Glycerol Aqueous Phase Reforming. *Nanomaterials* **2021**, *11* (5), 1175. <https://doi.org/10.3390/nano11051175>.
- (44) Chiu, C.; Genest, A.; Rösch, N. Decomposition of Ethanol Over Ru(0001): A DFT Study. *Top. Catal.* **2013**, *56* (11), 874–884. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0051-0>.

- (45) Luo, N.; Fu, X.; Cao, F.; Xiao, T.; Edwards, P. P. Glycerol Aqueous Phase Reforming for Hydrogen Generation over Pt Catalyst – Effect of Catalyst Composition and Reaction Conditions. *Fuel* **2008**, *87* (17), 3483–3489. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.021>.
- (46) Sun, Z.; Zhang, Z.-H.; Yuan, T.-Q.; Ren, X.; Rong, Z. Raney Ni as a Versatile Catalyst for Biomass Conversion. *ACS Catal.* **2021**, *11* (16), 10508–10536. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02433>.
- (47) Zhang, J.; Xu, N. Hydrogen Production from Ethylene Glycol Aqueous Phase Reforming over Ni–Al Layered Hydrotalcite-Derived Catalysts. *Catalysts* **2020**, *10* (1), 54. <https://doi.org/10.3390/catal10010054>.
- (48) Tuza, P. V.; Manfro, R. L.; Ribeiro, N. F. P.; Souza, M. M. V. M. Production of Renewable Hydrogen by Aqueous-Phase Reforming of Glycerol over Ni–Cu Catalysts Derived from Hydrotalcite Precursors. *Renew. Energy* **2013**, *50*, 408–414. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.006>.
- (49) Lehnert, K.; Claus, P. Influence of Pt Particle Size and Support Type on the Aqueous-Phase Reforming of Glycerol. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (15), 2543–2546. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.07.002>.
- (50) Wawrzetz, A.; Peng, B.; Hrabar, A.; Jentys, A.; Lemonidou, A. A.; Lercher, J. A. Towards Understanding the Bifunctional Hydrodeoxygenation and Aqueous Phase Reforming of Glycerol. *J. Catal.* **2010**, *269* (2), 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.027>.
- (51) Wen, G.; Xu, Y.; Liu, Q.; Wang, C.; Liu, H.; Tian, Z. Preparation of Ce-Modified Raney Ni Catalysts and Their Application in Aqueous-Phase Reforming of Cellulose. *Catal. Lett.* **2011**, *141* (12), 1851–1858. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0712-1>.
- (52) Guo, Y.; Azmat, M. U.; Liu, X.; Wang, Y.; Lu, G. Effect of Support's Basic Properties on Hydrogen Production in Aqueous-Phase Reforming of Glycerol and Correlation between WGS and APR. *Appl. Energy* **2012**, *92*, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.020>.
- (53) Ravenelle, R. M.; Copeland, J. R.; Kim, W.-G.; Crittenden, J. C.; Sievers, C. Structural Changes of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Catalysts in Hot Liquid Water. *ACS Catal.* **2011**, *1* (5), 552–561. <https://doi.org/10.1021/cs1001515>.
- (54) Liu, F.; Okolie, C.; Ravenelle, R. M.; Crittenden, J. C.; Sievers, C.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. Silica Deposition as an Approach for Improving the Hydrothermal Stability of an Alumina Support during Glycerol Aqueous Phase Reforming. *Appl. Catal. Gen.* **2018**, *551*, 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.025>.
- (55) Fasolini, A.; Cespi, D.; Tabanelli, T.; Cucciniello, R.; Cavani, F. Hydrogen from Renewables: A Case Study of Glycerol Reforming. *Catalysts* **2019**, *9* (9), 722. <https://doi.org/10.3390/catal9090722>.
- (56) Stekrova, M.; Rinta-Paavola, A.; Karinen, R. Hydrogen Production via Aqueous-Phase Reforming of Methanol over Nickel Modified Ce, Zr and La Oxide Supports. *Catal. Today* **2018**, *304*, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.030>.
- (57) Sikander, U.; Sufian, S.; Salam, M. A. A Review of Hydrotalcite Based Catalysts for Hydrogen Production Systems. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42* (31), 19851–19868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>.
- (58) Basile, F.; Benito, P.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Precursors of Active Catalysts for Hydrogen Production. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (1), 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.027>.
- (59) Fonseca, A.; Assaf, E. M. Production of the Hydrogen by Methane Steam Reforming over Nickel Catalysts Prepared from Hydrotalcite Precursors. *J. Power Sources* **2005**, *142* (1), 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.026>.

- (60) Basile, F.; Basini, L.; Amore, M. D.; Fornasari, G.; Guarinoni, A.; Matteuzzi, D.; Piero, G. D.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Residence Time Dependence of the Reactivity Features. *J. Catal.* **1998**, *173* (2), 247–256. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1942>.
- (61) Basile, F.; Fornasari, G.; Poluzzi, E.; Vaccari, A. Catalytic Partial Oxidation and CO<sub>2</sub>-Reforming on Rh- and Ni-Based Catalysts Obtained from Hydrotalcite-Type Precursors. *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13* (5), 329–345. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00031-3).
- (62) Vaccari, A. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. *Catal. Today* **1998**, *41* (1), 53–71. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8).
- (63) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* **1991**, *11* (2), 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (64) Basile, F.; Fornasari, G.; Gazzano, M.; Vaccari, A. Synthesis and Thermal Evolution of Hydrotalcite-Type Compounds Containing Noble Metals. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *16* (3), 185–200. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00053-8).
- (65) Zhang, J.; Zhu, Y.; An, Z.; Shu, X.; Ma, X.; Song, H.; Wang, W.; Zhao, J.; Cao, X.; He, J. Mg-Vacancy-Induced Ni-Vacancy Clusters: Highly Efficient Hydrogen Production from Cellulose. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (29), 14697–14705. <https://doi.org/10.1039/D0TA04405A>.
- (66) Zhang, J.; Zhu, Y.; An, Z.; Shu, X.; Ma, X.; Song, H.; Wang, W.; He, J. Size Effects of Ni Particles on the Cleavage of C–H and C–C Bonds toward Hydrogen Production from Cellulose. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 7048–7057. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01104>.
- (67) Bai, R.; Song, Y.; Li, Y.; Yu, J. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Trends Chem.* **2019**, *1* (6), 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.010>.
- (68) Přeck, J.; Pizarro, P.; Serrano, D. P.; Čejka, J. From 3D to 2D Zeolite Catalytic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (22), 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>.
- (69) Martínez, C.; Corma, A. Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13), 1558–1580. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>.
- (70) Perego, C.; Villa, P. Catalyst Preparation Methods. *Catal. Today* **1997**, *34* (3), 281–305. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
- (71) Shen, H.; Li, H.; Yang, Z.; Li, C. Magic of Hydrogen Spillover: Understanding and Application. *Green Energy Environ.* **2022**, *7* (6), 1161–1198. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.01.013>.
- (72) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. A Kinetic Study on the Decomposition of 5-Hydroxymethylfurfural into Levulinic Acid. *Green Chem.* **2006**, *8* (8), 701–709. <https://doi.org/10.1039/B518176C>.
- (73) Matsumura, Y.; Yanachi, S.; Yoshida, T. Glucose Decomposition Kinetics in Water at 25 MPa in the Temperature Range of 448–673 K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (6), 1875–1879. <https://doi.org/10.1021/ie050830r>.
- (74) Goodman, E. D.; Schwalbe, J. A.; Cargnello, M. Mechanistic Understanding and the Rational Design of Sinter-Resistant Heterogeneous Catalysts. *ACS Catal.* **2017**, *7* (10), 7156–7173. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01975>.
- (75) Thirupathi, B.; Smirniotis, P. G. Nickel-Doped Mn/TiO<sub>2</sub> as an Efficient Catalyst for the Low-Temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic Evaluation and Characterizations. *J. Catal.* **2012**, *288*, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.003>.

## Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- (76) Luo, N.; Ouyang, K.; Cao, F.; Xiao, T. Hydrogen Generation from Liquid Reforming of Glycerin over Ni–Co Bimetallic Catalyst. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34* (4), 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.013>.
- (77) Tao, J.; Hou, L.; Yan, B.; Chen, G.; Li, W.; Chen, H.; Cheng, Z.; Lin, F. Hydrogen Production via Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol over a Nickel–Iron Alloy Catalyst: Effect of Cobalt Addition. *Energy Fuels* **2020**, *34* (2), 1153–1161. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02149>.
- (78) Pal, D. B.; Chand, R.; Upadhyay, S. N.; Mishra, P. K. Performance of Water Gas Shift Reaction Catalysts: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *93*, 549–565. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.003>.
- (79) *Toward rational design of hierarchical beta zeolites: An overview and beyond - Fernandez - 2020 - AIChE Journal - Wiley Online Library.* [https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.16943?casa\\_token=CsWnt0ap5akAAAAA%3ASAdNT9\\_5fcVswCNrrUSoXdroRfyjMQ99Lp7UHpTZnFiWwstu1WdU-O2TXQldgTg58qvGi8C-rbdA454](https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.16943?casa_token=CsWnt0ap5akAAAAA%3ASAdNT9_5fcVswCNrrUSoXdroRfyjMQ99Lp7UHpTZnFiWwstu1WdU-O2TXQldgTg58qvGi8C-rbdA454) (accessed 2023-02-26).
- (80) Yan, P.; Kennedy, E. M.; Zhang, H.; Stockenhuber, M. Catalytic Hydroxypropylation of Lignocellulosic Biomass to BTX and Biofuels over Zeolite Beta Based Catalysts. *Fuel* **2023**, *332*, 125946. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125946>.
- (81) Rossetti, I.; Compagnoni, M.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A.; Zucchini, A.; Dzwigaj, S. Syngas Production via Steam Reforming of Bioethanol over Ni–BEA Catalysts: A BTL Strategy. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (38), 16878–16889. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.149>.
- (82) Widayat, W.; Annisa, A. N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *214* (1), 012032. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/214/1/012032>.
- (83) Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Janssens, T. V. W.; Beato, P. Structure–Deactivation Relationship for ZSM-5 Catalysts Governed by Framework Defects. *J. Catal.* **2011**, *280* (2), 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.016>.
- (84) Ji, Y.; Yang, H.; Yan, W. Strategies to Enhance the Catalytic Performance of ZSM-5 Zeolite in Hydrocarbon Cracking: A Review. *Catalysts* **2017**, *7* (12), 367. <https://doi.org/10.3390/catal7120367>.
- (85) Ding, Y.-L.; Wang, H.-Q.; Xiang, M.; Yu, P.; Li, R.-Q.; Ke, Q.-P. The Effect of Ni-ZSM-5 Catalysts on Catalytic Pyrolysis and Hydro-Pyrolysis of Biomass. *Front. Chem.* **2020**, *8*.
- (86) Yung, M. M.; Starace, A. K.; Mukarakate, C.; Crow, A. M.; Leshnov, M. A.; Magrini, K. A. Biomass Catalytic Pyrolysis on Ni/ZSM-5: Effects of Nickel Pretreatment and Loading. *Energy Fuels* **2016**, *30* (7), 5259–5268. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00239>.
- (87) Li, W.; Wang, H.; Wu, X.; Betancourt, L. E.; Tu, C.; Liao, M.; Cui, X.; Li, F.; Zheng, J.; Li, R. Ni/Hierarchical ZSM-5 Zeolites as Promising Systems for Phenolic Bio-Oil Upgrading: Guaiacol Hydrodeoxygenation. *Fuel* **2020**, *274*, 117859. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117859>.
- (88) Durmuş, A.; Naci Koç, S.; Selda Pozan, G.; Kaşgöz, A. Thermal-Catalytic Degradation Kinetics of Polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR Zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *61* (3), 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.009>.
- (89) Costa, A. A.; Wilson, W. B.; Wang, H.; Campiglia, A. D.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the Quantitative Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Samples. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149* (1), 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.016>.

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**