

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio della reattività di etanolo in fase gas su  
catalizzatori a base di MgO e Mg/Si/O

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Claudia Bandinelli

**RELATORE**

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

**CORRELATORE**

Alessandro Chierigato

Sessione II

---

Anno Accademico 2012-2013

---

## Sommario

Abstract .....	3
<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Proprietà fisiche e chimiche di etanolo.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Produzione di etanolo.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1 Processi petrolchimici .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.2 Processi biologici .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Utilizzi di etanolo .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Etanolo come building-block.....</b>	<b>7</b>
<b>1.5 Proprietà fisiche di 1,3-butadiene .....</b>	<b>8</b>
<b>1.6 Proprietà chimiche di 1,3-butadiene.....</b>	<b>9</b>
<b>1.7 Informazioni tossicologiche .....</b>	<b>9</b>
<b>1.8 Utilizzi di 1,3-butadiene .....</b>	<b>10</b>
<b>1.9 Produzione di 1,3-butadiene.....</b>	<b>12</b>
<b>1.9.1 Processi tradizionali .....</b>	<b>12</b>
<b>1.9.2 Estrazione di 1,3-butadiene da frazioni di idrocarburi C<sub>4</sub> derivanti dal cracking .....</b>	<b>13</b>
<b>1.9.3 Deidrogenazione di n-butano e n-buteni .....</b>	<b>14</b>
<b>1.10 Sintesi di 1,3-butadiene da etanolo .....</b>	<b>15</b>
<b>1.11 Catalizzatori per la trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene .....</b>	<b>17</b>
<b>1.12 Sintesi di 1-butanolo da etanolo. ....</b>	<b>20</b>
<b>2. REVISIONE DELLA LETTERATURA: TRASFORMAZIONE DI ETANOLO IN 1,3-BUTADIENE E 1-BUTANOLO .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Meccanismo di reazione.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Caratteristiche dei catalizzatori.....</b>	<b>33</b>
<b>3. SCOPO DEL LAVORO DI TESI.....</b>	<b>41</b>
<b>4. PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>43</b>

<b>4.1 Catalizzatori: sintesi e caratterizzazione .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.1 Sintesi di MgO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2 Sintesi degli ossidi misti Mg/Si/O .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1.3 Caratterizzazione: misure di area superficiale .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2 Descrizione dell'impianto .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3 Metodo analitico .....</b>	<b>48</b>
<b>4.4 Parametri operativi .....</b>	<b>51</b>
<b>4.5 Elaborazione dati .....</b>	<b>51</b>
<b>5. RISULTATI E DISCUSSIONE – PARTE PRIMA: IL MECCANISMO DI REAZIONE .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 Reattività di etanolo .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1.1 Screening di temperatura .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1.2 Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.3 Reattività di etanolo in funzione della frazione molare in alimentazione .....</b>	<b>60</b>
<b>5.2 Reattività degli intermedi .....</b>	<b>62</b>
<b>5.2.1 Reattività di 3-idrossibutanale (acetaldo) .....</b>	<b>63</b>
<b>5.2.2 Reattività di 1,3-butandiolo (1,3-BDO) .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2.3 Reattività di 2-buten-1-olo (alcol crotilico) .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2.4 Reattività di 3-buten-2-olo .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2.5 Il meccanismo proposto .....</b>	<b>78</b>
<b>6. RISULTATI E DISCUSSIONE – PARTE SECONDA: REATTIVITA' DI ETANOLO SU OSSIDI MISTI Mg/Si/O .....</b>	<b>79</b>
<b>7. CONCLUSIONI .....</b>	<b>88</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>89</b>

## Abstract

A causa delle questioni economiche ed ambientali legate alla sostenibilità dei processi petrolchimici, recentemente l'industria chimica ha focalizzato il proprio interesse nello sviluppo di processi per la produzione di chemicals, che utilizzino materiali di partenza rinnovabili. L'etanolo prodotto per via fermentativa, sembra essere uno dei bio-building block più promettenti e versatili e può essere utilizzato per numerose applicazioni.

È noto da tempo che l'etanolo può reagire su catalizzatori costituiti da ossidi misti con caratteristiche acido-base a dare numerosi composti chimici tra cui acetaldeide, 1,3-butadiene, 1-butanol e 2-butenale. Nonostante il lungo impiego dell'etanolo nell'industria chimica, il meccanismo di formazione di composti C<sub>4</sub> a partire da etanolo è ancora materia di dibattito. Il meccanismo generalmente accettato si basa sulle seguenti reazioni chiave: deidrogenazione di etanolo ad acetaldeide e condensazione aldolica di due molecole di acetaldeide. Tuttavia in letteratura sono riportate anche altre proposte alternative.

In questo lavoro è stato studiato il processo di trasformazione di etanolo su catalizzatori a base di MgO e sistemi misti Mg/SiO, attraverso esperimenti di reattività condotti in un micro-impianto da laboratorio, al fine di fare chiarezza sul meccanismo di formazione di composti C<sub>4</sub> a partire da etanolo. In particolare è stato condotto uno studio meccanicistico utilizzando MgO come catalizzatore modello, materiale che possiede esclusivamente proprietà basiche, ritenute essenziali per catalizzare la condensazione di molecole C<sub>2</sub>. Inoltre, è stata investigata l'influenza delle caratteristiche acido-base del catalizzatore sulla selettività del processo di conversione di etanolo, studiandone la reattività su materiali costituiti da ossidi misti Mg/Si/O, con diverso rapporto atomico tra i due cationi. I catalizzatori impiegati sono stati caratterizzati attraverso misure di area superficiale.

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Proprietà fisiche e chimiche di etanolo

Etanolo è un alcol a due atomi di carbonio di formula bruta  $C_2H_6O$ . A temperatura e pressione ambiente, è un liquido volatile e incolore e possiede un odore delicato. È un composto altamente infiammabile: la temperatura di flash point di etanolo puro è  $16,60^{\circ}C$ , inferiore alla temperatura ambiente media; una soluzione acquosa di etanolo al 40% in volume, possiede una temperatura di flash point di  $26^{\circ}C$ . L'etanolo è un solvente molto versatile, miscibile con acqua e con molti solventi organici polari, oltre che con idrocarburi alifatici leggeri.

Le proprietà fisiche dell'etanolo derivano essenzialmente dalla presenza del gruppo idrossilico, che può partecipare alla formazione di legami a idrogeno, e dalla brevità della catena di atomi di carbonio. La capacità di formare legami a idrogeno lo rende un liquido più viscoso e meno volatile di composti organici di simile peso molecolare, oltre che igroscopico. La sua natura polare lo rende capace di dissolvere numerosi composti ionici, mentre il suo scheletro non polare gli permette di solubilizzare anche alcune sostanze non polari.

Anche le proprietà chimiche dell'etanolo sono principalmente legate alla presenza del gruppo idrossilico, infatti molte delle reazioni in cui è in grado di partecipare coinvolgono proprio il gruppo  $-OH$ . Tipiche reazioni in cui è coinvolto l'etanolo sono: la formazione di esteri in ambiente acido a partire da acidi carbossilici, reazioni di disidratazione a formare etere etilico ed etilene, ossidazione ad acetaldeide ed acido acetico (non importante dal punto di vista industriale, ma fondamentale a livello biologico), reazioni di alogenazione a formare i corrispondenti alcani alogenati [5].

## **1.2 Produzione di etanolo**

Nel 2007 la produzione mondiale di etanolo ha raggiunto la quantità di circa 51,000 milioni di litri (Renewable Fuels Association) ed i maggiori produttori sono USA e Brasile [2,3].

Attualmente l'etanolo viene principalmente prodotto attraverso processi petrolchimici, attraverso idratazione di etilene, oppure attraverso processi biologici, per via fermentativa. I fattori che rendono un processo economicamente più vantaggioso rispetto all'altro sono molteplici quali, ad esempio, la disponibilità ed il prezzo delle materie prime (petrolio e biomasse), questioni politiche e sociali ed i problemi ambientali legati all'inquinamento derivante dall'utilizzo di fonti fossili. La produzione di etanolo per via fermentativa è particolarmente attiva in quei paesi in cui è assente un'industria petrolchimica sviluppata ed in cui sono erogati incentivi da parte dello stato (il Brasile ne è un esempio).

### **1.2.1 Processi petrolchimici**

Nell'industria petrolchimica l'etanolo viene prodotto per idratazione di etilene. Viene utilizzato un catalizzatore acido: il più comune è costituito da acido fosforico adsorbito su un supporto poroso come silice o farina fossile. In passato, negli USA, questo processo veniva utilizzato da numerose compagnie, attualmente soltanto dalla LyondellBasell.

### **1.2.2 Processi biologici**

Questi processi utilizzano materie prime rinnovabili, pertanto si parla di bioetanolo. Il processo biologico più comune per la produzione di etanolo è la fermentazione

anaerobica degli zuccheri (fermentazione alcolica), alla fine della quale il glucosio viene decomposto, ad opera di alcuni microorganismi, in etanolo e anidride carbonica.

Per la produzione del bioetanolo possono essere utilizzati numerosi tipi di biomasse. Le fonti più classiche sono le materie prime ricche di zuccheri quali, ad esempio, canna e barbabietola da zucchero; possono anche essere utilizzati polisaccaridi dai quali, tramite idrolisi, si ottengono gli zuccheri da convertire ad etanolo. Un'altra materia prima sono le coltivazioni di cereali: l'amido contenuto in queste biomasse è il polimero più utilizzato per la produzione di etanolo. Infine vi sono le biomasse lignocellulosiche che sembrano essere le materie prime più promettenti, data la loro grande disponibilità a bassi costi e facile reperibilità in tutto il mondo, oltre a possedere tutti i pregi delle biomasse di seconda generazione.

### **1.3 Utilizzi di etanolo**

Uno dei principali impieghi di etanolo è come carburante o additivo per carburanti: circa il 73% dell'etanolo mondiale prodotto viene impiegato in questo settore [3,4]. Il bioetanolo (insieme al biodiesel) è considerato oggi una delle alternative più promettenti ai carburanti fossili ed è il principale biocarburante utilizzato come sostituto per i veicoli di trasporto su strada. Attualmente viene impiegato in massima parte come additivo per le benzine, in miscele a percentuali variabili, e sono molti i paesi che hanno sviluppato o stanno sviluppando programmi per l'inserimento di bioetanolo in miscele di carburanti fossili.

L'etanolo è miscibile con acqua ed è largamente utilizzato come solvente per gli scopi più vari; si ritrova come solvente anche in numerosi prodotti quali vernici, pennarelli, cosmetici, profumi, eccetera. Viene utilizzato anche come antisettico, grazie alla sua capacità di uccidere microrganismi, denaturando le loro proteine e sciogliendo i grassi.

## 1.4 Etanolo come building-block

Come molti altri composti chimici derivanti da biomasse, nell'industria chimica l'etanolo era noto come potenziale building-block fino dalla fine del XIX secolo; dopo la seconda guerra mondiale il suo utilizzo è stato fortemente limitato, principalmente a causa dell'espansione dell'industria petrolchimica che ha reso i processi di produzione a partire da etanolo non competitivi dal punto di vista economico [2]. Durante la crisi petrolifera degli anni '70, molte compagnie chimiche decisero di guardare alle materie prime derivanti da biomasse con rinnovato interesse. Il composto che suscitò più interesse agli inizi degli anni '80 fu proprio l'etanolo, prodotto per via fermentativa. Per esempio, negli USA la produzione di etanolo per fermentazione fu supportata da incentivi statali che si estesero fino alla fine degli anni '80. L'effetto causato da questi incentivi fu quello di far crescere la produzione industriale di bioetanolo, che già negli anni '90 raggiunse livelli tali da competere con la produzione di etanolo per via chimica. In quegli anni, la spinta a favorire lo sviluppo della produzione di bioetanolo è derivata essenzialmente dal settore dei carburanti (la produzione dell'industria dei carburanti è di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella dell'industria petrolchimica), nell'ottica sviluppare una linea di produzione di carburanti che derivasse da fonti alternative alle materie prime fossili, principalmente a causa degli elevati prezzi raggiunti dal petrolio oltre che delle incertezze relative alla disponibilità ed accessibilità delle materie prime fossili. Altri bio-composti, oltre all'etanolo, a ricevere attenzioni in questo periodo furono: metanolo, acido acetico, butanolo, acetone e derivati di etanolo. Dal momento che il prezzo del petrolio si ristabilì, molte compagnie chimiche abbandonarono questa linea di ricerca: si osserva, infatti, che il rapido accendersi e spegnersi dell'interesse nella produzione di prodotti chimici a partire da biomasse segue in parte la curva del prezzo del petrolio. Nell'ultimo decennio stiamo vivendo un nuovo sviluppo dei processi da biomasse, sia nel settore dei carburanti che nella produzione di prodotti chimici. I motivi di questo rinnovato interesse è da ricercare, oltre che nell'instabilità ed il sempre crescente aumento del prezzo del petrolio, anche in altre caratteristiche tipiche dei processi derivanti da biomasse, quali la sostenibilità ambientale, sociale ed economica. Di fatto, è stato dimostrato che la produzione di bioetanolo costituisce una strada "verde" molto promettente per lo sviluppo di

biocarburanti e biomolecole, in particolare quando deriva da biomasse di seconda generazione.

Il bioetanolo può essere utilizzato come molecola piattaforma e trasformato in numerosi composti a più alto valore aggiunto [10]. I processi più rilevanti sono quelli di produzione di etilene, acetaldeide (la quale può anche essere convertita a n-butanolo) e 1,3-butadiene (processi Lebedev ed Ostromislensky). Il processo di produzione di etilene consiste nel far passare etanolo in fase vapore in un reattore a letto fisso su un catalizzatore a base di allumina. Questa strategia di produzione è economicamente svantaggiosa per quei paesi in cui è presente un'industria petrolchimica sviluppata, mentre è utilizzata tutt'oggi in quei paesi (come il Brasile) in cui esistono dei programmi finanziati dal governo per la produzione di etanolo per via fermentativa. L'acetaldeide può essere ottenuta per deidrogenazione di etanolo, alimentato in fase vapore in un reattore a letto fisso contenente un catalizzatore a base di cromo e rame; attualmente acetaldeide è unicamente prodotta tramite processi petrolchimici. Per la produzione di 1,3-butadiene da etanolo sono stati sviluppati due processi negli anni precedenti la seconda guerra mondiale il cui impiego è stato fortemente dimensionato con lo sviluppo dell'industria petrolchimica (descritti nel paragrafo 1.10).

Inoltre, recentemente è emerso anche il concetto di bioraffineria, come alternativa all'industria basata su materie prime fossili: la bioraffineria è basata sull'utilizzo di materie prime rinnovabili e la conversione di biomasse viene integrata con tutta una serie di tecnologie capaci di produrre un'ampia varietà di prodotti che comprendono carburanti, energia e composti chimici.

## **1.5 Proprietà fisiche di 1,3-butadiene**

1,3-butadiene, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, è un gas incolore, non corrosivo ed estremamente infiammabile. Ha un odore lievemente aromatico. La sua solubilità è trascurabile in acqua, buona negli alcoli (metanolo ed etanolo) e massima in benzene, cloroformio e solventi organici polari, in particolare acetone ed etere etilico. Pesa circa 1,9 volte l'aria, quindi tende a localizzarsi e depositare [5].

È un diene coniugato di formula bruta  $C_4H_6$ . La lunghezza dei doppi legami è di 0,134 nm e quella del legame singolo è 0,148 nm. Dal momento che un singolo legame C-C ha

normalmente una lunghezza di 0,154 nm, questi dati indicano che il singolo legame ha carattere parziale di doppio legame legato alla delocalizzazione degli elettroni nel sistema  $\pi$ . Quando viene usato il termine butadiene, generalmente si fa riferimento all'1,3-butadiene. Il butadiene esiste anche in un'altra forma isomerica: l'1,2-butadiene, un allene difficile da preparare e senza significativa importanza industriale.

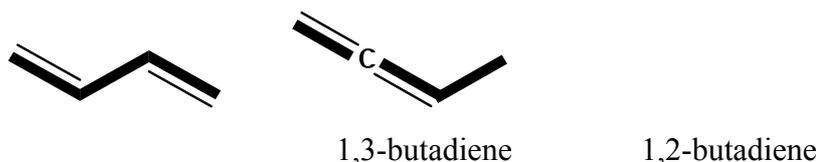


Figura 1.1. Formula di struttura di 1,3-butadiene e 1,2-butadiene.

## 1.6 Proprietà chimiche di 1,3-butadiene

1,3-butadiene è caratterizzato da elevata reattività, difatti non è presente in natura come tale. La classe di reazioni chimiche più significative sono quelle di addizione, sia con se stesso che con altri reagenti. La reazione di polimerizzazione di 1,3-butadiene, per addizione 1,2- e 1,4-, è la reazione più importante in cui è coinvolto. Un'altra trasformazione molto nota è la ciclizzazione tramite reazione di Diels-Alder: questa reazione è esclusivamente un'addizione 1,4 ma il butadiene, oltre che da diene può agire anche da dienofilo. 1,3-butadiene reagisce anche con numerosi composti metallici a formare complessi metallici [5].

## 1.7 Informazioni tossicologiche

Oltre che per l'elevata infiammabilità, questa sostanza risulta particolarmente pericolosa anche per le caratteristiche di tossicità, mutagenesi e cancerogenicità.

**Tossicità acuta.** Effetti di tossicità acuta per ingestione e contatto con la pelle sono generalmente improbabili, essendo un gas a temperatura ambiente. La tossicità per una

singola dose orale è considerata bassa. Più probabili sono quelli causati da inalazione: in aree circoscritte o scarsamente ventilate, i vapori possono accumularsi facilmente e causare perdita di conoscenza e morte. Un'esposizione eccessiva può causare effetti sul sistema nervoso centrale. Sintomi di esposizione eccessiva possono essere effetti anestetici o narcotici: si possono verificare stordimento e vertigini.

**Mutagenesi.** I risultati dei test di mutagenesi in vitro e gli studi sulla mutagenesi degli animali sono stati entrambi positivi.

**Cancerogenicità.** È stato dimostrato che è in grado di provocare tumori in animali di laboratorio. Studi epidemiologici hanno evidenziato un collegamento tra due tipi di lavorazioni chimiche che utilizzano butadiene, che provocano differenti tipi di tumore. I fattori che provocano questo eccesso di tumori non sono stati finora determinati.

## 1.8 Utilizzi di 1,3-butadiene

Il butadiene è un prodotto che viene commercializzato in tutto il mondo. Attualmente i maggiori importatori sono: USA, Cina e Messico mentre i più grandi esportatori: Canada, Europa, Arabia Saudita e Corea. Si prevede una crescita annua del 3% della domanda globale di 1,3-butadiene, accompagnata dalla crescita del 2% della domanda di gomma sintetica [6].

La maggior parte di 1,3-butadiene prodotto viene utilizzato come monomero e comonomero per la produzione di gomma sintetica. Dalla polimerizzazione del solo 1,3-butadiene si ottiene il polibutadiene, che è il secondo materiale utilizzato come gomma sintetica per volume di produzione annuale, dietro alle gomme stirene-butadiene (SBR). Circa il 70% della produzione mondiale di polibutadiene viene impiegato nella manifattura dei pneumatici, il 25% viene addizionato in percentuali variabili alle plastiche, per il miglioramento delle proprietà meccaniche. In commercio esistono numerosi prodotti derivanti dalla copolimerizzazione di 1,3-butadiene con altri monomeri.

<b>UTILIZZO FINALE DI 1,3-BUTADIENE</b>	<b>% (rispetto al totale)</b>
<b>ELASTOMERI SINTETICI</b>	<b>63,3</b>
Gomma stirene-butadiene (SBR)	32,0
Polibutadiene (PB)	23,0
Policloroprene (neoprene)	5,6
Gomma nitrile	2,7
<b>RESINE</b>	<b>15,7</b>
Acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS)	4,7
Copolimeri stirene-butadiene	11,0
<b>ALTRI UTILIZZI</b>	<b>21,0</b>
Adiponitrile	13,0
Altro	8,0

Tabella 1.1 Utilizzi finali di 1,3-butadiene.

La gomma stirene-butadiene (SBR), è principalmente impiegata come materiale per pneumatici: infatti circa il 50% dei pneumatici per auto sono costituiti da vari tipi di gomme SBR. Il rapporto stirene/butadiene influenza le proprietà del materiale: maggiore è il contenuto di stirene, più duro e meno elastico risulta il polimero. Il terzo elastomero che contiene butadiene come monomero è la gomma nitrile (NBR), ottenuta dalla copolimerizzazione di butadiene ed acrilonitrile in percentuali variabili. È impiegato per numerose applicazioni, principalmente nel settore automobilistico ed aeronautico. Il quarto tipo è la gomma cloroprene (CR), il cui monomero è un derivato del butadiene: il 2-clorobutadiene.

Un altro importante settore di impiego del butadiene è il settore delle plastiche. Il prodotto principale è quello derivante dalla copolimerizzazione di acrilonitrile, butadiene

e stirene, noto come resine ABS, nelle quali il butadiene costituisce circa il 10-15% della composizione.

Viene utilizzato anche come reagente per la produzione prodotti chimici tra i quali adiponitrile ed esametildiammina, impiegati come intermedi per la produzione di Nylon-6,6.

## **1.9 Produzione di 1,3-butadiene**

### **1.9.1 Processi tradizionali**

I primi processi industriali per la produzione di 1,3-butadiene utilizzavano come materiali di partenza prodotti derivanti dal carbone, quali acetilene, acetaldeide, formaldeide ed etanolo (unità  $C_2$  e  $C_1$ ).

Esistono quattro importanti strategie di produzione, alcune delle quali risultano ancora essere di interesse industriale per la produzione di 1,3-butadiene [7].

Una certa quantità di 1,3-butadiene viene ancora prodotta a partire da acetilene, in un processo a quattro stadi: il primo stadio è costituito dalla conversione di acetilene in acetaldeide, seguito dal secondo stadio di condensazione di acetaldeide in acetaldolo. Questo viene successivamente ridotto a 1,3-butandiolo ed infine disidratato a 1,3-butadiene.

Un'alternativa a questa strategia utilizza acetaldeide prodotta per deidrogenazione di etanolo. Questo processo è attualmente impiegato in India e Cina.

Una terza strategia è costituita dal processo Reppe, in cui acetilene e formaldeide vengono inizialmente convertiti in 2-butino-1,4-diolo, che viene successivamente trasformato in 1,4-butandiolo ed infine in butadiene tramite reazioni di disidratazione. Questo processo attualmente non è competitivo dal punto di vista economico.

La quarta strategia è costituita dalla conversione di etanolo in 1,3-butadiene, della quale esistono due configurazioni di processo: un processo a singolo stadio (processo Lebedev), in cui si ha la conversione diretta di etanolo in 1,3-butadiene su ossidi misti Mg/Si/O; un processo a doppio stadio (processo Ostromislensky), in cui nel primo stadio avviene la trasformazione di etanolo ad acetaldeide per deidrogenazione e nel secondo stadio la conversione a butadiene di una miscela di etanolo ed acetaldeide. Quest'ultimo

processo è ancora utilizzato in alcune parti del mondo, come Cina ed India. Le caratteristiche di questa strategia vengono spiegate più in dettaglio nella sezione dedicata al paragrafo 1.10.

Attualmente la maggior parte dei processi industriali per la produzione di 1,3-butadiene sono processi petrolchimici.

### **1.9.2 Estrazione di 1,3-butadiene da frazioni di idrocarburi C<sub>4</sub> derivanti dal cracking**

Negli USA, Giappone ed Europa occidentale, tutti paesi in cui esiste un'industria petrolchimica molto sviluppata, il butadiene è ottenuto come sottoprodotto nei processi di steam-cracking per la produzione di etilene ed altre olefine [7]. La quantità di butadiene prodotto dipende principalmente dal tipo di idrocarburo impiegato nell'alimentazione dello steam-cracking: alimentazioni costituite da idrocarburi leggeri (come ad esempio etano) portano principalmente alla formazione di etilene; alimentazioni di idrocarburi pesanti favoriscono la formazione di olefine a più alto peso molecolare, butadiene ed idrocarburi aromatici. In Giappone ed Europa occidentale vengono alimentate principalmente nafta e le frazioni petrolifere più pesanti al processo di steam-cracking, permettendo di ottenere butadiene in maniera molto economica. Negli USA vengono utilizzati invece gas naturale e di raffineria, che forniscono quantità di butadiene nettamente inferiori rispetto alle frazioni petrolifere più pesanti.

<b>ALIMENTAZIONE</b>	<b>CONTENUTO DI BUTADIENE</b>
Etano	1-2
Propano	4-7
n-Butano	7-11
Nafta	12-15
Gasolio	18-24

Tabella 1.2 Contenuto di 1,3-butadiene (kg per kg di etilene) per diverse alimentazioni.

La separazione di butadiene da una miscela di idrocarburi C<sub>4</sub> non è possibile da realizzare tramite semplice distillazione, poiché i vari componenti possiedono temperature di ebollizione molto simili e si osserva anche la formazione di miscele azeotropiche. Sono stati sviluppati due processi di estrazione del butadiene:

- i) il più vecchio è un processo di separazione per via chimica, sviluppato dalla Exxon per il trattamento di frazioni C<sub>4</sub> con basso contenuto di butadiene, che si basa sulla formazione di un composto di coordinazione tra butadiene e [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OAc;
- ii) tutti i processi moderni di isolamento del butadiene, si basano invece sul metodo fisico della distillazione estrattiva, impiegando solventi polari aprotici quali: acetone, acetonitrile, furfurale, N-metilpirrolidone, dimetilacetammide e dimetilformammide. Nel processo BASF si ottiene butadiene con una purezza del 99,8% e con una resa del 96% rispetto al butadiene presente nella frazione di idrocarburi C<sub>4</sub>.

### 1.9.3 Deidrogenazione di n-butano e n-buteni

Il n-butano e le miscele di n-buteni presenti nel gas naturale e di raffineria, vengono utilizzati come materiali di partenza per la produzione di butadiene tramite processi di pura deidrogenazione o deidrogenazione in presenza di ossigeno, anche se negli ultimi anni questi processi hanno progressivamente perso di importanza [6]. Le reazioni di deidrogenazione sono endotermiche e vengono condotte per via catalitica.

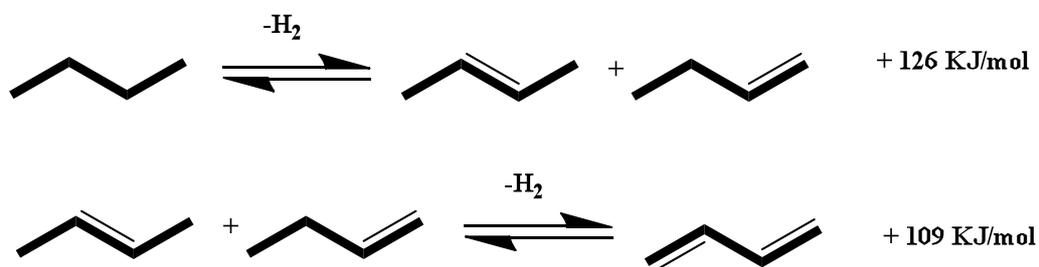


Figura 1.2 Entalpie di deidrogenazione di butano e buteni.

Il processo di produzione di butadiene da n-butano più diffuso attualmente, è il processo Houdry a singolo stadio (processo Catadiene), sviluppato durante la seconda guerra mondiale. Il processo lavora alle condizioni operative di 600-620°C e 0,2-0,4 bar ed il catalizzatore impiegato è un sistema Cr/Al/O. Si registrano conversioni di n-butano intorno al 30-40% e rese in butadiene fino ad un massimo del 63%. Un'altra configurazione di processo per la conversione di butano in butadiene prevede l'aggiunta di vapore. Questo tipo di processo è stato sviluppato dalla Dow utilizzando un catalizzatore Ca-Ni-fosfato, dalla Shell e dalla Phillips Petroleum.

Un metodo alternativo alla deidrogenazione catalitica degli idrocarburi C<sub>4</sub> a butadiene è la deidrogenazione ossidativa, metodo che ha acquisito una discreta importanza. I catalizzatori generalmente impiegati sono costituiti da ossidi misti Bi/Mo e Sn/Sb. Un esempio di processo che si basa su questo metodo è il processo O-X-D (oxidative dehydrogenation) sviluppato dalla Phillips, in cui una miscela di n-buteni, vapore ed aria vengono fatti reagire alla temperatura di 480-600°C su un catalizzatore di composizione non nota. Si ottengono conversioni di buteni intorno al 75-80% e selettività in butadiene dell'88-92%.

### **1.10 Sintesi di 1,3-butadiene da etanolo**

Dal momento che l'etanolo è uno dei building-block rinnovabili più promettenti per l'ottenimento di composti chimici a più alto valore aggiunto, la produzione di 1,3-butadiene da etanolo sembra essere una valida alternativa ai processi attuali. Questa strategia di produzione è nota dai primi anni del XX secolo e possiamo capire come si sia sviluppata ripercorrendo gli eventi storici principali. [10] Nel 1903, Ipatieff osservò che facendo passare etanolo su allumina in polvere posta in un tubo di vetro al rosso, si formavano piccole quantità di 1,3-butadiene (le rese erano molto basse). Nel 1910, Sabatier e Mailhe dimostrarono che alcuni ossidi (ThO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possiedono caratteristiche disidratanti ed agiscono su etanolo trasformandolo quantitativamente in etilene ed acqua, mentre altri (MnO e MgO) possiedono caratteristiche deidrogenanti e trasformano l'alcol in acetaldeide ed idrogeno. Osservarono anche che la maggior parte degli ossidi avrebbe però un'azione mista su etanolo, in parte disidratante ed in parte

deidrogenante. Nel 1915, Ostromislensky riuscì ad ottenere 1,3-butadiene da una miscela di etanolo ed acetaldeide su materiali con azione disidratante (allumina). Nel 1929, Lebedev utilizzò come catalizzatore non più un materiale costituito da un unico ossido, bensì una miscela binaria di ossidi di cui uno con caratteristiche disidratanti e l'altro con caratteristiche deidrogenanti (la composizione del catalizzatore di Lebedev non è mai stata rivelata). Probabilmente l'intento di Lebedev era quello di migliorare il processo di Ostromislensky generando l'acetaldeide in situ direttamente in prossimità del materiale disidratante, in modo da favorire la condensazione con l'alcol. Lebedev depositò il primo brevetto relativo al catalizzatore ed al processo di produzione di 1,3-butadiene da etanolo (processo in continuo con alimentazione in fase gas, con reattore a letto fisso), il quale è stato applicato in Russia su larga scala per la produzione di caucciù. La strategia di produzione di 1,3-butadiene a partire da etanolo è stata ampiamente utilizzata negli anni '30 e '40, in particolare in Russia (tramite il processo Lebedev) e successivamente negli USA. Ebbe particolare sviluppo negli anni della seconda guerra mondiale, trainato dalla crescente domanda di 1,3-butadiene per la produzione di gomma, necessaria all'industria bellica di tutti i paesi coinvolti nel conflitto: in Russia e in USA venne prodotto tramite questi metodi circa il 40% della gomma sintetica. Negli USA, durante la seconda guerra mondiale, la ricerca sulla produzione di 1,3-butadiene da etanolo si è concentrata su un processo a due stadi basato sul lavoro di Ostromislensky, dal quale il processo prende il nome: nel primo reattore avviene la deidrogenazione di etanolo ad acetaldeide; nel secondo viene condotta la reazione di condensazione alimentando contemporaneamente etanolo ed acetaldeide. Pertanto il processo di produzione di 1,3-butadiene a partire da etanolo esiste in due configurazioni [10,11,12].

Già all'inizio degli anni '60, però, lo sviluppo dell'industria petrolchimica rese questi processi non competitivi dal punto di vista economico, pertanto la quasi totalità degli impianti venne smantellata o convertita in altri processi. Negli ultimi decenni, nell'ottica dello sviluppo di vie di produzione più sostenibili, alternative a quelle petrolchimiche, queste strategie hanno suscitato rinnovato interesse nelle compagnie chimiche; attualmente esistono degli impianti per la produzione di 1,3-butadiene a partire da etanolo in Cina ed in India, basati sul processo a due stadi.

a) Processo Lebedev



b) Processo Ostromislensky



Figura 1.3. Processi di produzione di 1,3-butadiene da etanolo.

## 1.11 Catalizzatori per la trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene

Negli anni immediatamente successivi alla seconda guerra mondiale furono pubblicati alcuni interessanti lavori in cui sono riportati vari studi di ricerca eseguiti per la progettazione dei catalizzatori adatti per la produzione di 1,3-butadiene a partire da etanolo [10,11,12]. Nonostante i russi abbiano sempre mantenuto un certo riserbo sulla natura dei componenti del catalizzatore di Lebedev, è ritenuto che questo fosse costituito da una miscela di ossido di magnesio (MgO) e silice (SiO<sub>2</sub>), oltre a piccole quantità di altri ossidi probabilmente aggiunti come promotori. Al fine di comprenderne la composizione, Natta e Rigamonti condussero uno studio sistematico su vari ossidi e miscele binarie di ossidi, confrontando la composizione dei prodotti di reazioni osservati con quella ottenuta dai russi e pubblicata nel 1933 [10]. Da questo studio dedussero che il catalizzatore di Lebedev deve possedere specifiche caratteristiche, sia fisiche che chimiche. Dal punto di vista chimico deve possedere tre azioni specifiche: azione disidratante (fornita da componenti con caratteristiche acide), deidrogenante (fornita da componenti con caratteristiche basiche) e condensante (caratteristica delle sostanze a

natura leggermente acida o basica, non per quelle a carattere neutro), che devono essere regolate opportunamente. In un primo momento eseguirono una serie di prove su catalizzatori costituiti da ossidi singoli, che pur avendo dato cattivi risultati, misero in luce come le tre proprietà (deidrogenante, disidratante e condensante) varino al variare dei componenti. Dedussero che per CuO e ZnO prevale l'azione deidrogenante, per Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> la disidratante e per gli alcali quella condensante. Inoltre osservarono che le rese migliori furono ottenute impiegando MgO, che raccoglie in sé proprietà condensanti e deidrogenanti. In secondo luogo eseguirono esperimenti su miscele binarie e ternarie di ossidi, con lo scopo di trovare le combinazioni in grado di raggiungere il giusto equilibrio fra le tre funzioni catalitiche specifiche. Verificarono che i migliori risultati si ottengono con sistemi misti Mg/Si/O e che miscele di altri ossidi difficilmente possono raggiungere tale equilibrio. Un ultimo gruppo di prove fu condotto su catalizzatori a base di MgO e SiO<sub>2</sub> con aggiunte di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ottenendo ottimi risultati (risultato migliore con un tenore di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 2%): l'ossido di cromo esalterebbe l'azione di MgO sia per quanto riguarda la deidrogenazione che la condensazione ed inoltre stabilizza il catalizzatore nei confronti dell'invecchiamento. Nonostante sia descritta la natura dei componenti che costituiscono il catalizzatore, non è fornita nessuna informazione a proposito delle caratteristiche fisiche del sistema Mg/Si/O né delle modalità di preparazione, nonostante sia riportato che al variare della tipologia di preparazione si ha una variazione nella natura del catalizzatore ed una variazione nella sua attività catalitica. L'unico commento riportato è che il sistema deve possedere una notevole intimità di mescolamento dei componenti.

Durante la seconda guerra mondiale, anche negli USA furono condotti estesi studi sistematici per la progettazione di catalizzatori per la produzione di 1,3-butadiene da etanolo, riportati nel lavoro di Corson et al. del 1950 [11, 12]. L'interesse dei ricercatori americani si concentrò prevalentemente sul processo in due stadi (in particolare sul secondo stadio), ma dal momento che non era nota alcuna informazione precisa sul catalizzatore di Lebedev, analizzarono in parallelo anche materiali che fossero adatti al processo russo ad un solo stadio. Per il processo Lebedev furono testate circa 500 combinazioni diverse di ossidi, secondo un programma di scansione preliminare atto a definire quali aree del sistema periodico fossero efficaci per la trasformazione diretta di etanolo in 1,3-butadiene. Un elevato numero di materiali si è rivelato in grado di produrre piccole quantità di 1,3-butadiene, ma solamente con pochi riuscirono ad ottenere rese significative dal punto di vista commerciale. I sistemi che si sono rivelati più efficaci

sono gli ossidi misti a tre componenti Mg/Cr/Si/O e Mg/Ta/Si/O. I risultati ottenuti dagli americani sono in accordo con quelli riportati da Natta e Rigamonti. Per il secondo stadio del processo Ostromislensky furono preparati e provati 612 catalizzatori, investigando in totale 40 elementi. I catalizzatori con le prestazioni migliori furono le combinazioni binarie Ta/Si/O e Hf/Si/O (la seconda combinazione ha mostrato l'attività più elevata ma il catalizzatore che è stato impiegato industrialmente è costituito dal 2% di Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 98% di SiO<sub>2</sub>, per motivi di costi). Più in generale, le combinazioni che si sono rivelate più efficaci sono state quelle tra silice e ossidi di alcuni elementi di transizione dei gruppi IV e V. Dal lavoro emerge che per entrambi i processi sono attive le stesse aree della tavola periodica ma i catalizzatori più efficaci per ciascuno dei processi non sono intercambiabili. Una volta individuati i materiali più attivi per ciascuno dei due processi, ottimizzarono le condizioni operative. I ricercatori americani affermano che il processo a due stadi è in grado di assicurare conversioni più elevate e prodotti con maggiore purezza: la resa in 1,3-butadiene più elevata ottenuta in laboratorio tramite il processo ad un solo stadio è stata del 56% nell'intervallo di temperatura tra 400 e 425°C, mentre tramite il processo a due stadi è stata raggiunta una resa massima del 64% alla temperatura di 350°C. Conclusero che un processo multistadio sembra essere una strategia più logica, dal momento che i vari intermedi di reazione necessitano di catalizzatori e condizioni di reazione differenti per massimizzare le prestazioni. Nonostante ciò, a fronte di minore resa e purezza in 1,3-butadiene, il processo a singolo stadio risulta più semplice dal punto di vista operativo.

In letteratura si trovano alcuni altri lavori interessanti sullo sviluppo di catalizzatori per la conversione di etanolo in 1,3-butadiene. I più significativi sono riportati in tabella 1.3.

Particolarmente efficienti sembrano essere i catalizzatori MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O e MgO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O sviluppati da Ohnishi et al., che possiedono i risultati in conversione, selettività e resa più alti riportati in letteratura. Questi catalizzatori sono stati preparati tramite impregnazione del materiale MgO-SiO<sub>2</sub> (1:1) con soluzioni acquose di NaOH e KOH e calcinati alla temperatura di 500°C [19].

Catalizzatore	Conversione	Selettività	Resa	T (°C)	Tipo di reattore	Rif.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO (60:40)</b>	100%	73%	73%	425	Letto fluido	[16]
<b>MgO-SiO<sub>2</sub>- Na<sub>2</sub>O</b>	100%	87%	87%	350	Letto fisso	[19]
<b>MgO-SiO<sub>2</sub>- K<sub>2</sub>O</b>	80%	87%	70%	350	Letto fisso	[19]
<b>Sepiolite- MnO<sub>2</sub></b>	70%	63%	44%	300	Circolante	[21]

Tabella 1.3. Altri catalizzatori proposti per la sintesi di 1,3-butadiene da etanolo.

### 1.12 Sintesi di 1-butanolo da etanolo.

È noto che dalla trasformazione di etanolo si possono ottenere altri composti C<sub>4</sub> quali etere etilico, acetato di etile, crotonaldeide e 1-butanolo. La selettività del processo è determinata da fattori di tipo cinetico legati alla natura dei componenti del catalizzatore. In particolare si osserva che con i materiali adatti per la produzione di 1,3-butadiene da etanolo, 1-butanolo è un prodotto frequentemente riscontrato in quantità rilevanti. La sintesi di alcoli superiori a partire da etanolo è generalmente nota come reazione di Guerbet, e vengono impiegati catalizzatori basici o catalizzatori metallici supportati, quali MgO, idrossiapatiti, ossidi misti (MgO-CuO-MnO), zeoliti con cationi alcalini [22, 23, 24, 25].

## **2. REVISIONE DELLA LETTERATURA: TRASFORMAZIONE DI ETANOLO IN 1,3-BUTADIENE E 1- BUTANOLO**

### **2.1 Meccanismo di reazione**

Nonostante i processi di conversione dell'etanolo in composti C<sub>4</sub> siano noti da molto tempo, il meccanismo di formazione è ancora materia di dibattito. Qui di seguito sono riportati alcuni schemi di reazione proposti in letteratura, insieme agli esperimenti più significativi per la discussione ed il chiarimento del reale meccanismo di formazione di 1,3-butadiene ed 1-butanolo a partire da etanolo su catalizzatori acido-base.

#### **1) Il meccanismo classico: la condensazione aldolica.**

Per entrambi i composti 1,3-butadiene ed 1-butanolo, il meccanismo generalmente accettato in letteratura comprende le due reazioni chiave seguenti, entrambe catalizzate da sistemi contenenti siti basici: i) deidrogenazione di etanolo ad acetaldeide; ii) condensazione aldolica di acetaldeide con formazione di 3-idrossibutanale (acetaldolo). Quest'ultima può subire successiva disidratazione a 2-butenale (crotonaldeide), la quale a sua volta può andare incontro a singola o doppia idrogenazione della funzione aldeidica e del doppio legame, a dare rispettivamente 2-buten-1-olo (alcol crotilico) e 1-butanolo. L'alcol crotilico può infine disidratarsi a 1,3-butadiene. In generale, la presenza di siti basici è ritenuta essenziale per le reazioni di deidrogenazione e di condensazione aldolica (in ogni modo quest'ultima può essere catalizzata anche da siti acidi). Le reazioni di disidratazione possono essere catalizzate da siti acidi ma anche avvenire per via termica. Infine, è ritenuto che le idrogenazioni possano avvenire sia tramite H-transfer da etanolo (tramite meccanismo MPV), sia tramite l'idrogeno che si forma in situ dalle reazioni di deidrogenazione.

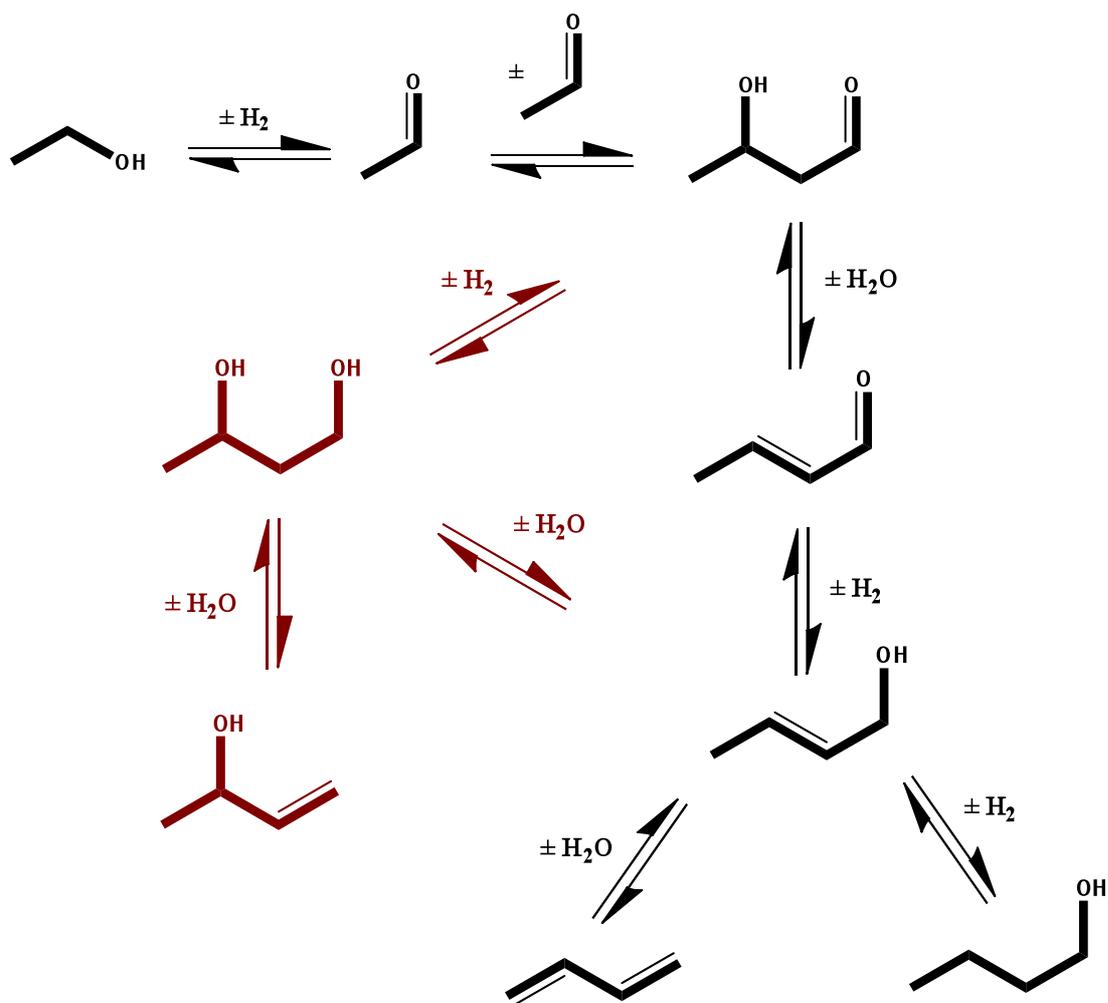


Figura 1.4. Il meccanismo classico di reazione (in nero) ed una proposta alternativa (in rosso).

Questo meccanismo prevede la formazione di acetaldolo e crotonaldeide come intermedi chiave di reazione.

Una proposta alternativa prevede invece la formazione di 1,3-butandiolo per riduzione di acetaldolo, probabilmente da parte di etanolo tramite H-transfer (meccanismo MPV). 1,3-butandiolo può successivamente subire una prima disidratazione a formare alcol crotilico o 3-buten-2-olo, i quali possono entrambi disidratarsi ulteriormente a 1,3-butadiene. Inoltre, dalla riduzione di alcol crotilico si può ottenere 1-butanol (figura 1.4).

Entrambi questi schemi prevedono che la condensazione di molecole C<sub>2</sub> a formare composti C<sub>4</sub> avvenga tramite condensazione aldolica di due molecole di acetaldeide. In letteratura sono riportate anche altre proposte per il meccanismo di formazione di

composti C<sub>4</sub>, che comprendano la condensazione di molecole C<sub>2</sub> anche diverse da acetaldeide. Le più probabili e discusse sono riportate di seguito.

## 2) Condensazione diretta tra acetaldeide ed etanolo.

La condensazione diretta tra etanolo ed acetaldeide può avvenire in due modi:

i) con contemporanea disidratazione a formare alcol crotilico;

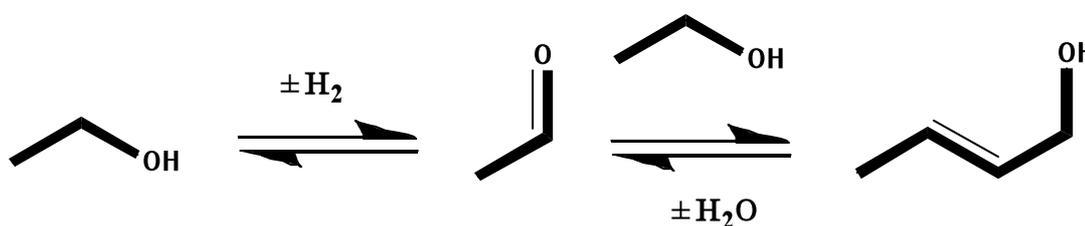


Figura 1.5. Condensazione tra etanolo ed acetaldeide a formare alcol crotilico.

ii) senza eliminazione di acqua a formare 1,3-butandiolo.

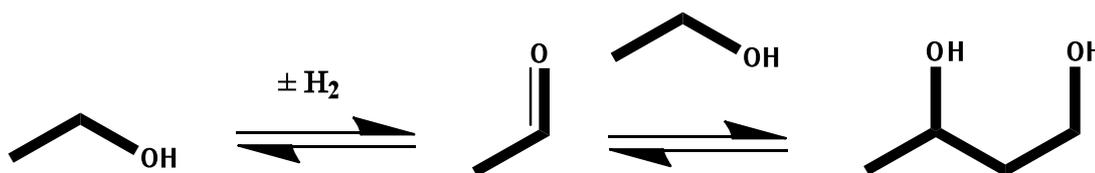


Figura 1.6. Condensazione tra etanolo ed acetaldeide a formare 1,3-BDO.

Entrambi questi schemi di reazione non contemplano la formazione di acetaldolo come intermedio di reazione.

## 3) Condensazione di acetaldeide ed etilene.

L'etilene è un coprodotto di reazione che si forma per disidratazione di etanolo, reazione catalizzata sia dalla presenza di siti acidi che dalla temperatura. Nelle condizioni di

reazione tipiche del processo di produzione di butadiene da etanolo può avvenire la reazione di condensazione di acetaldeide ed etilene, nota come reazione di Prins. Può avvenire con contemporanea disidratazione a formare 3-buten-2-olo oppure senza perdita di acqua a formare 1,3-butandiolo.

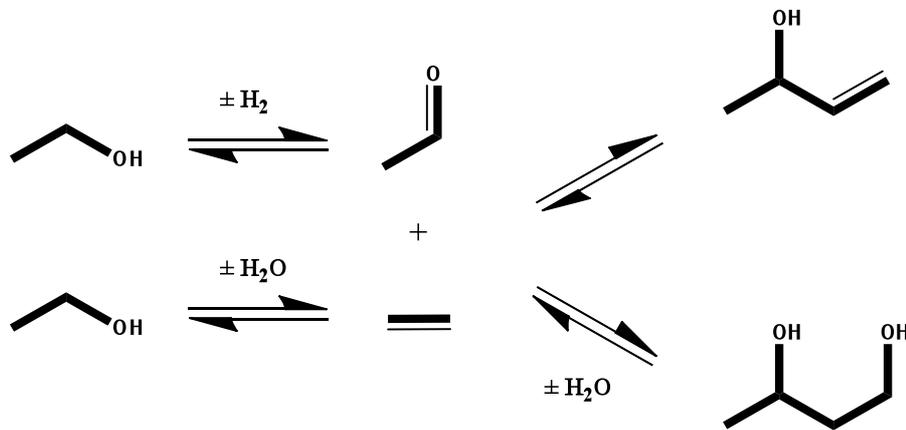


Figura 1.7. Reazione di Prins tra etilene ed acetaldeide.

#### 4) Condensazione diretta di due molecole di etanolo.

È stato anche suggerito che la reazione di condensazione possa avvenire tra due molecole di etanolo a formare 1-butanolo come prodotto primario, con contemporanea eliminazione di acqua. Mentre però le ipotesi 1,2 e 3 spiegano la formazione di entrambi i prodotti C<sub>4</sub> (1,3-butadiene e 1-butanolo) tramite lo stesso schema di reazione, questa proposta tiene conto solamente della formazione di 1-butanolo.

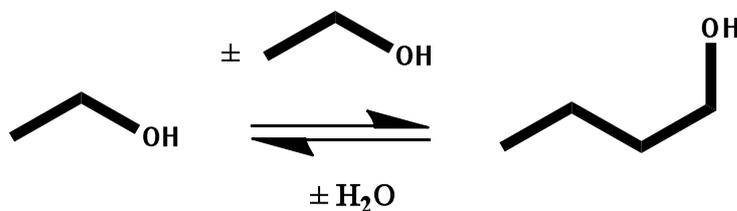


Figura 1.8. Condensazione diretta di due molecole di etanolo a formare 1-butanolo

Esaminando la letteratura che riguarda questi processi, si osserva che è sempre stata posta poca attenzione all'aspetto relativo allo studio del meccanismo di reazione. In generale, gli esperimenti eseguiti risultano poco esaurienti e rigorosi, e la maggior parte delle discussioni riportate rimangono a livello di speculazioni teoriche non supportate da chiare ed univoche evidenze sperimentali. Nella maggior parte dei lavori gli autori si sono occupati di trovare delle prove che riescano a confermare che il meccanismo di formazione di 1,3-butadiene e 1-butanol avviene secondo lo schema 1; in molti casi però l'interpretazione dei risultati risulta ambigua. Gli altri meccanismi di condensazione di molecole  $C_2$  a formare a composti  $C_4$  sono stati solamente menzionati. Di seguito sono riportati i lavori e gli esperimenti più esaurienti e significativi.

Natta e Rigamonti, in un lavoro relativo allo studio dei catalizzatori di Lebedev per la produzione di 1,3-butadiene, hanno esaminato dal punto di vista termodinamico alcuni schemi di reazione congruenti con le proprietà specifiche dei catalizzatori Mg/Si/O (disidratanti, deidrogenanti e condensanti), ed alla luce di tale esame hanno cercato di trarre deduzioni circa la maggiore probabilità che la trasformazione di etanolo in butadiene proceda secondo un certo meccanismo [10]. L'etanolo ed i prodotti che da esso si formano sul catalizzatore possono reagire in diversi modi prevedibili termodinamicamente. L'indirizzo principale verso una reazione o un'altra è perciò determinato principalmente da fattori cinetici, regolati dall'attività specifica o selettiva dei componenti del catalizzatore e dalle loro concentrazioni. In figura 1.9 sono riportate le energie libere di formazione di alcuni composti chiave del meccanismo di reazione. Lo schema che prevede la condensazione di acetaldeide ed etanolo a formare alcol crotilico come prodotto primario, è favorito dal punto di vista termodinamico ma a differenza del meccanismo classico, la reazione di condensazione avviene contemporaneamente a quella di disidratazione. Secondo gli autori questo schema è discutibile dal punto di vista cinetico data l'eterogeneità dei catalizzatori di Lebedev. Le stesse considerazioni sono riportate dagli autori a proposito del meccanismo di condensazione tra due molecole di etanolo e per la condensazione di etilene ed acetaldeide con contemporanea disidratazione. Essi ritengono che lo schema corrispondente al meccanismo classico, sia quello più probabile dal punto di vista cinetico per questo tipo di catalizzatori. Nel lavoro, queste considerazioni teoriche non sono correlate a prove sperimentali.

Nonostante le considerazioni fatte dagli autori non siano probabilmente corrette, questi dati forniscono informazioni utili a proposito della termodinamica delle reazioni coinvolte.

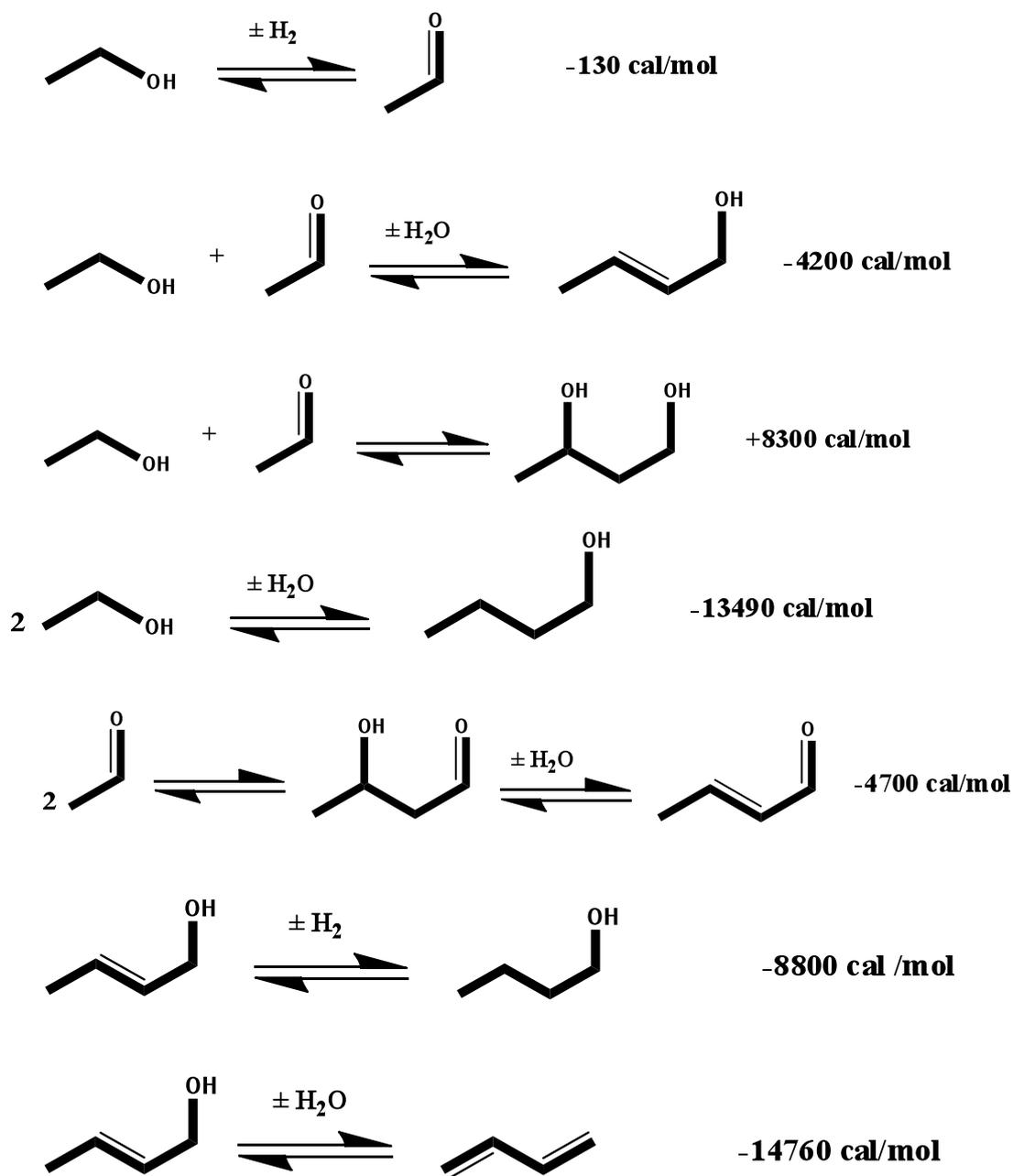


Figura 1.9. Energia libere di formazione per alcune reazioni chiave del meccanismo di reazione.

I ricercatori americani, durante le fasi di sviluppo del processo Ostromislensky, condussero alcuni studi sul meccanismo di formazione di 1,3-butadiene a partire da una miscela di etanolo ed acetaldeide (ovvero riferito al secondo stadio del processo), concludendo che il meccanismo comprende la formazione di crotonaldeide tramite condensazione aldolica di acetaldeide e la successiva deossigenazione a 1,3-butadiene per azione di etanolo. Inoltre, in virtù degli effetti positivi riportati a seguito dell'aggiunta di acetaldeide nell'alimentazione al processo Lebedev, ipotizzarono che il meccanismo di formazione di 1,3-butadiene per il processo a singolo stadio fosse analogo a quello del processo a due stadi.

Quattlebaum et al., a sostegno del meccanismo di condensazione aldolica, riportano che quando la crotonaldeide viene alimentata con etanolo sul catalizzatore Ta/Si/O, la formazione di 1,3-butadiene avviene più rapidamente rispetto a quando viene alimentata acetaldeide con etanolo. Secondo loro questo risultato, unito al fatto che l'acetaldeide converte facilmente in crotonaldeide, indica fortemente che la deossigenazione della crotonaldeide è uno stadio di reazione essenziale nella conversione di etanolo ad 1,3-butadiene. Per verificare anche la possibilità che l'acetaldolo possa essere ridotto da etanolo ad 1,3-butandiolo, alimentarono 1,3-butandiolo nelle stesse condizioni di reazione del processo Ostromislensky: 1,3-butadiene è stato osservato come prodotto di reazione ma la distribuzione complessiva dei prodotti è molto diversa da quella del processo (si ottengono propilene e 1,3-butadiene in rapporto 1:0.73), portando gli autori a scartare la formazione di 1,3-butandiolo come intermedio fondamentale nel processo di formazione di butadiene [12].

Horson et al., analizzarono la reattività di alimentazioni di etanolo contenenti acetaldeide, acetaldolo e crotonaldeide. Per le prove con acetaldeide ed acetaldolo osservarono una produzione di 1,3-butadiene confrontabile: questi risultati lasciano supporre che l'acetaldolo subisca la reazione inversa di condensazione ad acetaldeide e non venga disidratato a crotonaldeide. Nonostante ciò, per la prova con crotonaldeide si forma una quantità maggiore di 1,3-butadiene, risultato che secondo gli autori conferma che questa molecola è un intermedio fondamentale nel meccanismo di reazione. L'alcol crotilico era già stato proposto come materiale di partenza per la produzione di 1,3-butadiene ed anche come intermedio di reazione nel processo a singolo stadio. Quando alimentarono

alcol crotilico nelle condizioni del processo osservarono, insieme ad una veloce e consistente formazione di depositi carboniosi sul catalizzatore, che la disidratazione di alcol crotilico sui catalizzatori Ta/Si/O risultava meno efficiente che sulla SiO<sub>2</sub>. Secondo gli autori, se la disidratazione di alcol crotilico fosse uno stadio di reazione fondamentale, il catalizzatore a base di SiO<sub>2</sub> promosso con TaO<sub>2</sub> dovrebbe essere più efficace della SiO<sub>2</sub> pura. Da queste osservazioni dedussero che l'alcol crotilico non potesse essere un intermedio chiave per il processo. Infine analizzarono anche la reattività 1-butanol e di alcuni butandioli, quali 1,3-, 1,2- e 2,3-butandiolo, nelle condizioni di processo, ed esclusero che queste molecole possano giocare un ruolo fondamentale come intermedi chiave: da 1-butanol non viene prodotto 1,3-butadiene; 1,2- e 2,3- butandioli formano solo tracce di 1,3-butadiene; 1,3-butandiolo è in grado di formare 1,3-butadiene ma in quantità molto inferiori rispetto a quelle di processo [11, 13].

Niiyama et al., hanno studiato l'effetto del tempo di contatto sulla conversione di etanol nei vari prodotti di reazione su un catalizzatore MgO-SiO<sub>2</sub> (75 mol % di MgO) alla temperatura di 380°C.

È da notare che in queste condizioni non viene riportata la formazione di 1-butanol. Gli esperimenti mostrano che la formazione di acetaldeide diminuisce all'aumentare del tempo di contatto e la formazione di 1,3-butadiene possiede un periodo di induzione, suggerendo che l'acetaldeide è un prodotto intermedio mentre 1,3-butadiene è un prodotto finale derivante da reazioni consecutive. Per confermare il meccanismo di reazione hanno studiato la reattività di alcuni composti ipotizzati come intermedi di reazione, nelle stesse condizioni di reazione utilizzate nelle prove con etanol. I risultati sono riportati in tabella 1.5.

<b>Reagenti</b>	<b>Pressione parziale</b>	<b>Resa 1,3-butadiene</b>	<b>Co-prodotti</b>
<b>Etanolo</b>	0,1	0,11	
<b>Acetaldeide</b>	0,1	Tracce	Crotonaldeide
<b>Crotonaldeide</b>	0,01	Tracce	
<b>1,3-BDO</b>	0,01	Tracce	
<b>Etanolo/Acetaldeide</b>	0,1/0,01	0,31	
<b>Etanolo/Crotonaldeide</b>	0,1/0,01	0,36	
<b>1-PrOH/Crotonaldeide</b>	0,1/0,01	0,18	Propionaldeide
<b>2-PrOH/Acetaldeide</b>	0,1/0,01	0,08	Acetone

Tabella 1.5. Formazione di 1,3-butadiene a partire da reagenti diversi sul catalizzatore Mg/Si/O con 75% di MgO alla temperatura di 380°C.

Alimentando 1,3-butandiolo si ha produzione di 1,3-butadiene solamente in tracce, indicando che questo non può essere un intermedio chiave di reazione. Né l'acetaldeide né crotonaldeide convertono a 1,3-butadiene quando alimentate da sole, si ha invece una cospicua produzione di 1,3-butadiene quando alimentate con etanolo. È stato ipotizzato che la riduzione di crotonaldeide ad alcol crotilico possa avvenire tramite due meccanismi: i) da parte dell'idrogeno formato in situ tramite la deidrogenazione di etanolo; ii) tramite reazione di H-transfer da etanolo a crotonaldeide (meccanismo MPV). Gli autori hanno verificato che quando vengono usati 1-propanolo ed isopropanolo al posto di etanolo, si osserva la produzione di 1,3-butadiene ed i corrispondenti prodotti deidrogenati (propionaldeide ed acetone), e che ogni combinazione di alcoli e chetoni o

aldeidi subisce reazione di H-transfer. Quando però l'isopropanolo è stato alimentato da solo nelle condizioni di reazione, non sono stati osservati prodotti di deidrogenazione, concludendo che lo schema di reazione corretto per questo catalizzatore è quello che prevede il trasferimento di idrogeno da parte dell'alcol [20].

Leòn et al., hanno analizzato la reattività di etanolo su catalizzatori costituiti da idrotalciti Mg-Al con rapporto molare Mg/Al pari a 3, preparati con metodi diversi. Gli esperimenti sono stati condotti nell'intervallo di temperatura tra 473 e 723 K. Gli autori hanno studiato la conversione di etanolo in funzione della temperatura, riportando la selettività dei vari prodotti in funzione della conversione (un esempio è riportato in figura 1.16).

Dall'analisi dei risultati, gli autori propongono il meccanismo di reazione riportato in figura 1.14. Essi concludono che si ottengono due prodotti primari da etanolo: etilene ed acetaldeide. L'etilene formato non reagisce ulteriormente, mentre l'acetaldeide subisce reazioni di condensazione successive, come è indicato dalla continua diminuzione della selettività di acetaldeide all'aumentare della conversione di etanolo. Gli autori sostengono che, per il sistema studiato, il meccanismo di condensazione diretta di due molecole di etanolo a formare 1-butanol come prodotto primario non sia rilevante, per due motivi: il profilo di selettività di acetaldeide, che suggerisce che questa partecipa a reazioni successive, e la formazione significativa di 1,3-butadiene che non può derivare da 1-butanol. Il prodotto di condensazione primario rilevato è crotonaldeide, mentre non viene osservato acetaldolo il quale però potrebbe rapidamente disidratare a formare crotonaldeide.

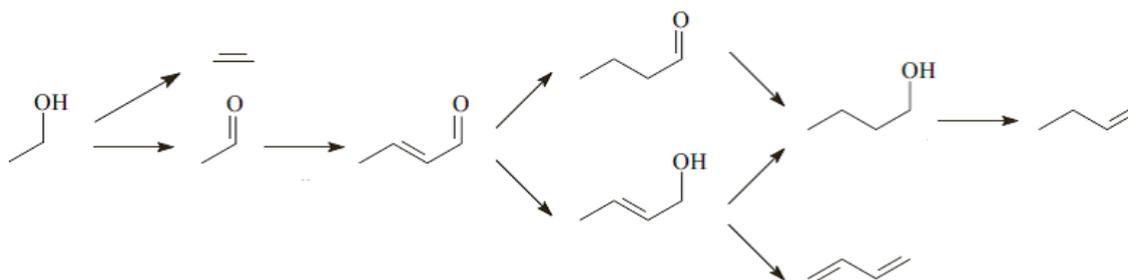


Figura 1.13. Meccanismo di conversione di etanolo su ossidi misti Mg/Al/O.

Quest'ultima può poi seguire due schemi di reazione differenti basati entrambi su reazioni di idrogenazione. Per quanto riguarda le olefine C<sub>4</sub>, 1-butene e 1,3-butadiene, è

ragionevole supporre che si formino per disidratazione di 1-butanolo ed alcol crotilico. A conferma di ciò, per entrambi gli alcoli si osserva che la selettività in funzione della conversione possiede il tipico andamento di un prodotto secondario che subisce ulteriori trasformazioni, mentre le olefine si comportano come prodotti secondari che non reagiscono ulteriormente [28].

Tsuchida et al., hanno sviluppato un materiale molto efficiente nel catalizzare la reazione di Guerbet, ottenendo una selettività in 1-butanolo del 76.3% (il materiale è un'idrossiapatite). Insieme ad 1-butanolo hanno osservato anche la formazione di alcoli superiori ed altri idrocarburi. Gli autori ipotizzano che la formazione di 1-butanolo da etanolo avvenga attraverso la condensazione diretta di due molecole di etanolo (meccanismo 4). Per fare chiarezza sul meccanismo di formazione di alcoli superiori a partire da etanolo, hanno esaminato l'effetto del tempo di contatto sulle rese degli alcoli, alla temperatura di 450 °C. I dati sperimentali sono stati poi confrontati con i risultati ottenuti attraverso delle simulazioni del meccanismo di reazione da loro proposto.

Gli autori hanno osservato che vi è un ottimo accordo tra i risultati sperimentali ed i dati ottenuti attraverso le simulazioni. Questo fatto supporta il meccanismo di formazione di alcoli superiori da etanolo per condensazione diretta degli alcoli. Nonostante ciò gli stessi autori affermano che i risultati ottenuti sperimentalmente non sono in conflitto con il meccanismo della condensazione aldolica, e che sono necessarie ulteriori analisi per fare chiarezza sul reale meccanismo di formazione degli alcoli di Guerbet [24].

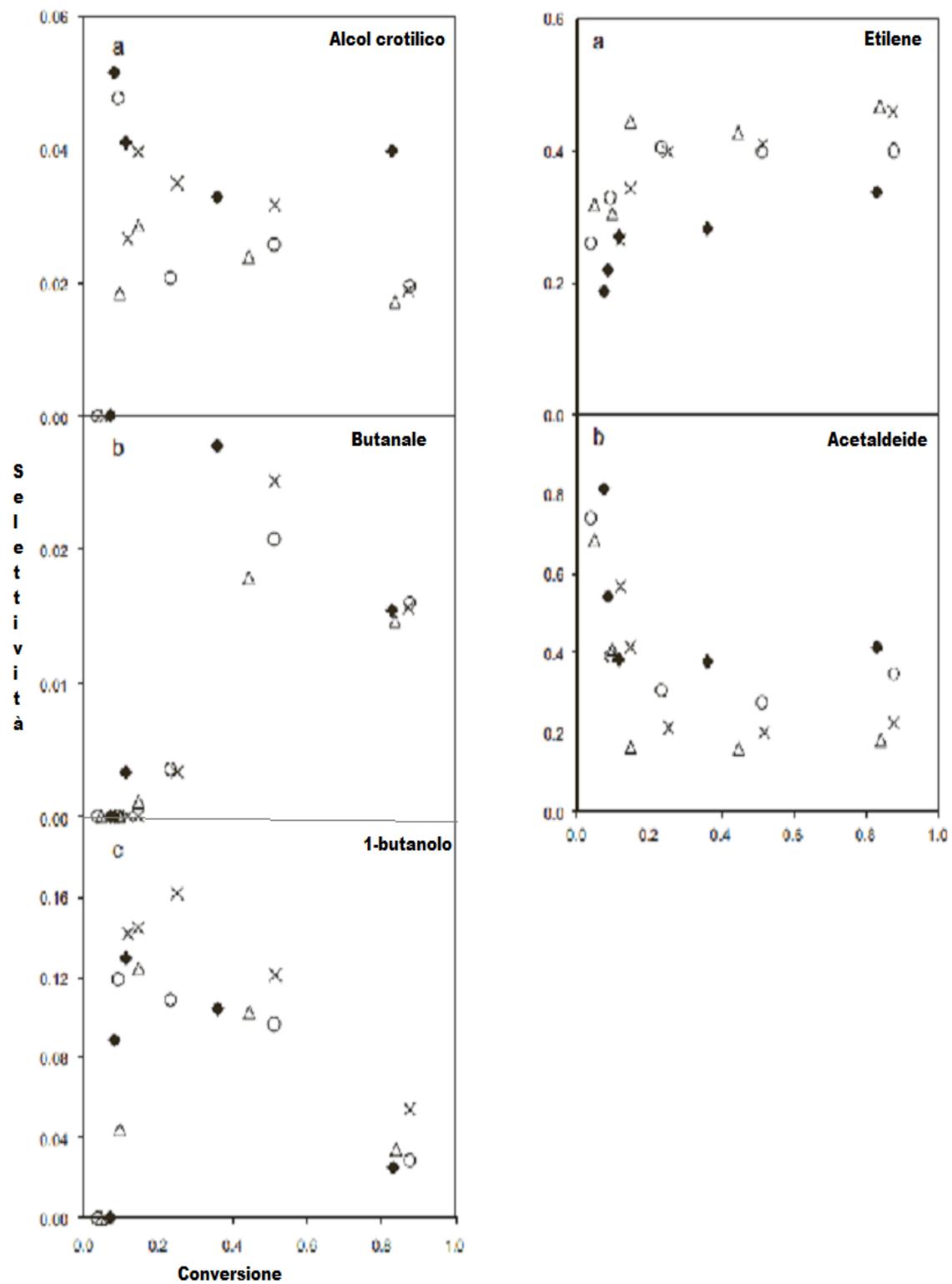


Figura 1.14. Selettività di alcol crotilico, butanale, 1-butanolo, etilene ed acetaldeide in funzione della conversione di etanolo.

## 2.2 Caratteristiche dei catalizzatori

Un meccanismo di reazione così complesso, che comprende tanti tipi di reazioni diverse (deidrogenazioni, disidratazioni, condensazioni, riduzioni MPV), necessita di un catalizzatore eterogeneo multifunzionale con peculiari caratteristiche. Sino dai primi studi condotti sui catalizzatori per la trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene, è stato riportato che un materiale attivo deve possedere le tre funzioni: disidratanti, deidrogenanti e condensanti, le quali sono rispettivamente ricondotte alla presenza di siti acidi per la prima, basici per la seconda ed entrambi per la terza, pertanto risulta essenziale studiare le proprietà acido-base dei catalizzatori e chiarificare il ruolo dei siti attivi [10,11,12,13, 20].

I materiali più studiati, per la produzione di 1,3-butadiene, si basano su miscele di MgO/SiO<sub>2</sub>, eventualmente modificate con aggiunte, in piccole percentuali, di ossidi di altri elementi. Nonostante tutto però, il rapporto ottimale tra i due componenti, così come il loro rispettivo ruolo nel meccanismo di reazione, non sono ancora ben definiti. In letteratura sono riportati alcuni lavori su catalizzatori costituiti da miscele MgO/SiO<sub>2</sub> con rapporti Mg/Si variabili, generalmente compresi tra 3 e 1, ed in tutti i casi sono riportate rese in butadiene del 30-40%. I risultati però non sono in accordo tra di loro a proposito di quale sia il rapporto ottimale tra i due componenti ed il metodo di preparazione più efficace.

Kvisle et al. hanno confrontato i risultati dell'attività catalitica di un catalizzatore Mg/Si/O preparato tramite wet kneading, con una miscela meccanica di MgO e SiO<sub>2</sub> (1:1) ed i singoli ossidi (MgO e SiO<sub>2</sub>), operando alla temperatura di 350°C. Osservarono che, allo stato stazionario (raggiunto dopo circa 1h di reazione), la conversione di etanolo si attestava intorno al 55% per il catalizzatore Mg/Si/O, al 21% per la miscela meccanica, 23% per la SiO<sub>2</sub> e 15% per MgO. Per il Mg/Si/O registrarono una selettività in 1,3-butadiene del 55%, una scarsa selettività per entrambe la miscela meccanica e MgO, nessuna formazione di 1,3-butadiene per la SiO<sub>2</sub>. Pertanto, l'ordine di attività per la trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene osservato per i materiali testati è Mg/Si/O >> MgO + SiO<sub>2</sub> ≈ MgO e lo stesso ordine è stato osservato anche per la formazione di etilene. Al contrario, la formazione di acetaldeide è stata rilevata per tutti e quattro i materiali, SiO<sub>2</sub> compresa. Questo risultato indica che gli ossidi individuali e le loro

miscele meccaniche sono in grado di catalizzare, in maniera più o meno efficace, il primo stadio di reazione relativo alla deidrogenazione di etanolo in acetaldeide, ma apparentemente non sono sufficientemente attivi negli stadi successivi di reazione (condensazione ed idrogenazione), necessari per assicurare elevate rese in 1,3-butadiene. Per avere un'ulteriore conferma di ciò, gli autori confrontarono questi risultati con quelli ottenuti alimentando una miscela etanolo/crotonaldeide (70:30 %)1 sul catalizzatore Mg/Si/O ed i singoli ossidi, osservando che i singoli ossidi sono capaci di catalizzare il trasferimento di idrogeno da etanolo a crotonaldeide ma con un'efficienza minore rispetto all'ossido misto Mg/Si/O, in quanto la produzione di 1,3-butadiene è inferiore. Questo risultato suggerisce che l'associazione di MgO e SiO<sub>2</sub> facilita i processi di H-transfer. Inoltre, dopo circa 90 minuti di reazione, si osserva una pronunciata disattivazione per i singoli ossidi, mentre l'attività dell'ossido misto viene mantenuta. Quest'ultimo si differenzia dai singoli ossidi e dalla miscela meccanica non solo per la maggiore attività, ma anche per la stabilità che possiede nelle condizioni di stato stazionario. Dall'analisi strutturale dei materiali, è emerso che negli ossidi misti Mg/Si/O sono presenti interazioni Mg-O-Si e che questi catalizzatori possiedono un numero di difetti strutturali più elevato. In conclusione, questo studio fa chiarezza a proposito di un concetto importante: dimostra che, sulla base delle spiccate differenze di attività e stabilità tra gli ossidi misti Mg/Si/O e le miscele meccaniche MgO + SiO<sub>2</sub> ed i singoli ossidi, l'effetto sinergico risultante dalla combinazione di MgO e SiO<sub>2</sub> non è legato semplicemente alla presenza di una fase di MgO nella matrice di SiO<sub>2</sub> e viceversa, ma piuttosto alla presenza di interazioni Mg-O-Si. Nonostante ciò, gli autori non sono riusciti a chiarire se la maggiore attività è da attribuirsi alla presenza delle stesse interazioni Mg-O-Si, oppure alla maggiore quantità di difetti strutturali presenti, indotti dalla formazione di queste interazioni [18].

Tsuchida et al., hanno cercato di razionalizzare come varia la selettività della trasformazione di etanolo su catalizzatori con proprietà acide e basiche, in funzione della distribuzione dei siti acidi e basici. Le prove sono state condotte su idrossiapatiti (HAP) che sono materiali noti come catalizzatori acido-base e possiedono entrambi i siti acidi e basici con la caratteristica particolare che questi sono contenuti in un unico reticolo cristallino. La formula stechiometrica è Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> con un rapporto molare Ca/P pari a 1,67. I raggi ionici degli elementi che costituiscono la HAP permettono però una certa libertà di composizione, rendendo la HAP un composto altamente non

stechiometrico con un rapporto molare Ca/P che può variare nell'intervallo che va da 1,50 a 1,67. È stato dimostrato che la perdita di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  viene compensata dall'introduzione di ioni  $\text{H}^+$  e la perdita di ioni  $\text{OH}^-$ , in modo da mantenere la stabilità elettrica. È noto che una HAP altamente cristallina con rapporto Ca/P di 1,50 agisce da catalizzatore acido, con un rapporto di 1,67 agisce da catalizzatore basico, con un rapporto intermedio tra 1,50 e 1,67 possiede entrambe le caratteristiche acide e basiche comportandosi sia da catalizzatore acido che basico.

Gli autori riportano che la distribuzione dei siti acidi e basici sulla superficie del catalizzatore varia con il rapporto Ca/P, che può essere regolato controllando il pH della soluzione durante la preparazione. Sono stati preparati quattro catalizzatori e per ciascuno di essi sono state misurate l'area superficiale specifica e la densità superficiale dei siti acidi e basici. Hanno osservato che la densità di siti acidi diminuisce all'aumentare del rapporto Ca/P, tuttavia i siti acidi sono sempre presenti anche sui catalizzatori con il più alto rapporto Ca/P. Al contrario, i siti basici vengono appena riscontrati su catalizzatori con rapporto  $\text{Ca/P} \leq 1,62$  e per rapporti superiori è osservata un'elevata densità di siti basici. Per ciascun catalizzatore hanno condotto prove di reattività di etanolo con lo scopo di correlare la formazione di etilene, alcoli di Guerbet ed 1,3-butadiene con la variazione di densità di siti acidi e basici.

In figura 1.16 è riportata la relazione tra la selettività di questi composti ed il rapporto Ca/P alla conversione di etanolo del 50% alla temperatura di  $320^\circ\text{C}$ : per rapporti Ca/P bassi (HAP-1 e HAP-2) l'etilene è il prodotto principale di reazione mentre per i rapporti Ca/P la selettività in etilene crolla a valori molto bassi. Gli alcoli di Guerbet non vengono prodotti sul catalizzatore con il più basso rapporto Ca/P (HAP-1) mentre costituiscono i prodotti di reazioni principali per i catalizzatori a più elevato rapporto Ca/P (HAP-3 e HAP-4). L'1,3-butadiene non viene prodotto sulla HAP-1 e viene sintetizzato solo in basse quantità sulle HAP-3 e HAP-4; la massima selettività in 1,3-butadiene si osserva sulla HAP-2, cioè per valori intermedi Ca/P, catalizzatore che possiede un certo bilancio tra siti acidi e basici.

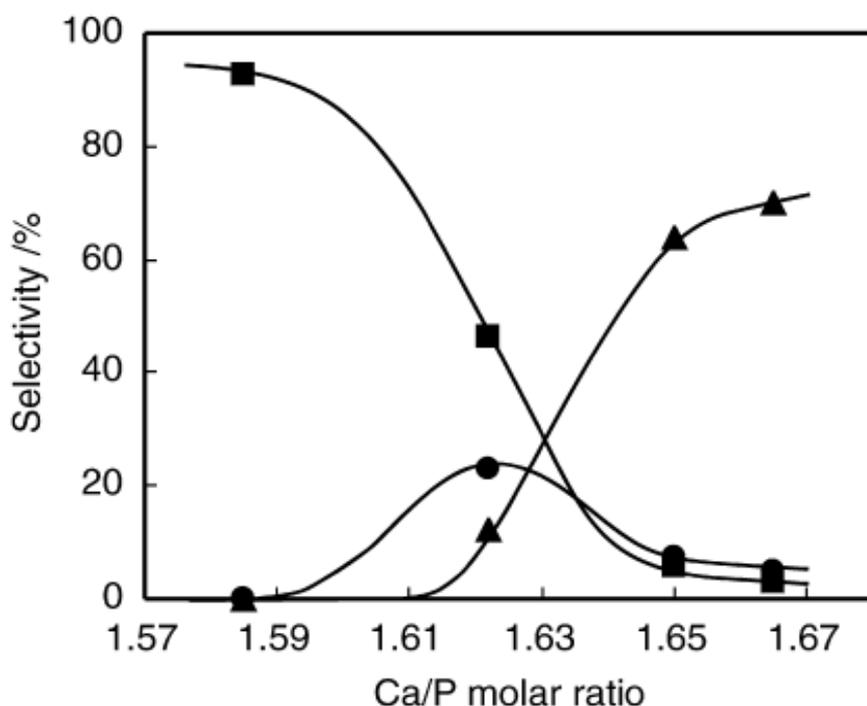


Figura 1.16. Selettività dei prodotti principali alla conversione di etanolo del 50%: (▲) alcoli di Guerbet totali, (●) 1,3-butadiene, (■) etilene.

In questo lavoro gli autori dimostrano che la selettività di etilene, 1,3-butadiene ed alcoli di Guerbet, nella trasformazione di etanolo su catalizzatori con proprietà acide e basiche, è regolata dalla distribuzione relativa dei siti acidi e basici. Si può affermare che la reazione di disidratazione di etanolo è favorita dalla presenza di siti acidi in quanto l'etilene si osserva per tutti catalizzatori, con valori di selettività diversi che seguono la variazione di densità dei siti acidi. Le reazioni di formazione di composti C<sub>4</sub> sembrano avere bisogno della presenza di siti basici, in quanto né 1,3-butadiene né gli alcoli di Guerbet sono stati osservati nella HAP-1. La trasformazione di 1,3-butadiene necessita della presenza di entrambi i siti acidi e basici ed è fondamentale regolare in maniera opportuna il bilancio tra siti acidi e basici [23].

Di Cosimo et al. hanno studiato l'effetto della composizione di ossidi misti Mg-Al con differenti rapporti molarli Mg/Al, sulla struttura e sulle proprietà catalitiche, combinando vari metodi di caratterizzazione con la reazione di trasformazione di etanolo. Prepararono cinque catalizzatori con rapporti Mg/Al compresi nell'intervallo tra 0.5 e 9.0, per decomposizione termale di idrotalciti Mg/Al ottenute per co-precipitazione di soluzioni

acquose di  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  contenenti il rapporto Mg/Al desiderato, a pH costante pari a 10. I precipitati sono stati calcinati in atmosfera di  $\text{N}_2$  alla temperatura di 673K. Le caratteristiche di questi catalizzatori sono poi state confrontate con quelle di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MgO puri, sintetizzati con la stessa procedura. È noto che la struttura e le proprietà superficiali delle idrotalciti Mg-Al e dei corrispondenti ossidi dipendono fortemente dalla composizione chimica e dalla metodologia di sintesi: in particolare la natura, densità e la forza dei siti basici dipende dal contenuto di Al. Gli studi condotti dagli autori mostrano che sulle superfici di MgO e degli ossidi misti Mg/Al/O sono presenti siti basici di diversa natura e forza: il MgO puro possiede forti siti basici corrispondenti prevalentemente alle specie anioniche  $\text{O}^{2-}$  (sono presenti anche siti di media e debole basicità ma il loro contributo è nettamente inferiore); le idrotalciti calcinate possiedono tre tipi di siti basici in superficie: siti a bassa basicità (gruppi OH), media basicità (coppie  $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ ) ed elevata basicità ( $\text{O}^{2-}$ ). L'abbondanza relativa di siti a bassa e media basicità aumenta all'aumentare del contenuto di Al. Inoltre, la densità dei siti basici (per unità di superficie) nelle idrotalciti calcinate dipende dal contenuto di Al: la densità dei siti basici su MgO puro diminuisce considerevolmente per piccole aggiunte di Al, aumenta al crescere del contenuto di Al fino a raggiungere un massimo, senza però mai arrivare ai valori di densità tipici del MgO puro. Le proprietà acide sono invece correlate alla presenza di siti acidi di Lewis costituiti dai cationi  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . L'acidità di Lewis fornita dai cationi metallici è maggiore rispetto all'acidità di Brønsted dei gruppi -OH.

Gli autori hanno cercato di correlare i risultati ottenuti dalle prove di reattività di etanolo con i dati ricavati dalle analisi strutturali dei materiali (in termini di natura, forza e densità dei siti acidi e basici). Le prove di reattività sono state condotte in un reattore a letto fisso alla temperatura di 573K alimentando etanolo in fase gas, rilevando come principali prodotti di reazione: acetaldeide, 1-butanol, etere etilico, etilene e butanale. Come per i sistemi misti Mg/Si/O, l'etanolo sugli ossidi misti Mg/Al/O viene convertito attraverso tre categorie principali di reazioni: deidrogenazione, condensazione e disidratazione e la distribuzione dei prodotti varia al variare delle proprietà acido-base superficiali.

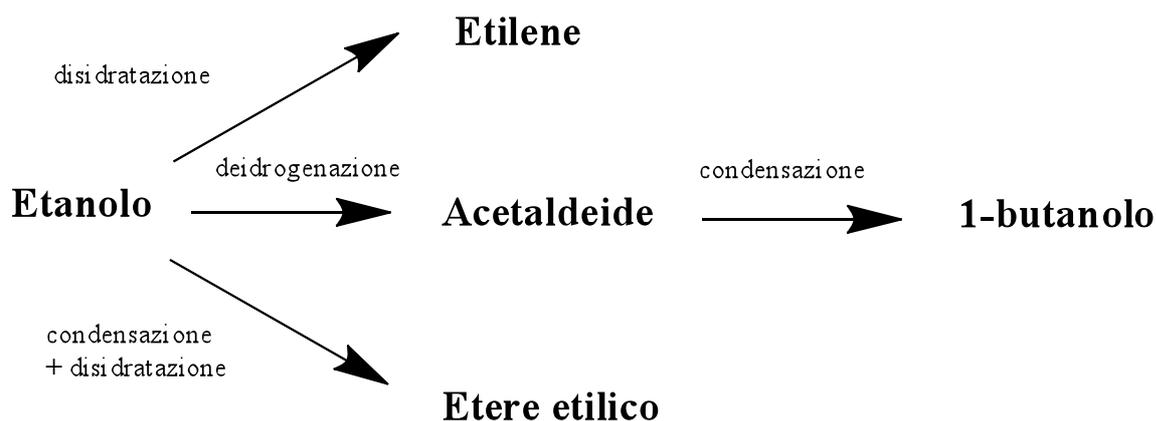


Figura 1.17. Composti C<sub>4</sub> osservati negli esperimenti di conversione di etanolo sui catalizzatori studiati.

Con questi catalizzatori ed in queste condizioni di reazione (grande influenza potrebbe avere la temperatura) non viene menzionata la formazione di 1,3-butadiene. Nel lavoro vengono riportate le velocità di conversione dell'etanolo e di formazione dei principali prodotti riferiti all'attività iniziale per tutti i campioni. Si nota che MgO mostra una scarsa attività: basse velocità di conversione di etanolo e velocità di formazione dei prodotti. La velocità di formazione di acetaldeide, che avviene per deidrogenazione di etanolo, è molto bassa per MgO mentre è piuttosto elevata per campioni CHT con basso contenuto di Al, nei quali si ha un considerevole aumento della densità superficiale di siti attivi costituiti da coppie acido-base.

Questi risultati possono essere spiegati tenendo conto che il meccanismo di formazione di acetaldeide coinvolge l'iniziale adsorbimento di etanolo su un sito costituito da una coppia acido-base con successiva scissione del legame O-H e formazione dell'intermedio etossido; infine uno degli idrogeni  $\alpha$  del gruppo etossido viene estratto ad opera di un altro sito basico forte (figura 1.18).

Il fatto che la velocità di formazione di acetaldeide su MgO sia così bassa, è in accordo con la presenza dominante di ioni isolati O<sup>2-</sup> sulla superficie del materiale che non sarebbero in grado di favorire la formazione dell'intermedio etossido, che richiede piuttosto la presenza di siti costituiti da coppie acido-base forte.

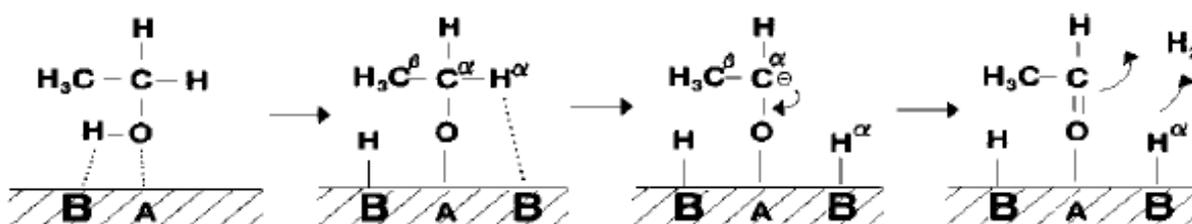


Figura 1.18. Schema di interazione di etanolo con la superficie del catalizzatore e formazione di etossido.

La velocità di conversione di etanolo è molto alta su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mentre per gli ossidi misti Mg/Al/O varia con il contenuto di Al. La velocità di formazione di etilene ed etere dietilico aumenta con il contenuto di Al ed è massima sull' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura, la quale è particolarmente attiva nella formazione di etilene (la velocità di formazione di etilene su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  è circa due ordini di grandezza superiore rispetto ai sistemi misti Mg/Al/O CHT5). La reazione di disidratazione di etanolo sembra avvenire sui siti acidi di Lewis e di Brønsted presenti sulla superficie di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  che per i sistemi Mg/Al/O diventano più numerosi nei campioni CHT ricchi di Al. La velocità di formazione di 1-butanolo raggiunge il massimo per il campione CHT4. Nell'ipotesi che la formazione di 1-butanolo avvenga tramite il classico meccanismo di reazione che prevede la formazione di acetaldeide come intermedio, per condensazione aldolica di due molecole di acetaldeide, gli autori hanno proposto il meccanismo in presentato in figura 1.19 in cui la condensazione aldolica è una reazione bimolecolare che avviene tra due molecole di acetaldeide adiacenti tramite la formazione di un intermedio carbanionico. La reazione di condensazione richiede la presenza di siti costituiti da coppie acido-base forte per la formazione del carbanione ma anche una densità elevata di siti basici. Il campione CHT4 possiede la più elevata densità di siti basici tra i campioni CHT, dato che potrebbe spiegare l'elevata velocità di formazione di 1-butanolo su questo campione.

In questo lavoro gli autori hanno messo in luce il fatto che la selettività del processo di conversione di etanolo a composti  $\text{C}_4$  su materiali con proprietà acido-base, possa dipendere non solo dalla densità relativa di siti acidi e basici, ma anche dalla natura e dalla forza dei siti che si vengono a formare variandone la composizione. Rapporti atomici diversi tra i due ossidi permettono la formazione di materiali con caratteristiche superficiali differenti [25].

Considerazioni analoghe potrebbero essere fatte anche per i sistemi misti Mg/Si/O.

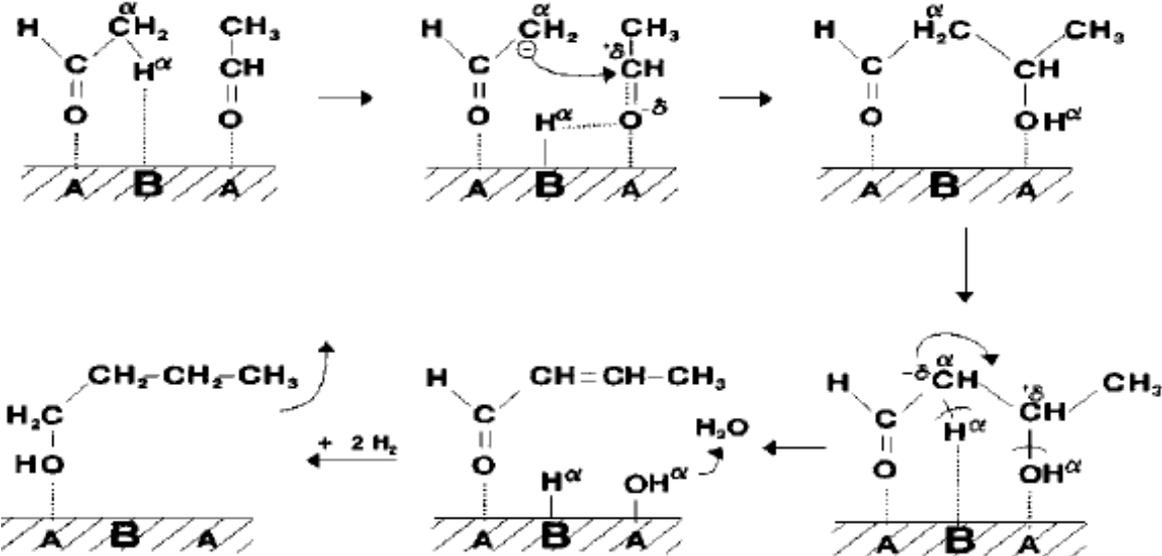


Figura 1.19. Schema di formazione di 1-butanolo tramite condensazione di due molecole di acetaldeide.

### 3. SCOPO DEL LAVORO DI TESI

Durante il lavoro di tesi sono stati condotti degli esperimenti di reattività su un micro-impianto di laboratorio, al fine di fare chiarezza sul meccanismo di formazione di composti  $C_4$  a partire da etanolo. Possiamo suddividere il lavoro in due parti.

#### 1) Parte prima

Nella prima parte è stato condotto uno studio meccanicistico utilizzando MgO come catalizzatore modello. MgO è un materiale che possiede spiccate proprietà basiche e la funzionalità basica è ritenuta essere essenziale negli stadi di deidrogenazione degli alcoli e di condensazione di molecole  $C_2$  a formare composti  $C_4$ . L'obiettivo della prima parte del lavoro era quello di riuscire ad individuare gli intermedi chiave coinvolti nel processo e verificare quali fossero le molecole interessate nello stadio di condensazione. In figura 3.1 è raffigurato uno schema in cui sono riportati tutti i possibili schemi di condensazione di molecole  $C_2$  e gli eventuali intermedi che si possono formare.

Sono state condotte prove di reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto. Dal momento che l'obiettivo di queste prove era quello di riuscire ad individuare gli intermedi di reazioni, i tempi di contatto impiegati sono molto più bassi rispetto a quelli generalmente utilizzati. Successivamente è stata studiata anche la reattività in funzione del tempo di contatto dei possibili intermedi chiave di reazione:

1. • acetaldolo
2. • 1,3-BDO
3. • alcol crotilico
4. • 3-buten-2-olo

## 2) Parte seconda

Nella seconda parte del lavoro è stata studiata la reattività di etanolo su catalizzatori Mg/Si/O con diverso rapporto atomico Mg/Si e confrontata con quella di MgO e SiO<sub>2</sub>. I sistemi Mg/Si/O sono caratterizzati da entrambe le funzionalità acida e basica. Mentre la funzionalità basica è considerata responsabile degli stadi di deidrogenazione e condensazione, la funzionalità acida è ritenuta essenziale nel processo di trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene per catalizzare gli stadi di disidratazione. Lo scopo di questa seconda parte del lavoro è quella di razionalizzare l'influenza delle caratteristiche acido-base del catalizzatore sulla selettività del processo di conversione di etanolo a 1,3-butadiene e 1-butanol.

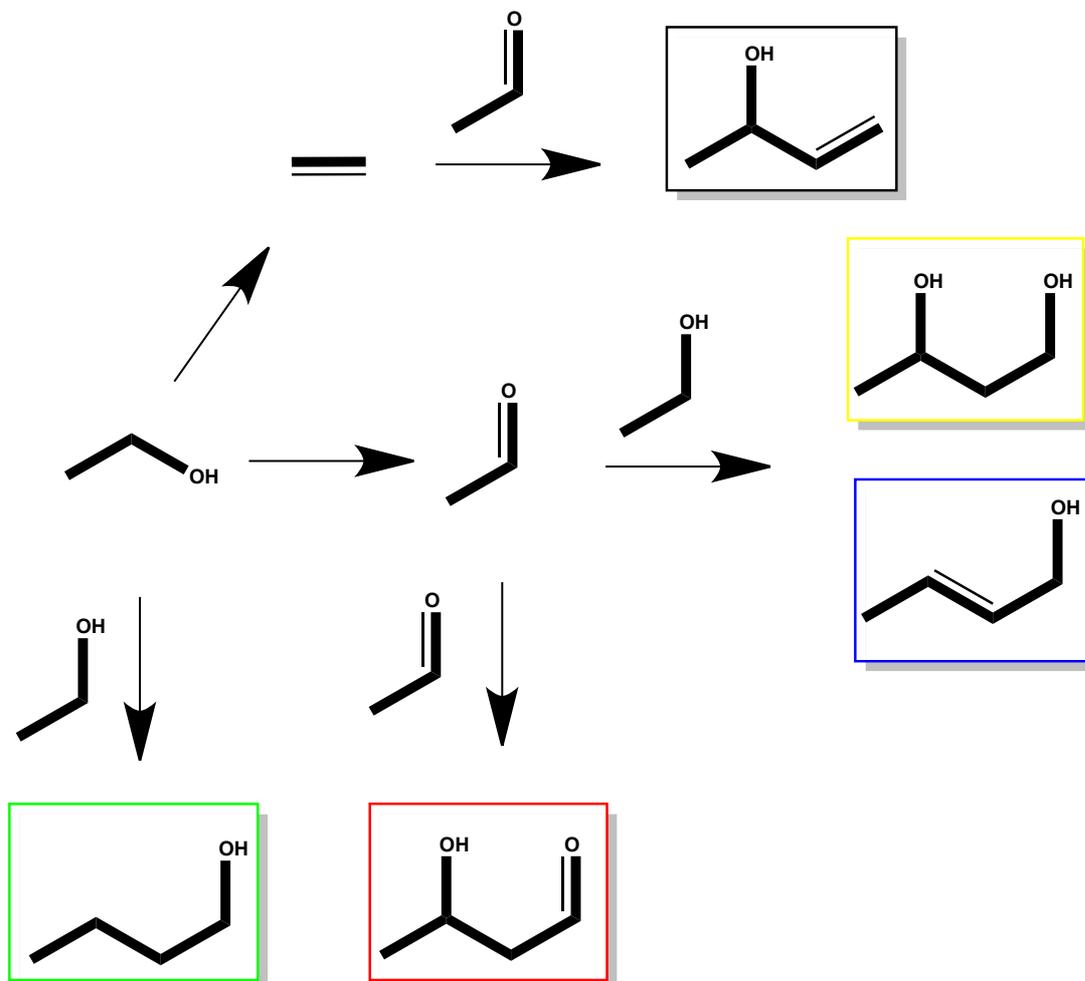


Figura 3.1 Possibili schemi di condensazione e formazione degli intermedi chiave.

## **4. PARTE SPERIMENTALE**

### **4.1 Catalizzatori: sintesi e caratterizzazione**

Sono stati sintetizzati un catalizzatore a base di MgO, uno a base di SiO<sub>2</sub> e cinque catalizzatori corrispondenti a sistemi misti Mg/Si/O con diverso rapporto atomico Mg/Si: Mg/Si = 9,4,3,2,1.

#### **4.1.1 Sintesi di MgO**

Per la sintesi di MgO, come reagenti di partenza sono stati utilizzati nitrato di magnesio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) e carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sono stati solubilizzati nelle opportune quantità di acqua (soluzione dei cationi e degli anioni). La soluzione di Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O è stata posta nell'imbutto sgocciolatore, mentre quella di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in un becker in cui sono stati inseriti un elettrodo per il controllo del pH ed un termometro. La soluzione dei cationi è stata sgocciolata all'interno del becker contenente la soluzione degli anioni, mantenendo la temperatura in un intervallo compreso tra 50 e 60°C (più vicina a 50°C) ed il pH nell'intervallo compreso tra 9.9 e 10.1. Il pH è stato aggiustato con una soluzione di NaOH 3M. Terminata questa operazione, la soluzione contenente il precipitato è stata mantenuta a temperatura costante (sempre nell'intervallo di temperatura 50-60°C) e pH costante (intorno a 10) per circa 40 minuti. Il precipitato è stato lavato con 3.5 litri di acqua alla temperatura di 40°C ed essiccato in stufa a 90°C per una notte. Infine il solido è stato calcinato alla temperatura di 450°C per 8 ore.

### 4.1.2 Sintesi degli ossidi misti Mg/Si/O

Gli ossidi misti Mg/Si/ sono stati preparati tramite metodo sol-gel, utilizzando come reagenti di partenza nitrato di magnesio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e tetraetil ortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ).

Il  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  è stato solubilizzato nell'opportuna quantità di acqua all'interno di un becker, posto in un bagno riscaldante. È stato aggiunto etanolo ed il bagno è stato scaldato fino alla temperatura di 45-50°C; quindi è stata aggiunta la corretta quantità di TEOS, calcolata in funzione del rapporto tra gli atomi di Mg e Si desiderato ed, immediatamente dopo, il catalizzatore ( $\text{HNO}_3$ ) fino a raggiungere il pH opportuno. È stata mantenuta l'agitazione fino alla formazione del gel. In caso di variazioni di pH, quest'ultimo è stato aggiustato tramite ulteriori aggiunte di acido o base. Una volta raffreddato, il gel è stato prima lasciato in stufa alla temperatura di 65°C per 5 ore e poi trattato termicamente in forno, utilizzando una rampa di 10°C/min fino alla temperatura di 600°C e mantenuto a questa temperatura per 30 minuti.

Le quantità di acqua ed etanolo opportune sono state calcolate tramite le relazioni:

$$\text{mol H}_2\text{O} / (\text{mol Si} + \text{mol Mg}) = 12$$

$$(\text{mol Si} + \text{mol Mg}) / \text{mol EtOH} = 0,25$$

### 4.1.3 Caratterizzazione: misure di area superficiale

Le misure di area superficiale si basano sul principio dell'adsorbimento fisico di una molecola in fase gas sulla superficie di un solido. Le analisi vengono condotte su una superficie pulita nel vuoto, aumentando progressivamente la quantità di adsorbitivo inserita nella cella in cui è contenuto il campione. La pressione viene generalmente aumentata fino a raggiungere la pressione atmosferica. Il massimo di adsorbimento è ottenuto a temperature vicine a quella di condensazione dell'adsorbato, quindi la misura viene condotta a temperatura costante corrispondente a quella di condensazione del gas utilizzato. La determinazione dell'area superficiale si ottiene attraverso la misura della copertura della superficie da parte del monostrato, il primo strato di molecole adsorbite. Conoscendo il volume di monostrato si può ricavare il numero di molecole adsorbite

sulla superficie e, nota l'area della sezione della molecola, l'area superficiale del campione analizzato. Fisicamente però non si osserva la sola formazione del monostrato: all'aumentare della pressione del gas, si ha la formazione di strati multipli ed impossibile misurare strumentalmente il volume del monostrato. È necessario utilizzare dei metodi matematici, basati su modelli teorici del fenomeno di adsorbimento, che siano in grado di fornire una stima del volume del monostrato a partire dalla misura della quantità totale assorbita.

L'area superficiale specifica dei catalizzatori sintetizzati è stata misurata attraverso il metodo BET (Brunauer-Emmet-Teller) a singolo punto. L'equazione che mette in relazione il volume di monostrato con il volume adsorbito totale e la pressione alla quale avviene l'adsorbimento è la seguente:

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p^\circ}$$

dove i vari termini corrispondono a:

V = volume adsorbito

$V_m$  = volume monostrato

$p/p^\circ$  = pressione relativa all'equilibrio

C = coefficiente di adsorbimento.

Inserendo i valori dell'isoterma di adsorbimento all'interno dell'equazione, si possono ricavare  $V_m$  e C.

L'errore percentuale, derivante dalle approssimazioni del modello BET, corrisponde a circa il 10% dell'area superficiale, per valori superiori a  $1\text{m}^2$ ; sotto questo limite il valore calcolato non può essere considerato affidabile.

Le analisi sono state condotte utilizzando lo strumento Carlo ErbaSorpty 1700. Sono stati inseriti circa 0.2-0.5g di catalizzatore all'interno del contenitore porta-campione, il quale è stato riscaldato a 150°C sotto vuoto in modo da indurre il rilascio di tutte le molecole adsorbite sulla superficie (acqua, CO<sub>2</sub>, eccetera). Successivamente il contenitore è stato immerso in un bagno di azoto liquido e l'adsorbimento è stato condotto con azoto gassoso. I risultati per ciascun catalizzatore sono riportati in tabella 4.1.

Catalizzatore	%Si	A_BET (m <sup>2</sup> /g)
MgO	0	85
9	10	25
4	20	47
3	25	37
2	33	63
1	50	102
SiO <sub>2</sub>	100	24

Tabella 4.1. Misure di area superficiale specifica.

## 4.2 Descrizione dell'impianto

Gli esperimenti sono stati eseguiti in un micro-impianto da laboratorio, il cui schema è riportato in figura 4.1. I gas (ossigeno ed elio) vengono alimentati da due *mass flow meter* (MF-1 e MF-2) all'interno di una fascia riscaldata collegata ad un controllore di temperatura (Tc2). I reagenti liquidi vengono alimentati attraverso una pompa ad infusione ad alta precisione all'interno della stessa fascia riscaldata, nella quale i reagenti vengono vaporizzati e miscelati con He. La temperatura della fascia riscaldata in ingresso viene scelta in base alla temperatura di vaporizzazione del reagente utilizzato.

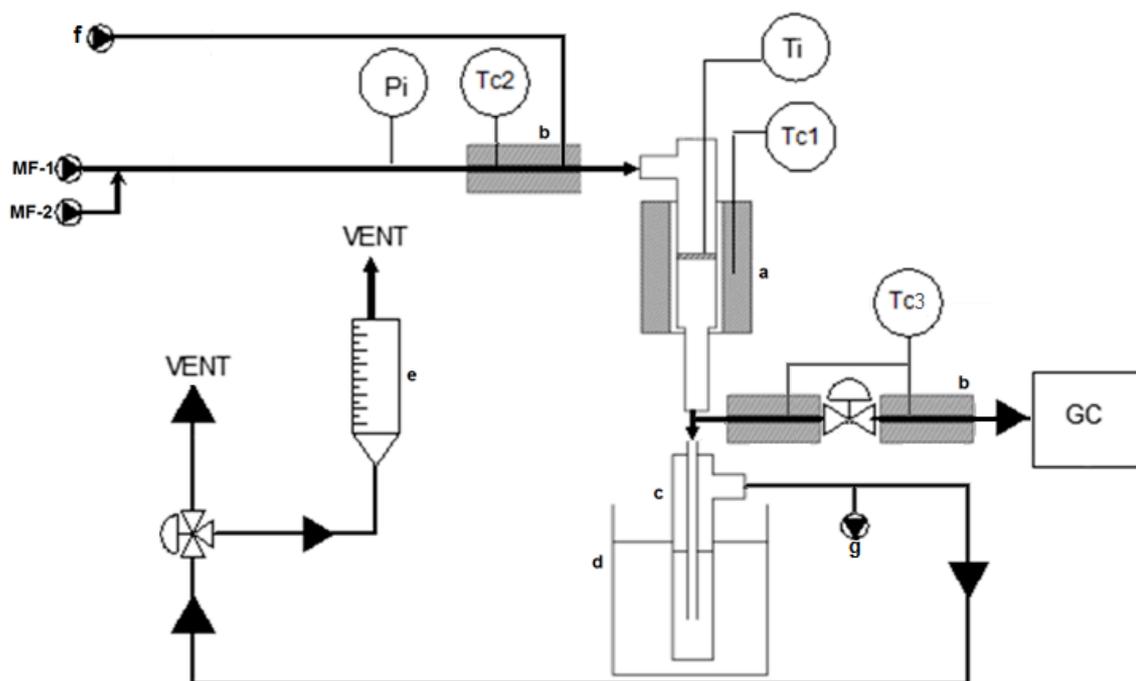


Figura 4.1. Schema del micro-impianto da laboratorio. Elementi che costituiscono l'impianto: a - Forno; b – Fasce riscaldanti; c – Gorgogliatore; d – Bagno di ghiaccio; e – Flussimetro; f – Alimentazione liquida; g – Setto poroso per il prelievo manuale.

La fascia riscaldante in ingresso è direttamente collegata alla testa del reattore. È stato utilizzato un reattore in vetro a letto fisso, posto all'interno di un forno collegato ad un controllore di temperatura (Tc1). L'altezza massima del letto catalitico, così come la posizione in cui porre il solido, è stata decisa in base al profilo di temperatura del forno determinato in precedenza: è necessario che tutto il letto catalitico si trovi alla stessa temperatura, pertanto è stata identificata la zona isoterma del forno. La temperatura del letto catalitico viene letta tramite una termocoppia (TI), inserita all'interno del reattore in modo tale che la punta del porta-termocoppia tocchi la base del letto. La pressione all'interno dell'impianto è misurata da un manometro che funge da indicatore (PI). All'uscita del reattore i gas vengono fatti passare all'interno di un gorgogliatore immerso in un bagno di ghiaccio, contenente acetone per solubilizzare i composti organici condensabili. Il gorgogliatore è direttamente collegato al vent, in cui vengono scaricati tutti gli incondensabili. All'uscita del gorgogliatore è posto un setto poroso per poter

eseguire il prelievo manuale degli incondensabili con siringa. Sulla linea che collega la coda del reattore con il gorgogliatore, è posto un raccordo a T al quale è collegata anche una seconda linea (riscaldata attraverso una fascia collegata al controllore di temperatura Tc3) che permette di inviare il flusso in uscita dal reattore direttamente al gascromatografo. Su questa linea è presente una valvola manuale che viene tenuta chiusa durante il decorso della prova ed aperta per il breve periodo necessario ad eseguire l'analisi on-line. L'impianto è anche dotato di un flussimetro a bolle che viene collegato in uscita al reattore per controllare che il flusso del gas sia corretto.

### **4.3 Metodo analitico**

Per ciascuna prova catalitica sono state eseguite tre analisi cromatografiche per la quantificazione dei prodotti di reazione.

Una prima analisi viene eseguita sulla soluzione di acetone contenuta all'interno del gorgogliatore. In acetone sono solubilizzati i composti organici condensabili. A fine reazione la soluzione viene inserita all'interno di un matraccio tarato e portato a volume con acetone. Viene prelevata con una siringa un'aliquota di 1 $\mu$ L ed iniettata all'interno di un gascromatografo dove, grazie ad un flusso di elio, i composti vaporizzati vengono fatti passare in una colonna capillare con fase stazionaria in silice fusa Sil 8 CB, posta in un forno programmabile, ed in seguito inviati ad un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Questo tipo di rivelatore è particolarmente indicato per le sostanze organiche. I prodotti in uscita dalla colonna vengono fatti passare attraverso una fiamma alimentata da idrogeno ed aria che funge da sorgente di ioni, pirolizzando i composti organici e producendo atomi caricati positivamente (cationi) ed elettroni. Al fine di determinare tali ioni, due elettrodi sono disposti lungo il percorso della fiamma, il primo, caricato positivamente, è posto all'uscita del bruciatore, l'altro, caricato negativamente, è posizionato lungo la fiamma. I cationi prodotti dall'elevato calore della fiamma vengono attratti dall'elettrodo negativo. Nel momento dell'incontro del catione con l'elettrodo negativo, questi gli cede gli elettroni mancanti generando una debole corrente tra i due elettrodi. La corrente viene rilevata tramite un sensibile amperometro. La soluzione è generalmente costituita da una miscela molto complessa di prodotti, pertanto, per

favorire l'eluizione ottimale di tutti i composti, il forno è stato programmato con una certa sequenza di temperatura. Tramite questa analisi si quantificano i seguenti composti:

- 1-propanolo
- 3-buten-2-olo
- 2-butanone
- 2-butanolo
- butanale
- 3-buten-1-olo
- 2-butenale
- 2-buten-1-olo
- 1-butanolo.

Per ciascuno di questi prodotti, lo strumento è stato precedentemente calibrato iniettando soluzioni a titolo noto a concentrazione variabile, in modo da ricavare la corrispondente retta di taratura attraverso la regressione lineare dei dati ottenuti. I fattori di risposta ricavati sono stati utilizzati durante l'elaborazione dati.

Sono stati quantificati anche i seguenti prodotti:

- composti C<sub>5</sub>
- composti C<sub>6</sub>
- composti C<sub>7</sub>
- composti aromatici.

I prodotti appartenenti a queste classi di composti non sono stati quantificati singolarmente, a causa della complessità della miscela, ma sono stati raggruppati insieme per categoria. Nell'elaborazione dati sono stati utilizzati dei fattori di risposta tipici per questi tipi di composti.

Una seconda analisi viene condotta sul flusso in uscita dal reattore tramite analisi on-line eseguita sullo stesso strumento in cui vengono analizzate le soluzioni del gorgogliatore. La linea in uscita dal reattore è collegata al gascromatografo attraverso una fascia

riscaldata mantenuta alla temperatura di 220°C, in modo da non far condensare i prodotti presenti nel flusso in uscita lungo la linea. Lungo la linea è presente una valvola manuale che durante l'esperimento viene generalmente tenuta chiusa in modo da far passare il flusso interamente nel gorgogliatore. Questa viene aperta per pochi minuti in modo da far caricare un loop (volume di 100uL), la cui uscita è collegata direttamente al vent. Per questa analisi viene mantenuta la stessa sequenza di temperatura del forno utilizzata per l'analisi della soluzione di acetone. Tramite l'analisi on-line del flusso in uscita dal reattore vengono quantificati i seguenti prodotti:

- etanolo
- acetaldeide
- etilene
- MVK

Per i primi tre prodotti lo strumento è stato precedentemente calibrato alimentando ciascuno di essi nell'impianto in flussi diversi a frazione molare nota, in modo da poter ricavare la corrispondente retta di taratura. Per l'elaborazione dati dell'analisi on-line è necessario considerare anche il flusso totale uscente ( $\text{moli}_{\text{TOT}}/\text{min}$ ).

Per il MVK lo strumento è stato calibrato come per i composti analizzati in soluzione.

Una terza analisi viene eseguita sul flusso in uscita dal gorgogliatore. Un volume di 1mL viene prelevato con una siringa da gas attraverso un setto ed iniettato all'interno di un secondo GC-FID in cui è utilizzata la colonna capillare con fase stazionaria  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KCl}$ . Il forno è mantenuto alla temperatura costante di 80°C. Tramite questa analisi vengono quantificati buteni e 1,3-butadiene. Lo strumento è stato precedentemente tarato iniettando volumi diversi di una miscela in fase gas, prelevata da una bombola, di buteni e 1,3-butadiene in He a composizione nota. Per l'elaborazione dati dell'analisi on-line è necessario considerare anche il flusso totale uscente ( $\text{moli}_{\text{TOT}}/\text{min}$ ).

Per l'identificazione dei prodotti contenuti nel flusso uscente dal reattore, sono state effettuate delle analisi GC-MS (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer), in cui uno spettrometro di massa è collegato all'uscita del gas cromatografo. Accoppiando queste due tecniche di analisi, per ciascun composto eluito dal GC è possibile ottenere uno spettro di massa e confrontando gli spettri ottenuti con quelli contenuti nel database del

NIST è possibile fare un'identificazione della molecola. La colonna presente nel GC è la stessa utilizzata nel nostro impianto per le analisi on-line e della soluzione del gorgogliatore. Questo ci ha permesso non solo di identificare i vari prodotti ma anche di attribuire l'ordine di eluizione con maggiore facilità.

#### 4.4 Parametri operativi

- **Tempo di contatto:** il tempo di contatto è stato calcolato secondo la formula:

$$\tau (s) = \frac{\text{volume di catalizzatore (ml)}}{\text{flusso totale } \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)} \cdot 60 \left(\frac{s}{\text{min}}\right)$$

Dove al denominatore è presente il flusso totale, di inerte e reagenti, che arriva al catalizzatore.

- **Dimensione dei pellet:** 30-60 mesh.
- **Pressione:** atmosferica.
- **Temperatura del letto catalitico:** 200-450°C
- **Procedura di rigenerazione:** durante la reazione sul catalizzatore si depositano depositi carboniosi. I catalizzatori sono stati rigenerati alla temperatura di 450°C, in presenza di un flusso di 20 ml/min di He e 5 ml/min di O<sub>2</sub>.

#### 4.5 Elaborazione dati

Per l'elaborazione dati sono state utilizzate le seguenti equazioni:

- **Conversione**

$$Conversione_X (\%) = \frac{n^\circ C_X^{IN} - n^\circ C_X^{OUT}}{n^\circ C_X^{IN}} \cdot 100$$

La conversione del reagente X, è stata riferita al numero di atomi di carbonio della molecola di reagente, quindi i vari termini sono stati calcolati moltiplicando le moli di reagente per il numero di atomi di carbonio. Le moli di reagente in ingresso sono state calcolate in base alla differenza di peso della siringa con il quale è stato iniettato nell'impianto. Le moli di reagente in uscita sono state determinate tramite analisi cromatografica.

- **Resa**

$$Resa_J (\%) = \frac{n^\circ C_J^{OUT}}{n^\circ C_X^{IN}} \cdot 100$$

Anche le rese dei prodotti J sono riferite al numero di atomi di carbonio. Le moli uscenti vengono determinate tramite analisi cromatografica.

- **Selettività**

$$Selettività_J (\%) = (Resa/Conversione) \cdot 100$$

- **Bilancio al carbonio**

$$B (\%) = \sum Resa_j / Conversione \cdot 100$$

- **Calcolo dei prodotti pesanti**

$$Selettività\ pesanti (\%) = (1-B) \cdot 100$$

Per pesanti si intendono quelle molecole complesse altobollenti che non riusciamo a vedere tramite analisi gascromatografica e vengono calcolati di conseguenza in base all'ammanto al bilancio totale di materia. Questi composti tendono a depositarsi sulla superficie del catalizzatore.

## **5. RISULTATI E DISCUSSIONE – PARTE PRIMA: IL MECCANISMO DI REAZIONE**

### **5.1 Reattività di etanolo**

#### **5.1.1 Screening di temperatura**

Come prima cosa è stato effettuato uno studio sull'attività catalitica del MgO per la conversione di etanolo in funzione della temperatura. Sono state condotte una serie di prove catalitiche nell'intervallo di temperatura 200-450°C alimentando etanolo con una frazione molare del 2%, in un intervallo di tempo di contatto tra 0,1 e 1 secondi (calcolato alla temperatura di reazione). Dall'esame della letteratura, la temperatura sembra essere un parametro che ha una grande influenza sul decorso della reazione, in particolare sulla selettività del processo: le basse temperature (200-250°C) sembrano favorire la formazione di 1-butanolo come prodotto principale, le alte temperature (350-450°C) la formazione di 1,3-butadiene. Per la valutazione del cammino di reazione, sono state scelte come temperature rappresentative, le due temperature di 250 e 400°C. Infatti, il valore più basso è risultato essere il minimo necessario per osservare una conversione significativa di etanolo nelle condizioni utilizzate, mentre il valore più alto corrisponde a quello in cui il MgO mostra una buona attività combinata con una resa limitata in composti che costituiscono un ammanco al bilancio al carbonio. Inoltre queste temperature corrispondono circa a quelle ottimali, riscontrate in letteratura, per la produzione di 1-butanolo (Guerbet) e 1,3-butadiene (Lebedev). I composti che costituiscono un ammanco al bilancio al carbonio, comprendono principalmente composti pesanti, derivanti da reazioni di condensazione successive, che si depositano sulla superficie del catalizzatore, ma anche composti leggeri quali CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. La formazione di CO<sub>2</sub> può essere ricondotta a due fenomeni:

- i) reforming di etanolo o di altri prodotti, tramite l'acqua che si forma a seguito delle reazioni di disidratazione. Il reforming di etanolo porta alla formazione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , pertanto l'idrogeno che si forma nell'ambiente di reazione può derivare sia dalle reazioni di deidrogenazione che di reforming.
- ii) decarbonatazione della superficie del catalizzatore: infatti la  $\text{CO}_2$  atmosferica si può adsorbire sui siti basici presenti sulla superficie del  $\text{MgO}$  a formare carbonati e bicarbonati [25]. In ogni modo, prima di ciascuna prova i catalizzatori sono stati pretrattati alla temperatura di  $450^\circ\text{C}$  per 30 minuti, sotto flusso di  $\text{He}$ , in modo da far desorbire  $\text{CO}_2$  ed acqua adsorbite sulla superficie.

Uno degli obiettivi di questo studio è quello di verificare quale sia il ruolo della temperatura e come questa influenzi la selettività del processo; questa potrebbe agire in due modi: i) catalizzando tutte le reazioni di disidratazione ed andando quindi a favorire la formazione di 1,3-butadiene e buteni; ii) influenzando direttamente il meccanismo di condensazione di molecole  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ , favorendo cammini di reazione differenti. A questo proposito può essere fatta la seguente ipotesi:

- i) a basse temperature (condizioni in cui è favorita la reazione di Guerbet e si ha massima selettività in 1-butanolo) la deidrogenazione di etanolo ad acetaldeide è sfavorita e la condensazione avviene preferenzialmente tra due molecole di etanolo a formare direttamente 1-butanolo con eliminazione di acqua;
- ii) ad alte temperature (condizioni in cui è favorita la reazione di Lebedev e si ha una maggiore selettività in 1,3-butadiene) la deidrogenazione è favorita e potremmo avere varie reazioni di condensazione, di cui una potrebbe essere prevalente e le altre concomitanti (condensazione aldolica di due molecole di acetaldeide ad acetaldolo, condensazione di acetaldeide ed etanolo, con eliminazione di acqua, ad alcol crotilico; condensazione tra etanolo ed acetaldeide, senza eliminazione di acqua, a dare 1,3-BDO).

### 5.1.2 Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto

Sono state condotte prove di reattività di etanolo (alimentazione costituita da etanolo con una frazione molare del 2%) su MgO al variare del tempo di contatto per entrambe le temperature selezionate, 250 e 400°C. Dal momento che lo scopo era quello di investigare i primi momenti della reazione in modo da poter rivelare gli intermedi di reazione, i test catalitici sono stati condotti a tempi di contatto molto più bassi rispetto a quelli normalmente utilizzati per massimizzare la resa nei composti desiderati. Per ciascuna prova, l'attività catalitica è stata monitorata nella prima ora di reazione, anche se è noto che nel periodo iniziale di reattività si ottengono bassi bilanci al carbonio a causa della deposizione di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore [18].

In figura 5.1 è riportato lo studio condotto a 250°C. A tempi di contatto inferiori a 0.4s l'unico prodotto osservato è acetaldeide; a tempi di contatto superiori si osserva dapprima la concomitante formazione di alcol crotilico e 1-butanolo ed infine la formazione di 3-buten-1-olo e tracce di 2-butanolo, 3-buten-2-olo e 2-pentanololo, la cui somma è stata indicata come "altri". In "altri" è incluso anche etilene, derivante dalla disidratazione di etanolo, che è stato rilevato in tracce. La formazione di composti che costituiscono un ammanco al bilancio al carbonio era trascurabile ai tempi di contatto più bassi mentre per tempi di contatto maggiori di 1s sono aumentati fino a raggiungere una resa del 2%, resa comunque molto bassa se confrontata con quella ottenuta nelle prove a 400°C. La formazione di 3-buten-1-olo consecutiva all'alcol crotilico suggerisce che quest'ultimo, una volta formato, possa subire un'isomerizzazione del doppio legame a dare 3-buten-1-olo, sia in fase gas che sulla superficie del catalizzatore (la coordinazione degli alcoli insaturi sulla superficie dell'ossido favorisce le isomerizzazioni). Osservando gli andamenti delle curve possiamo dedurre che l'acetaldeide è coinvolta in reazioni successive, poiché la sua curva ha una pendenza decrescente con il tempo di contatto; 1-butanolo non sembra subire ulteriori trasformazioni, avendo la sua curva un andamento sempre crescente.

Non sono state osservate né aldeidi C<sub>4</sub> (acetaldolo, crotonaldeide e butanale) né olefine C<sub>4</sub> (buteni e 1,3-butadiene). Per confermare l'assenza delle aldeidi C<sub>4</sub> menzionate, è stato condotto un esperimento di reattività a 250°C e tempo di contatto di 0,6s per un tempo di reazione di 24 ore e la miscela di prodotti raccolta è stata analizzata tramite GC-MS ed ESI-MS. Anche in questo caso non sono state rilevate tracce di questi composti.

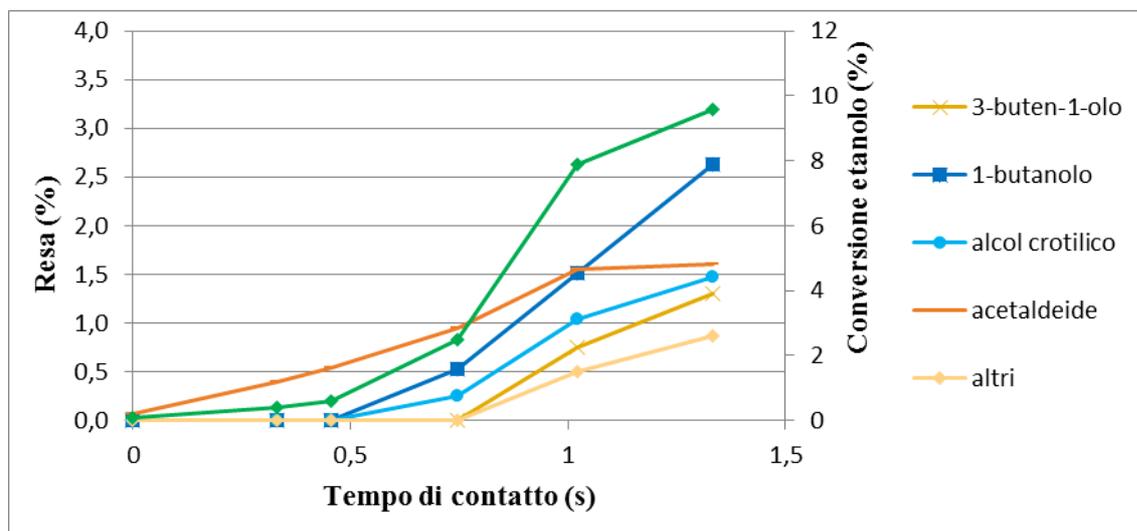
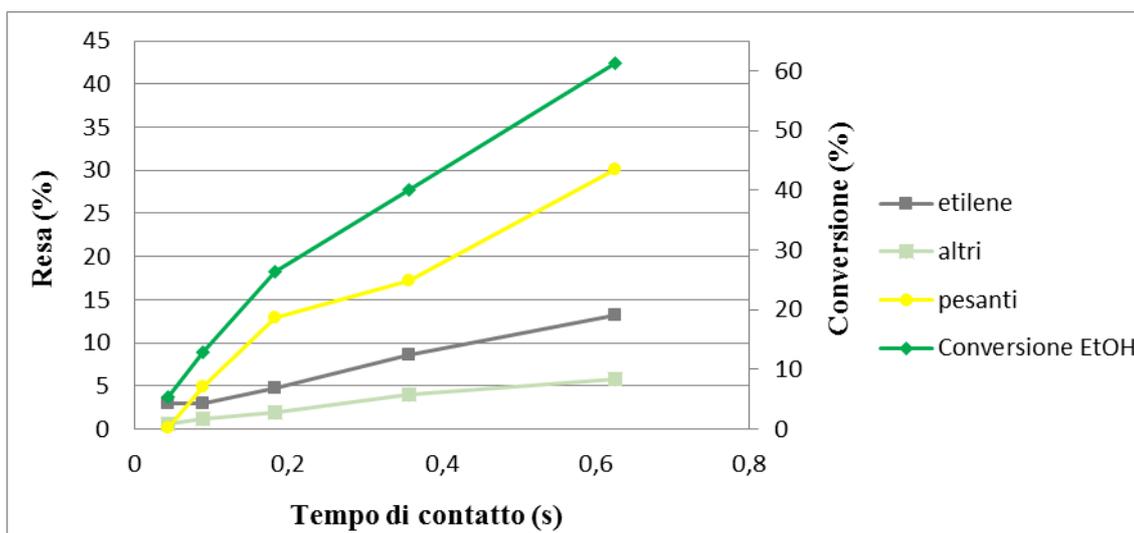


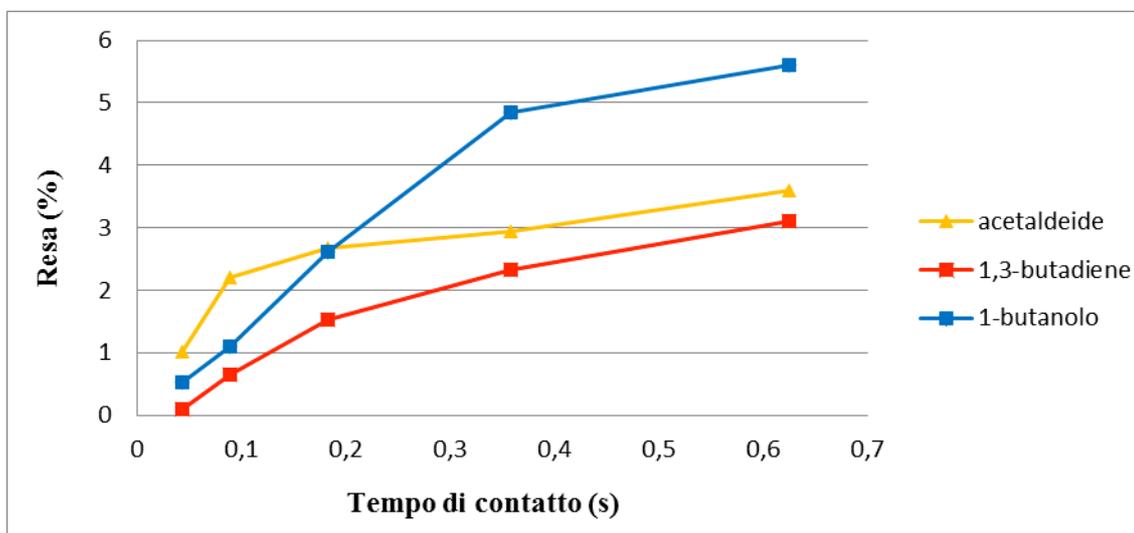
Figura 5.1. Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto su MgO, alla temperatura di 250°C.

Dal momento che acetaldolo e crotonaldeide sono gli intermedi generalmente accettati per la formazione di composti C<sub>4</sub> a partire da etanolo, la loro assenza apre importanti questioni a proposito del meccanismo riportato in letteratura. In ogni modo, questi risultati non sono sufficienti per comprendere il ruolo che queste molecole hanno nel meccanismo di reazione, in quanto la loro assenza può essere legata alla rapida conversione di acetaldolo a crotonaldeide e successive trasformazioni a dare 1-butanolo. Tuttavia, prendendo in considerazione l'opzione che il meccanismo di formazione di composti C<sub>4</sub> da etanolo avvenga escludendo l'acetaldolo come intermedio-chiave, sia alcol crotilico che 1-butanolo potrebbero costituire gli intermedi-chiave di reazione poiché dalle prove condotte sembrano essere entrambi prodotti primari della reazione di condensazione che coinvolge l'acetaldeide. Quando è stato alimentato alcol crotilico nelle stesse condizioni di reazione, si è osservato che la formazione di 1-butanolo avviene facilmente, ad indicare che quest'ultimo è un prodotto secondario di alcol crotilico. A conferma di ciò, quando è stato alimentato 1-butanolo, gli unici prodotti osservati in quantità rilevanti sono stati butanale e buteni, derivanti rispettivamente dalla deidrogenazione e disidratazione dell'alcol. In definitiva, queste prove sembrano escludere l'ipotesi che 1-butanolo sia un prodotto di condensazione primario di molecole C<sub>2</sub> ed intermedio chiave del meccanismo di reazione.

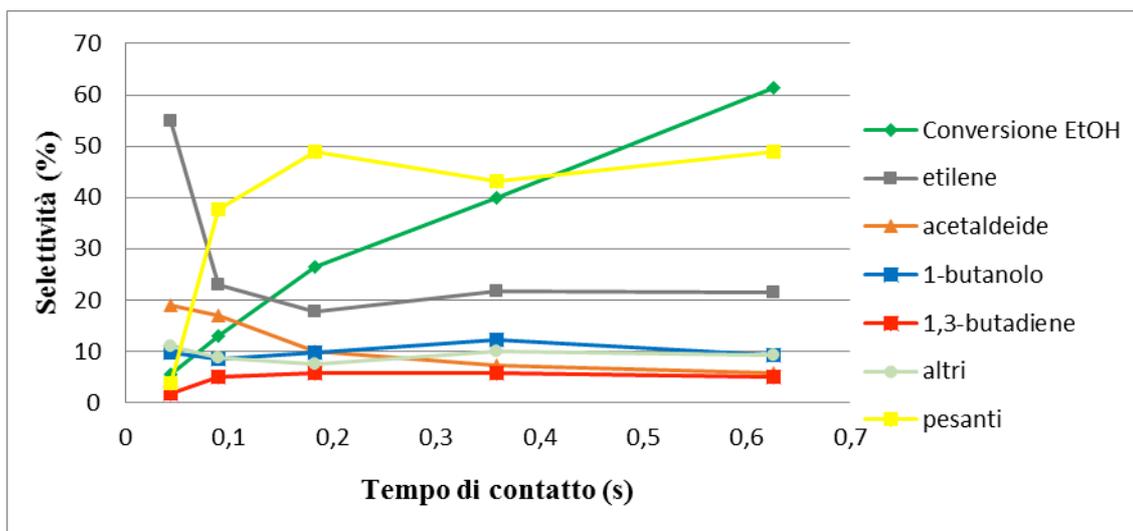
In figura 5.2 sono riportati i risultati della reattività di etanolo su MgO a 400°C in funzione del tempo di contatto. A questa temperatura l'etanolo mostra una maggiore reattività, pertanto i tempi di contatto ai quali sono state condotte le prove sono inferiori rispetto a quelli utilizzati per le prove a 250°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.2. Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 400°C, in termini di resa (a) – (b) e selettività (c).

Agli stessi tempi di contatto, infatti, la conversione di etanolo a 400°C è molto maggiore. È stata osservata la formazione di: etilene, acetaldeide, 1-butanol, 1,3-butadiene, composti aromatici (principalmente toluene) e composti C<sub>7</sub>. I prodotti nominati “altri” comprendono composti C<sub>5</sub> (principalmente 1-pentanol, 2-pentanone, 3-penten-2-one) ed altri prodotti minori quali crotonaldeide, MVK, butanale, 1-propanolo, MEK, 2-butanol, 3-buten-1-olo, alcol crotilico e buteni. I prodotti definiti “pesanti” costituiscono l’ammancio al bilancio al carbonio. In queste condizioni crotonaldeide e butanale sono state osservate mentre l’acetaldolo risulta sempre assente tra i prodotti di reazioni. Come già detto sopra, il fatto che l’acetaldolo non sia stato osservato tra i prodotti di reazione, non esclude che abbia un ruolo nel meccanismo di reazione, in quanto può rapidamente trasformarsi in crotonaldeide, composto che in queste condizioni è stato invece rilevato seppur in minime quantità. D’altro canto la presenza di crotonaldeide può essere spiegata anche tramite una diversa trasformazione, ovvero può derivare dalla deidrogenazione di alcol crotilico e quest’ultimo si può formare attraverso un cammino di reazione che non prevede necessariamente il coinvolgimento di acetaldolo. Studiando gli andamenti delle curve per i vari prodotti in figura 5.2, possiamo fare le seguenti osservazioni: etilene, acetaldeide e 1-butanol sembrano essere prodotti primari da etanolo, poiché si osserva

la loro presenza in quantità significative sino dai tempi di contatto più bassi; etilene sembra non dare reazioni consecutive poiché la sua curva ha un andamento sempre crescente, mentre acetaldeide e 1-butanol sembrano in grado di trasformarsi ulteriormente poiché la pendenza delle curve relative è decrescente; 1,3-butadiene sembra essere un prodotto secondario da etanolo poiché la sua presenza si osserva a tempi di contatto maggiori. La formazione di alcol crotilico, anche se in tracce, si osserva contemporaneamente alla formazione di 1-butanol, pertanto, a proposito del ruolo rivestito da queste due molecole, possono essere fatte le stesse considerazioni delle prove a 250°C. Infatti anche alimentando alcol crotilico a 400°C, 1-butanol si forma facilmente. La formazione di 1-butanol da alcol crotilico potrebbe avvenire per idrogenazione diretta del doppio legame oppure, in alternativa, si ipotizza che l'alcol crotilico possa isomerizzare velocemente ad 1-buten-1-olo che si trasforma immediatamente nella corrispondente aldeide, butanale; quest'ultima può essere ridotta tramite meccanismo MPV a 1-butanol, che desorbe nella fase gas. Questa seconda ipotesi, riportata in figura 5.3 escluderebbe il coinvolgimento dell'idrogeno molecolare negli stadi di riduzione e la riduzione diretta dei doppi legami.

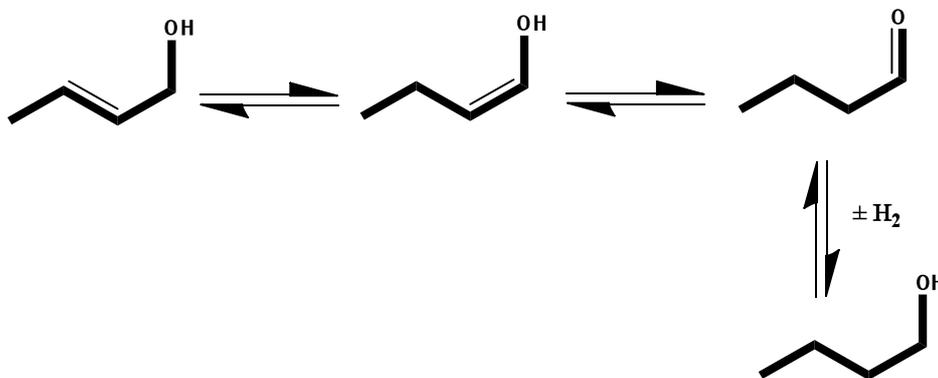


Figura 5.3. Ipotesi di meccanismo di formazione di 1-butanol da alcol crotilico.

All'aumentare del tempo di contatto le rese di tutti i prodotti aumentano ma le loro selettività non seguono lo stesso trend. L'etilene subisce un rapido calo in selettività: questo risultato può indicare che la disidratazione dell'etanolo è una reazione omogenea catalizzata dalla temperatura. Il contributo delle reazioni omogenee infatti diminuisce

all'aumentare del tempo di contatto, grazie alla presenza di una maggiore quantità di catalizzatore che riduce lo spazio libero nel reattore, favorendo le reazioni catalizzate dall'ossido.

La selettività in acetaldeide cala con il tempo di contatto: questo è dovuto alla formazione di composti pesanti, come è evidenziato dal trend opposto che caratterizza questi ultimi. La curva di selettività di 1,3-butadiene mostra una pendenza iniziale positiva che diventa presto nulla: il comportamento iniziale può essere correlato alla scarsa quantità di alchenoli in grado di disidratare a 1,3-butadiene, presenti a bassi tempi di contatto; questi, all'aumentare del tempo di contatto tendono ad aumentare finché 1,3-butadiene raggiunge una selettività costante.

Possiamo infine osservare che neanche 1,3-BDO è stato rilevato tra i prodotti di reazione ad entrambe le temperature. Nonostante ciò, questi risultati non sono sufficienti per poter escludere il coinvolgimento di questa molecola nel meccanismo di reazione poiché la sua assenza potrebbe essere dovuta alla rapida trasformazione nei prodotti di disidratazioni successive, quali 3-buten-2-olo, 3-buten-1-olo, 2-butanolo e gli stessi alcol crotilico e 1-butanolo.

### **5.1.3 Reattività di etanolo in funzione della frazione molare in alimentazione**

In figura 5.4 è riportato uno studio della reattività dell'etanolo in funzione della frazione molare di etanolo nell'alimentazione. Le prove sono state condotte alla temperatura di 400°C ed al tempo di contatto di 0,45 secondi. I prodotti indicati come "altri" includono: MVK, etilacetato, 1-propanolo, buteni, 2-butanone, 2-butanolo, 3-buten-1-olo, crotonaldeide, 3-buten-2-olo, alcol crotilico, olefine C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub>, composti aromatici. È da notare che etilacetato non è stato osservato nelle prove condotte con la più bassa frazione molare in alimentazione (2%): la sua formazione è favorita a concentrazioni più elevate di etanolo, che permettono la condensazione diretta di due molecole di etanolo ad etilacetato.

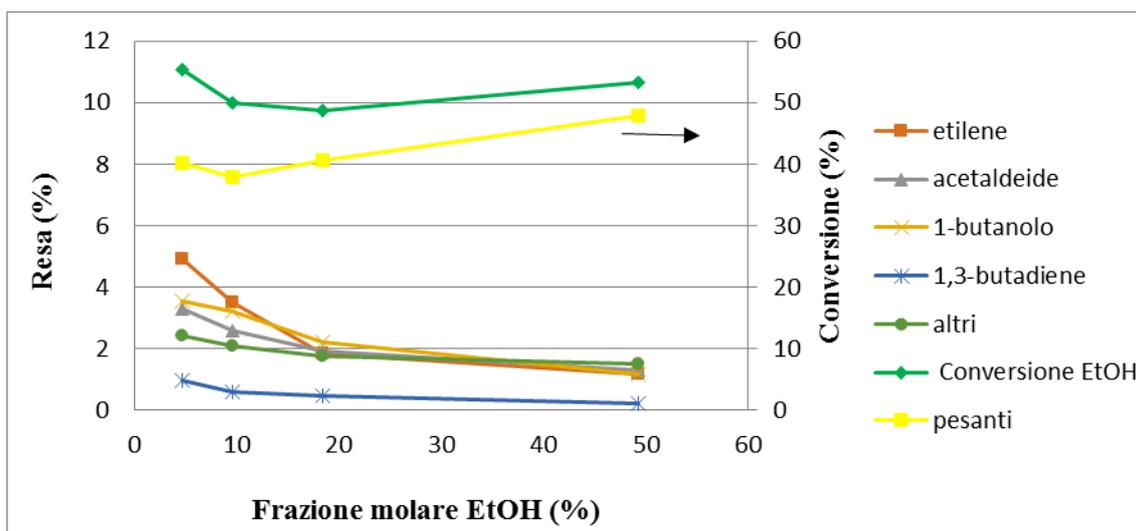


Figura 5.4. Reattività di etanolo in funzione della frazione molare di etanolo in alimentazione su MgO alla temperatura di 400°C. La resa dei pesanti è riportata sull'asse di destra.

La resa di tutti i prodotti diminuisce rapidamente all'aumentare della frazione molare, a favore della formazione di composti pesanti tramite reazioni di condensazione consecutive, ovviamente favorite dalla maggiore concentrazione di etanolo. La diminuzione della resa in etilene può essere spiegata tramite le seguenti ipotesi:

- i) coinvolgimento nella reazione di Prins tra etilene ed acetaldeide a dare 3-buten-2-olo o 1,3-BDO come prodotti primari;

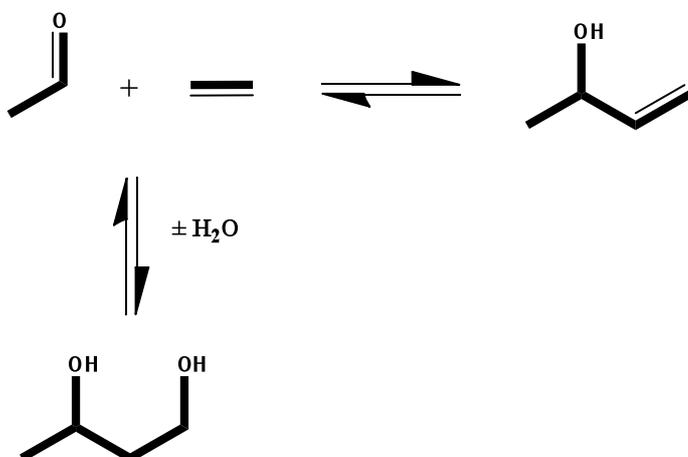


Figura 5.5. Reazione di Prins tra acetaldeide ed etilene.

- ii) impedimento della disidratazione di etanolo sui siti basici per effetto della saturazione dei siti da parte dell'etanolo stesso; infatti questo effetto sulla disidratazione degli alcoli è già stato riportato in letteratura per l'1,3-butandiolo ed un effetto analogo per l'etanolo non può essere escluso.

La prima opzione non sembra essere congruente con i risultati della reattività di etanolo in quanto ad alte temperature (400°C), come si può osservare in figura 5.2, la resa in etilene aumenta sempre con il tempo di contatto, indicando che esso sembra non subire trasformazioni successive. Inoltre si ha formazione di composti C<sub>4</sub> anche a temperatura più bassa (250°C), condizione in cui la formazione di etilene è trascurabile. Nonostante ciò, non si può affermare con certezza che l'etilene non contribuisca (almeno attraverso una reazione di secondaria importanza) alla formazione di composti C<sub>4</sub>, né si può escludere che possa concorrere alla formazione di composti pesanti. Infatti la diminuzione in selettività di etilene può essere anche correlata all'aumento della selettività dei composti pesanti.

## 5.2 Reattività degli intermedi

I risultati ottenuti dalle prove di reattività di etanolo non sono sufficienti per definire un quadro completo del meccanismo di formazione di composti C<sub>4</sub>. Durante questi esperimenti non sono state osservate due delle molecole proposte come intermedi-chiave di reazione, acetaldo e 1,3-BDO, ma la loro partecipazione non può comunque essere esclusa poiché potrebbero trasformarsi rapidamente nei prodotti consecutivi. Al fine di individuare gli intermedi coinvolti nel processo, sono state alimentate le molecole proposte come possibili intermedi-chiave del meccanismo di reazione su MgO e nelle stesse condizioni di temperatura in cui sono state svolte le prove con etanolo; quindi, è stata studiata la loro reattività in funzione del tempo di contatto. Le molecole sulle quali sono stati condotti i test catalitici sono: acetaldo, 1,3-BDO e alcol crotilico.

### 5.2.1 Reattività di 3-idrossibutanale (acetaldolo)

Questa molecola, ottenuta attraverso condensazione aldolica di due molecole di acetaldeide, è generalmente accettata come intermedio-chiave del meccanismo di reazione. D'altra parte, però, la sua presenza nella miscela di prodotti non è mai stata rilevata.

Alla temperatura di 400°C è stata condotta una prova di reattività dell'acetaldolo in funzione del tempo di contatto su MgO. Alla temperatura di 250°C sono state condotte due prove su MgO ad un unico tempo di contatto (0,5 s), la prima alimentando acetaldolo, la seconda alimentando contemporaneamente acetaldolo ed etanolo. In tutte le prove la conversione dell'acetaldolo è prossima al 100%, anche nell'esperimento eseguito senza catalizzatore, risultato che indica che a queste temperature l'acetaldolo possiede una reattività molto elevata. Data la maggiore reattività rispetto all'etanolo, i tempi di contatto utilizzati negli esperimenti sono inferiori rispetto a quelli delle corrispondenti prove con etanolo.

Per tutti i test con acetaldolo, la distribuzione dei prodotti osservata è molto diversa da quella derivante dalle prove con etanolo. I bilanci al carbonio risultanti sono molto bassi e si ha una formazione di composti carboniosi molto rilevante nell'impianto. In figura 5.6 osserviamo che a 400°C gli unici composti formati in quantità rilevanti sono acetaldeide e crotonaldeide. Buteni e 1,3-butadiene sono stati rilevati in tracce e 1-butanolo non è stato rilevato. Nei composti chiamati "altri" sono compresi: metacroleina (non osservata nelle prove con etanolo), MVK, butanale, 2-butanone e composti C<sub>5</sub>. Nella prova a 250°C, sono stati ottenuti risultati analoghi ma si osserva anche una rilevante formazione di paraldeide (tabella 5.1).

In entrambi i casi si può notare che la disidratazione dell'acetaldolo a crotonaldeide è solo una reazione minore, mentre la reazione principale che si osserva è la retroaldolica ad acetaldeide. Questo risultato indica che ad entrambe le temperature la condensazione aldolica è termodinamicamente sfavorita.

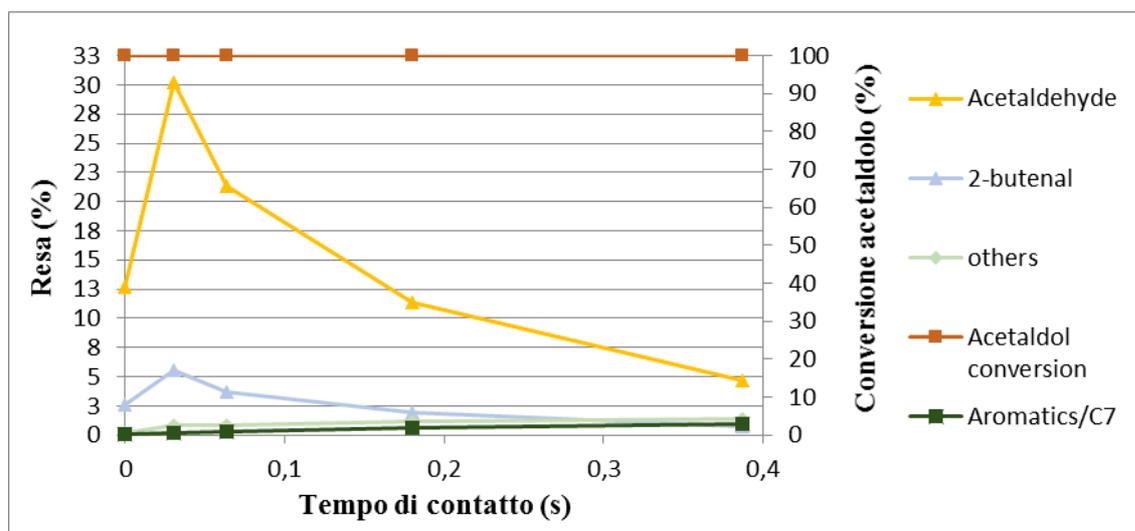


Figura 5.6. Reattività di acetaldolo in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 400°C.

Tabella 5.1. Studio della reattività di acetaldolo su Mgo.

			Resa (%)			
Alimentazione	Condizioni	Conversione (%)	Acetaldeide <sup>b</sup>	Crotonaldeide	1-BuOH	1,3-BDE
Acetaldolo	250°C, tau 0.5s	100	32 (+7)	9	tr	-
Acetaldolo/EtOH <sup>a</sup>	250°C, tau 0.5s	100/6	36 (+7)	8	tr	-
Acetaldolo	400°C, tau 0.2s	100	11	2	-	tr

5) Tra parentesi è riportata la resa in paraldeide. b) Le rese sono calcolate rispetto all'acetaldolo.

Infine, anche quando l'etanolo è stato alimentato contemporaneamente ad acetaldolo, non sono state osservate differenze significative nella distribuzione dei prodotti. In conclusione, incrociando le informazioni ricavate nei vari esperimenti, possiamo escludere l'acetaldolo come intermedio chiave nella formazione di composti C<sub>4</sub> da etanolo nelle condizioni analizzate, eventualmente limitandolo a rivestire solo un ruolo secondario.

## 5.2.2 Reattività di 1,3-butandiolo (1,3-BDO)

I meccanismi di reazioni attraverso cui si può formare questa molecola sono due:

i) per riduzione di acetaldolo:

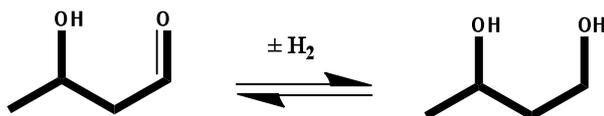


Figura 5.7. Formazione di 1,3-BDO da acetaldolo.

ii) tramite la reazione di condensazione diretta di etanolo ed acetaldeide.



Figura.5.8. Formazione di 1,3-BDO per condensazione diretta di etanolo ed acetaldeide.

È stata analizzata la reattività di 1,3-BDO in funzione del tempo di contatto per entrambe le temperature. Dal momento che 1,3-BDO è molto più reattivo di etanolo, per mantenere una conversione sufficientemente bassa al fine di poter studiare lo schema di reazione, i tempi di contatto utilizzati sono inferiori rispetto a quelli riportati per etanolo.

In figura 5.10 è riportata la reattività dell'1,3-BDO a 400°C. A questa temperatura la conversione di 1,3-BDO tende rapidamente a completezza, anche a tempi di contatto molto bassi. La formazione di depositi carboniosi è molto rilevante. MVK è uno dei prodotti ottenuto con le rese più elevate e si può formare a partire da 1,3-BDO per deidrogenazione del gruppo idrossilico secondario e disidratazione del gruppo idrossilico primario. Gli altri due prodotti principali sono etanolo ed acetaldeide, che mostrano un andamento analogo in funzione del tempo di contatto e il loro rapporto molare è sempre vicino ad uno, tale da suggerire che 1,3-BDO possa subire una condensazione inversa a formare queste due molecole. Altri prodotti formati in quantità significative sono:

composti aromatici (principalmente fenoli polisostituiti); 2-butanone, che può derivare dall'idrogenazione di MVK, oppure preferibilmente, dalla disidratazione di 1,3-BDO a 3-buten-2-olo seguita dall'isomerizzazione del doppio legame a 2-buten-2-olo e dal rapido equilibrio di tautomerizzazione a 2-butanone; i composti C<sub>5</sub> (poliolefine) e 1-butanolo. Altri composti minoritari riportati insieme sotto la dicitura "altri" sono: 3-buten-2-olo, 2-butanolo, 3-buten-1-olo, alcol crotilico, crotonaldeide, buteni e 1,3-butadiene.

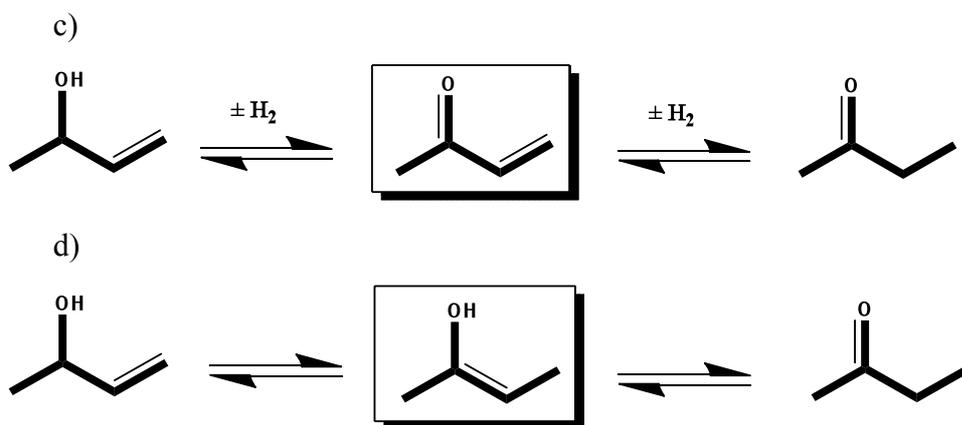


Figura. 5.9. Possibili meccanismi di formazione di 2-butanone da 3-buten-2-olo.

In figura 5.11 è riportata la reattività di 1,3-BDO a 250°C. A questa temperatura la reattività di 1,3-BDO è inferiore ma la formazione di composti pesanti è comunque molto importante. I risultati ottenuti sono analoghi a quelli dell'esperimento a 400°C. I prodotti principali sono etanolo ed acetaldeide (condensazione inversa di 1,3-BDO), seguiti da MVK, composti aromatici, 2-butanone, 1-butanolo, 3-buten-2-olo, crotonaldeide, alcol crotilico, composti C<sub>5</sub> e buteni. Non si nota la formazione di 1,3-butadiene.

Dall'osservazione di questi dati è evidente che, nonostante molte delle molecole identificate siano le stesse formate da etanolo, l'1,3-BDO non può essere l'intermedio principale coinvolto nella formazione di 1-butanolo e 1,3-butadiene a partire da etanolo, poiché la distribuzione dei prodotti è molto diversa da quella osservata a partire da etanolo. Nonostante ciò può comunque rivestire un ruolo secondario nel meccanismo di reazione complessivo ed essere l'intermedio chiave per un discreto numero di prodotti minori (MVK, 3-buten-2-olo, 2-butanone, 2-butanolo).

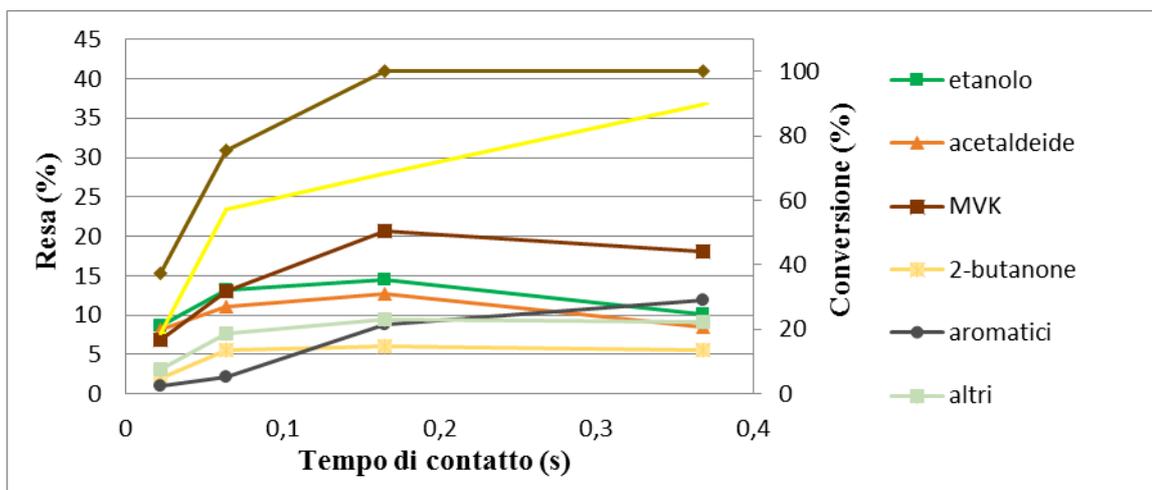


Figura 5.10. Reattività di 1,3-BDO in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 400°C.

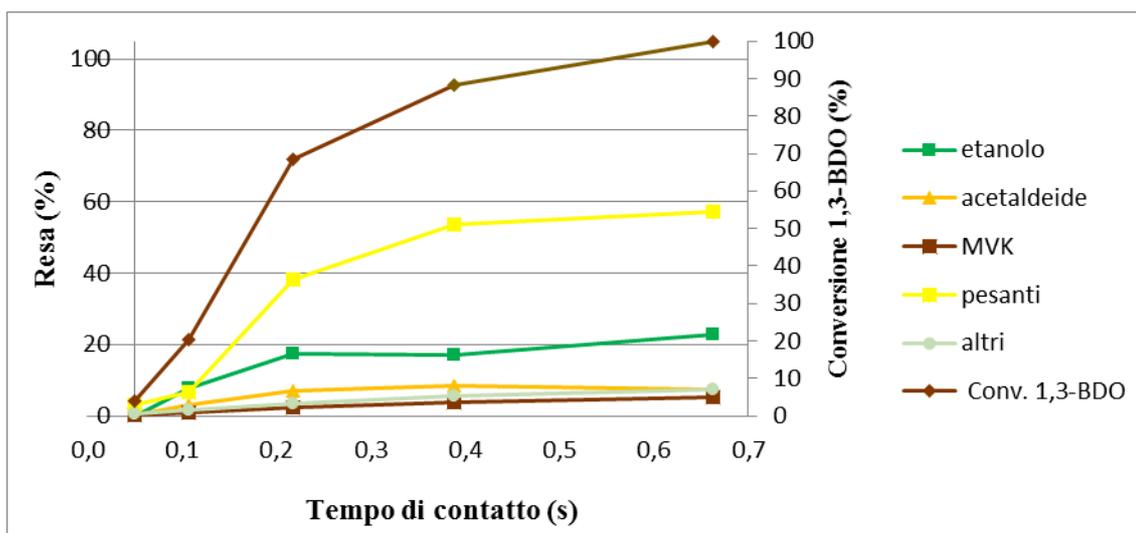


Figura 5.11. Reattività di 1,3-BDO in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 250°C.

### 5.2.3 Reattività di 2-buten-1-olo (alcol crotilico)

Si può ottenere attraverso le seguenti vie di reazione:

i) all'interno dello schema tradizionale di reazione tramite disidratazione di acetaldolo a formare crotonaldeide e successiva riduzione tramite meccanismo MPV;

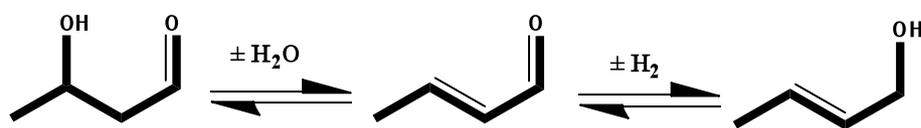


Figura .5.12. Formazione di alcol crotilico da acetaldolo.

ii) per disidratazione del gruppo ossidrilico primario dell'1,3-BDO;

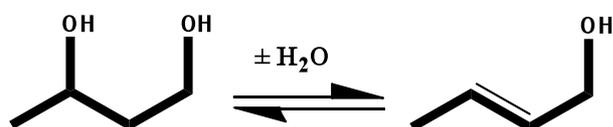


Figura 5.13. Formazione di alcol crotilico da 1,3-BDO

iii) per condensazione diretta di etanolo ed acetaldolo con contemporanea disidratazione.

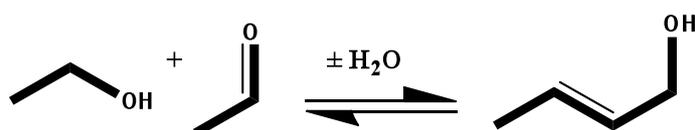


Figura 5.14. Formazione di alcol crotilico per condensazione di etanolo ed acetaldolo.

Dalle prove condotte precedentemente sembra che i primi due schemi di reazione rivestano soltanto un ruolo minore nel meccanismo di formazione di composti C<sub>4</sub>, sarebbe quindi interessante trovare delle prove a favore della terza opzione. Per verificare questa possibilità è stata studiata la reattività di alcol crotilico (frazione molare 2%) su MgO ad entrambe le temperature di 250 °C e 400°C in funzione del tempo di contatto.

In figura 5.15 sono riportati i risultati ottenuti a 400°C. I principali prodotti osservati sono: 1-butanolo, composti aromatici, butanale, 3-buten-1-olo, crotonaldeide,

acetaldeide, 1,3-butadiene, etanolo ed altri composti minori indicati come “altri”, quali etilene, MVK, 1-propanolo, 3-buten-2-olo, 2-butanone, 2-butanolo, composti C<sub>5</sub>, buteni. In figura 5.16 è riportato l'esperimento a 250°C. La reattività di alcol crotilico a questa temperatura è inferiore ed è stato indagato un intervallo di tempi di contatto più ampio. Si osservano gli stessi prodotti di reazione della prova a 400°C, però con una diversa distribuzione. I risultati ottenuti sono analoghi a quelli delle prove a 400°C.

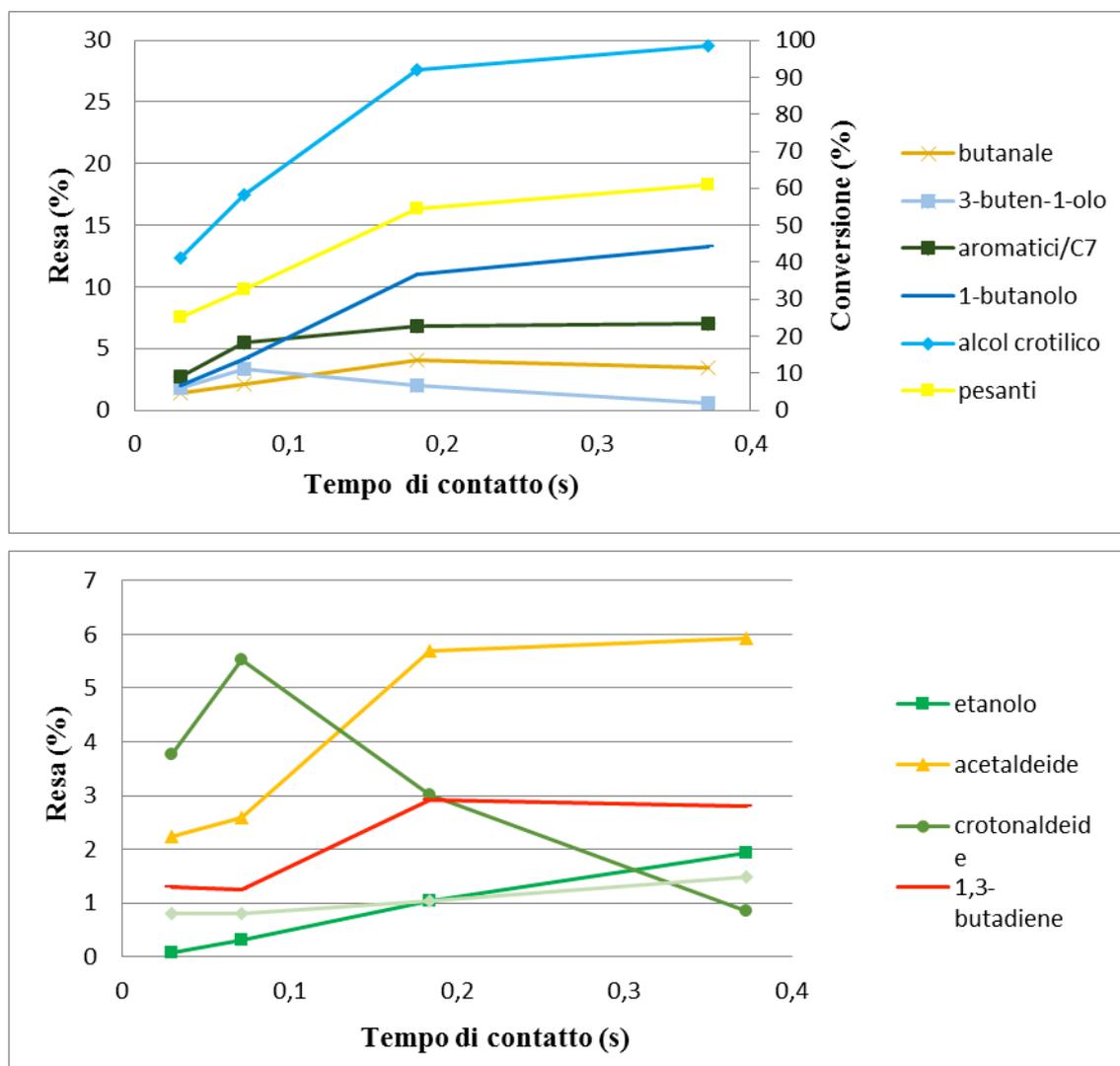


Figura 5.15. Reattività di alcol crotilico in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 400°C.

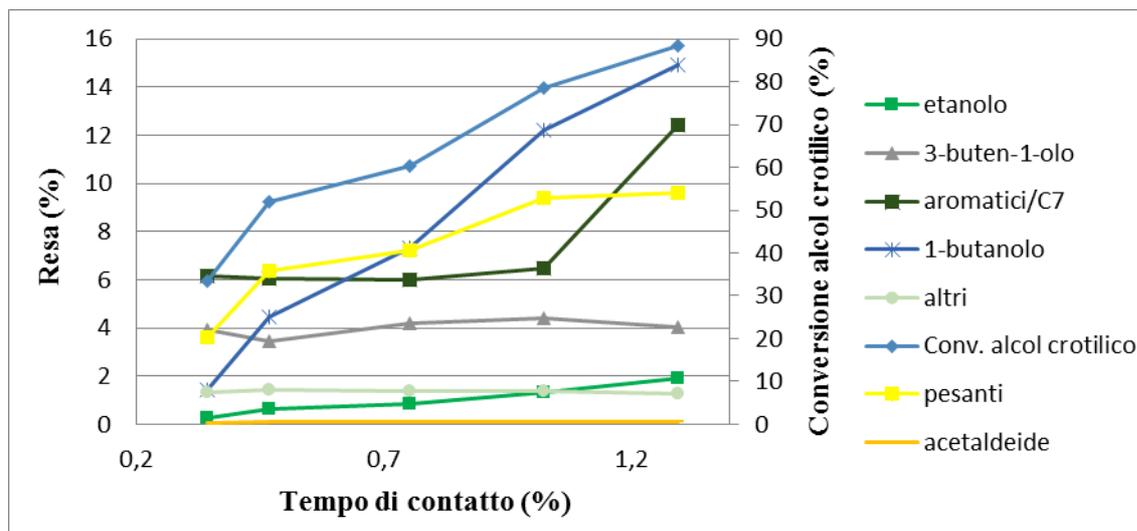


Figura 5.16. Reattività di alcol crotilico in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 250°C.

Si osserva che la crotonaldeide è un prodotto primario da alcol crotilico (per deidrogenazione dell'alcol) e la sua curva passa per un massimo, indicando che è soggetta a trasformazioni successive. Osserviamo che l'1-butanolo si forma facilmente da alcol crotilico e si può ottenere tramite idrogenazione di alcol crotilico, per idrogenazione diretta del doppio legame, o più probabilmente secondo la seguente via: isomerizzazione del doppio legame di alcol crotilico a formare 1-buten-1-olo seguita da rapida tautomerizzazione a butanale e riduzione del gruppo carbonilico, preferibilmente attraverso meccanismo MPV (figura 5.17).

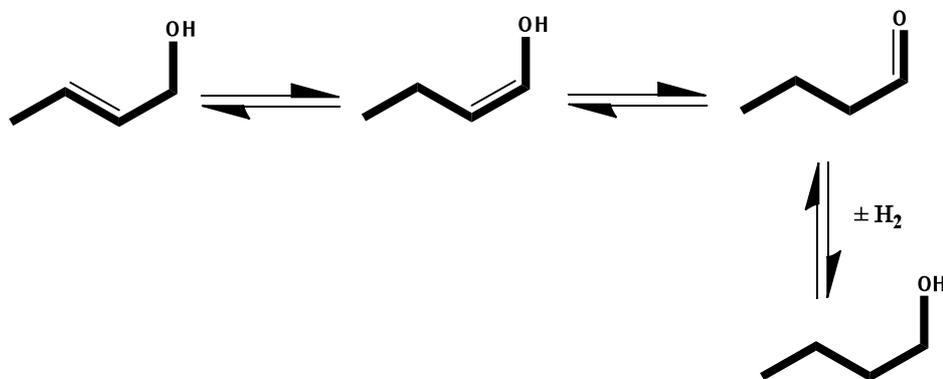


Figura 5.17. Formazione di 1-butanolo da alcol crotilico tramite idrogenazione di butanale.

A favore della seconda opzione, possiamo infatti notare che la butanale si ritrova in quantità rilevanti tra i prodotti di reazione e l'andamento della sua curva in figura 5.15 indica che è un composto che può subire trasformazioni successive. La sua presenza si potrebbe ottenere anche per idrogenazione diretta del doppio legame della crotonaldeide. È noto però che il gruppo aldeidico si riduce più facilmente rispetto al doppio legame.

La riduzione MPV può essere portata avanti sia da etanolo, che viene deidrogenato ad acetaldeide, sia da alcol crotilico stesso, che viene deidrogenato a crotonaldeide. Quest'ultima ipotesi è confermata dai risultati ottenuti da prove catalitiche condotte alimentando contemporaneamente alcol crotilico ed etanolo, in rapporto molare 1:1. Infatti, tra questa prova e quella con alimentazione di solo alcol crotilico, non si osservano differenze rilevanti.

3-buten-1-olo si può formare per isomerizzazione diretta del doppio legame di 'alcol crotilico. Osservando gli andamenti relativi alle curve di 3-buten-1-olo si ha che a 400°C la curva presenta un massimo, indice del fatto che 3-buten-1-olo può andare incontro a trasformazioni consecutive. Si ipotizza che il principale prodotto di trasformazione successiva sia 1,3-butadiene, che difatti a questa temperatura si osserva in quantità rilevanti. A 250°C invece la resa in 3-buten-1-olo rimane circa costante con il tempo di contatto e si osserva 1,3-butadiene solamente in tracce. Il MgO è un materiale che possiede spiccate proprietà basiche pertanto non possiede i siti adatti a catalizzare le reazioni di disidratazione, le quali vengono invece catalizzate per effetto della temperatura.

Tra i prodotti di reazione si ritrovano in tracce anche composti ottenuti alimentando 1,3-BDO, quali MVK, 3-buten-2-olo, 2-butanone, 2-butanolo. Questo risultato può essere spiegato in due modi:

- i) tramite un riarrangiamento diretto di alcol crotilico in 3-buten-2-olo, precursore di tutti gli altri prodotti (figura 5.18);
- ii) attraverso l'esistenza di un equilibrio tra alcol crotilico e la sua forma idrata 1,3-BDO, anche se l'equilibrio è chiaramente a favore del primo composto (figura 5.19).

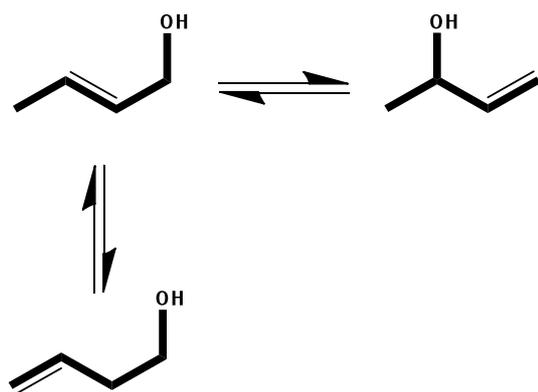


Figura 5.18. Formazione degli alchenoli 3-buten-2-olo e 3-buten-1-olo a partire da alcol crotilico, per riarrangiamento diretto.

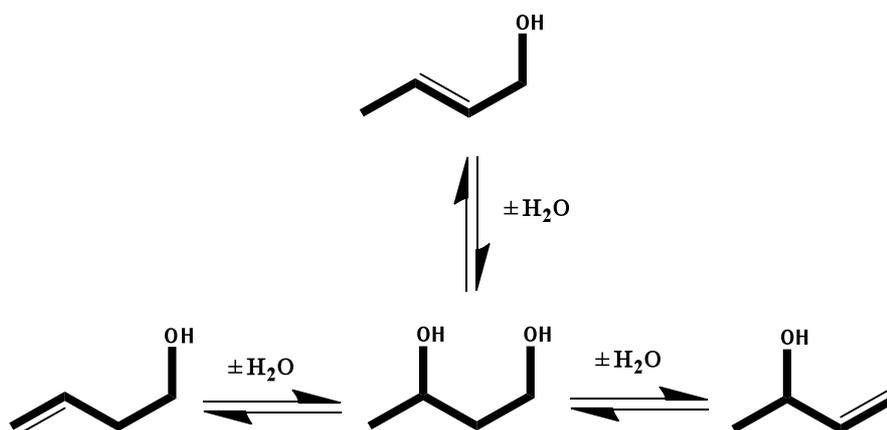


Figura 5.19. Formazione degli alchenoli 3-buten-2-olo e 3-buten-1-olo a partire da alcol crotilico, tramite 1,3-BDO.

Le stesse considerazioni possono essere fatte per 3-buten-1-olo.

1,3-BDO non è mai stato rilevato negli esperimenti condotti, né in quelli con alimentazione di etanolo né in quest'ultimi con alcol crotilico. La seconda ipotesi però non può essere esclusa a causa del metodo di analisi impiegato: con la colonna cromatografica utilizzata, 1,3-BDO eluisce ad un tempo di ritenzione al quale possono eluire molti altri composti presenti nelle miscele di reazione (principalmente aromatici);

quindi anche se 1,3-BDO fosse presente in tracce, non si riuscirebbe a distinguere il suo picco dagli altri.

È stata condotta una prova di reattività alimentando contemporaneamente alcol crotilico ed acqua in rapporto molare 1:1, nelle stesse condizioni operative delle prove con alcol crotilico puro a 400°C (figura 5.20). Confrontando i risultati dei due esperimenti si osserva che la presenza di acqua ha un effetto sulla reattività di alcol crotilico, in termini di conversione e resa dei prodotti. La conversione in presenza di acqua è sempre leggermente inferiore e questo suggerisce che potrebbe esserci un fenomeno di competizione nell'adsorbimento di alcol crotilico ed acqua sulla superficie del MgO. In tabella 5.2 è riportata un'indicazione generale di come varia la resa dei prodotti di reazione più significativi.

	<b>Conversione alcol crotilico</b>	-
<b>Resa</b>	1-butanolo	+
	Butadiene	-
	Etanolo	+
	Acetaldeide	+
	Etilene	+
	3-buten-1-olo	+
	Butanale	-
	Aromatici	+
	Bilancio al C	+

Tabella 5.2. Confronto della reattività di alcol crotilico puro con la reattività di alcol crotilico in presenza di acqua.

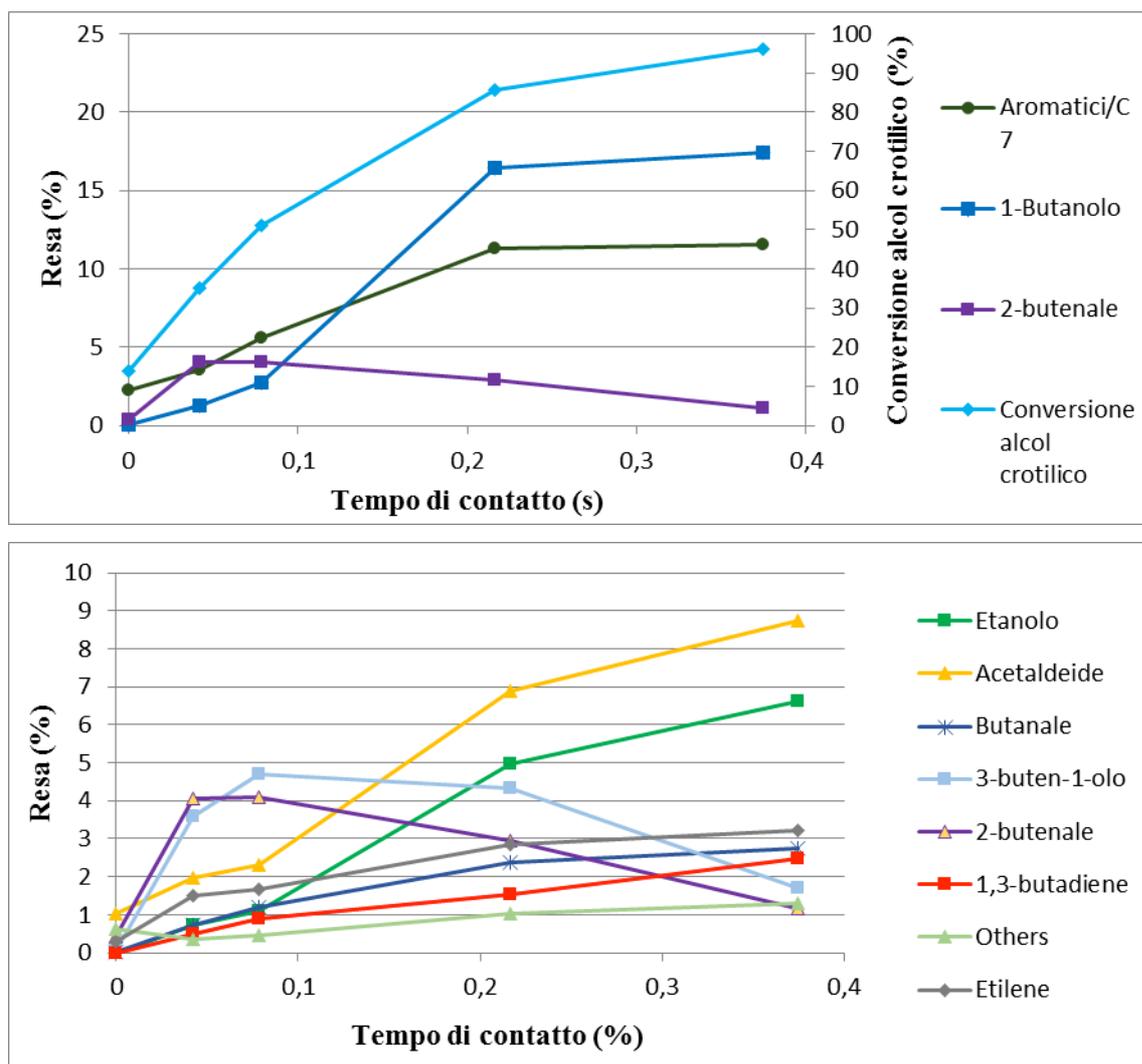


Figura 5.20. Reattività di alcol crotilico in presenza di acqua in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 400°C.

In generale è evidente che la presenza di acqua favorisce le reazioni di idrogenazione (più 1-butanolo) e le reazioni di idratazione: infatti si osserva una resa più elevata in etanolo ed acetaldeide, prodotti che possono derivare dalla reazione inversa di formazione di alcol crotilico per condensazione di molecole C<sub>2</sub>. Questo risultato sembra avvalorare l'ipotesi che possa avvenire una condensazione diretta tra etanolo ed acetaldeide a formare composti C<sub>4</sub>. Inoltre si osserva che la presenza di acqua sfavorisce le reazioni di disidratazione (meno butadiene e più 3-buten-1-olo).

Tuttavia non è chiaro il ruolo dell'acqua: potrebbe comportarsi da reagente partecipando alle reazioni di idrogenazione, oppure potrebbe semplicemente tenere la superficie del catalizzatore più pulita favorendo la reazione di reforming di composti pesanti (possibile nelle condizioni di lavoro). Inoltre l'ammancio al bilancio al carbonio è minore, indicando che la formazione di depositi carboniosi è inferiore, ed è maggiore la resa in composti aromatici, che costituiscono possibili precursori di composti pesanti. Questo suggerisce che l'acqua, anche se non dovesse partecipare alle reazioni di idrogenazione, potrebbe adsorbirsi sulla superficie del catalizzatore ed impedire la formazione di composti pesanti favorendo il rilascio in fase gas di molecole a più basso peso molecolare.

È stata condotta una prova di reattività alimentando contemporaneamente alcol crotilico ed etanolo in rapporto molare 1:1, nelle stesse condizioni operative delle prove con alcol crotilico puro a 400°C (figura 5.21). Le rese sono calcolate riferendole solamente ad alcol crotilico come reagente.

In tabella 5.3 è riportata un'indicazione generale di come varia la resa dei prodotti di reazione più significativi. In queste condizioni è chiaro che le reazioni di idrogenazione vengono favorite, poiché si ha una resa maggiore di 1-butanolo; d'altro canto bisogna considerare che anche l'etanolo può contribuire alla formazione di 1-butanolo, quindi non è possibile determinare con certezza se la maggiore resa di 1-butanolo è legata ad una più efficiente idrogenazione dell'alcol crotilico oppure all'addizionale formazione di 1-butanolo da etanolo. È probabile che siano presenti entrambi i contributi, anche perché insieme alla maggiore formazione di 1-butanolo si osserva anche una resa in 1,3-butadiene molto inferiore: si può quindi ipotizzare che la via che porta alla disidratazione di alcol crotilico venga sfavorita a favore del processo di idrogenazione. Inoltre si ha una maggiore formazione di acetaldeide ed una maggiore conversione di etanolo (rispetto alla conversione registrata nelle prove condotte alimentando solamente etanolo), indicando che l'etanolo partecipa alle reazioni di idrogenazione tramite meccanismo MPV.

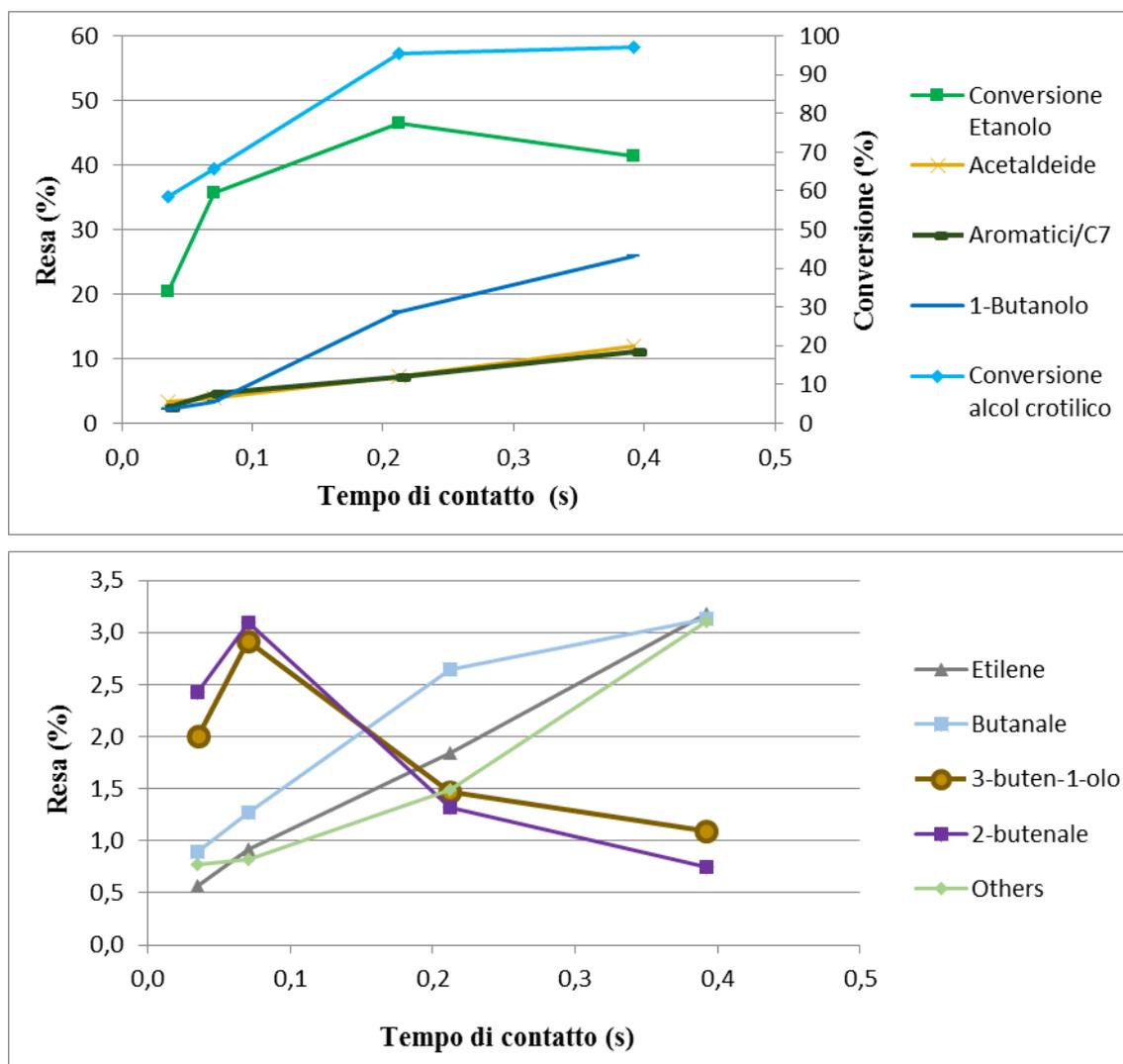


Figura 5.21. Reattività di alcol crotilico in co-alimentazione con etanolo in funzione del tempo di contatto su MgO alla temperatura di 400°C.

La resa dell'acetaldeide in figura 5.21 è riferita al solo alcol crotilico. Se fosse calcolata rispetto all'etanolo come reagente risulterebbe più elevata, tale da bilanciare l'aumento della conversione di etanolo. Questi risultati suggeriscono che la trasformazione MPV per l'etanolo avvenga più facilmente della reazione di deidrogenazione.

	<b>Conversione alcol crotilico</b>	<b>Circa =</b>
<b>Resa</b>	<b>Conversione etanolo</b>	+
	Acetaldeide	+
	1-butanolo	+
	Butadiene	-
	Etilene	+
	3-buten-1-olo	-
	2-butenale	-

Tabella 5.3. Confronto della reattività di alcol crotilico puro con la reattività di alcol crotilico in presenza di etanolo.

### 5.2.4 Reattività di 3-buten-2-olo

Infine, è stato eseguito un esperimento per verificare se l'etilene formato nell'ambiente di reazione dalla disidratazione dell'etanolo, possa contribuire alla formazione di composti C<sub>4</sub> in maniera significativa tramite la reazione tra etilene ed acetaldeide (reazione di Prins). È stato alimentato 3-buten-2-olo al 2% su MgO alla temperatura di 400°C ed al tempo di contatto di 0,27 secondi. Nel caso in cui il sistema catalitico fosse in grado di catalizzare la reazione di Prins nelle condizioni utilizzate, dovrebbe essere capace di catalizzare anche la reazione inversa (retro-Prins) a formare etilene ed acetaldeide a partire da 3-buten-2-olo. I risultati sono riportati in tabella 5.4.

Si osserva che sia etilene che acetaldeide sono stati rilevati solo in tracce tra i prodotti di reazione, risultato che esclude definitivamente un coinvolgimento diretto di etilene nella formazione di composti C<sub>4</sub> sul sistema MgO.

I prodotti di reazione principali sono, in ordine decrescente, 2-butanone, 2-butanolo, MVK, composti aromatici. Sotto la dicitura "altri" sono riportati i seguenti composti: 1-propanolo, alcol crotilico, composti C<sub>5</sub>, 1-butanolo, buteni, 1,3-butadiene, propilene,

etilene ed acetaldeide in tracce. MVK si può formare per deidrogenazione di 3-buten-2-olo. Per la formazione di 2-butanone possono essere fatte due ipotesi: i) idrogenazione del doppio legame di MVK; ii) isomerizzazione di 3-buten-2-olo a 2-buten-2-olo e rapida formazione della specie tautomerica (2-butanone). Il 2-butanolo può derivare dall'idrogenazione del doppio legame di 3-buten-2-olo, oppure si può formare per idrogenazione del gruppo carbonilico del 2-butanone, preferibilmente tramite meccanismo MVP in cui il trasferitore di idruro può essere il 3-buten-2-olo stesso (figura 5.9).

<b>Resa (%)</b>	<b>Conversione (%)</b>	
	<b>3-buten-2-olo</b>	
	3-buten-2-olo	58,23
	Etanolo	0,24
	MVK	4,68
	2-butanone	10,49
	2-butanolo	8,69
	Aromatici/C7	2,84
	Altri	2,87
	Bilancio al C (%)	50,90

Tabella 5.4. Reattività di 3-buten-2-olo su MgO alla temperatura di 400°C e tempo di contatto 0.27s.

### 5.2.5 Il meccanismo proposto

In figura 5.22 è riportata un'ipotesi del meccanismo complessivo del processo di formazione di composti C<sub>4</sub> a partire da etanolo, che tiene conto di tutte le informazioni ricavate dagli esperimenti condotti. Si propone che la reazione di condensazione avvenga tra una molecola di etanolo ed una di acetaldeide, piuttosto che tra due di acetaldeide, a dare come prodotti primari alcol crotilico (equilibrio principale) e la sua forma idrata,

1,3-BDO (equilibrio secondario). A partire da queste due molecole si può spiegare la formazione di tutti i prodotti di reazione osservati.

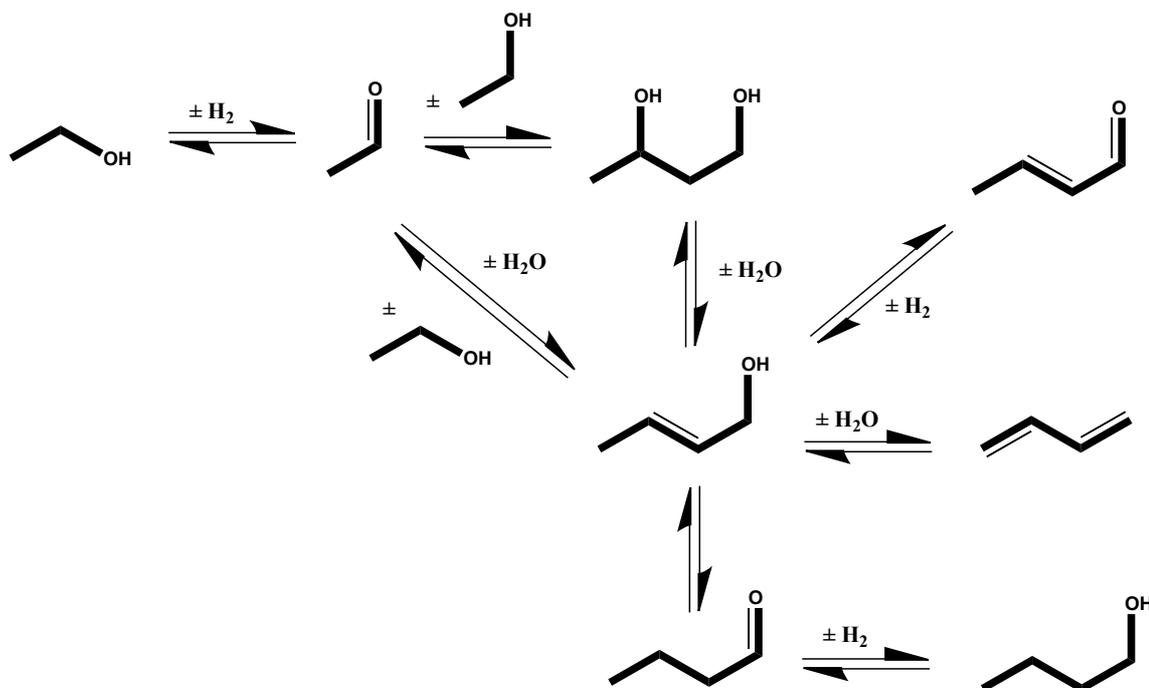


Figura 5.22 Ipotesi del meccanismo di formazione di composti C4 a partire da etanolo. Vengono riportate solo le reazioni che portano ai prodotti principali. Nota: le idrogenazioni possono avvenire via meccanismo di H-transfer da alcol (MPV).

## 6. RISULTATI E DISCUSSIONE – PARTE SECONDA: REATTIVITA' DI ETANOLO SU OSSIDI MISTI Mg/Si/O

Al fine di razionalizzare l'influenza delle caratteristiche acido-base del catalizzatore sulla selettività del processo a 1,3-butadiene ed 1-butanol, sono stati condotti test di reattività

di etanolo su ossidi misti Mg/Si/O con diversi rapporti Mg/Si, confrontando i risultati con quelli ottenuti su MgO e SiO<sub>2</sub> puri. Sono stati studiati i seguenti catalizzatori: Mg/Si=9, Mg/Si=4, Mg/Si=3, Mg/Si=2. Per ciascun catalizzatore è stata investigata la reattività di etanolo, alimentato con una frazione molare del 2%, in funzione del tempo di contatto alla temperatura di 400°C. I risultati sono riportati nelle figure 5.25, 5.26, 5.27, 5.28.

Innanzitutto possiamo notare che in tutti gli esperimenti si osserva la formazione degli stessi prodotti di reazione, quello che varia con la composizione del catalizzatore è la distribuzione dei prodotti. I principali sono: etilene, acetaldeide, 1,3-butadiene e buteni. Tra i prodotti minori sono presenti: 1-butanolo, butanale, 1-propanolo, 2-butanone, 3-buten-1-olo, 2-butanale, alcol crotilico, composti C<sub>5</sub> e composti aromatici. Osserviamo che con i catalizzatori costituiti da ossidi misti si ottiene la stessa composizione di prodotti di reazione conseguita con MgO. Questo risultato ci permette di escludere che il meccanismo di formazione di composti C<sub>4</sub> da etanolo dipenda dalla composizione del catalizzatore, il quale influenza solamente la selettività del processo. Per avere un'ulteriore conferma, è stato condotto un esperimento alimentando alcol crotilico al 2% a 400°C sul catalizzatore Mg/Si=3.

In figura 5.23 sono riportati i risultati della reattività di alcol crotilico in funzione del tempo di contatto (sono stati utilizzati gli stessi tempi di contatto dell'esperimento condotto su MgO). Tenendo conto anche del fatto che il catalizzatore Mg/Si=3 possiede un'area superficiale specifica minore del MgO, osserviamo che l'alcol crotilico è più reattivo su questo sistema che su MgO: infatti la conversione, confrontata agli stessi tempi di contatto, è sensibilmente maggiore. Si rilevano gli stessi prodotti riscontrati nelle prove condotte su MgO ma la distribuzione dei prodotti è abbastanza differente. Il prodotto principale è 1,3-butadiene seguito da buteni, e le rese di entrambi i prodotti aumentano con il tempo di contatto, ad indicare che non subiscono trasformazioni successive. Sono stati rilevati anche composti aromatici, 1-butanolo, 3-buten-1-olo, 3-buten-2-olo, crotonaldeide e butanale; ad eccezione dei composti aromatici, le rese di tutti questi prodotti diminuiscono con il tempo di contatto, risultato che indica che sono soggetti a trasformazioni successive. Sono presenti anche composti minori, rilevati in tracce, indicati sotto la dicitura "altri" che comprendono: etanolo, MVK, 1-propanolo, 2-butanone, composti C<sub>5</sub>, propilene, etilene ed acetaldeide. In definitiva, su questo materiale è favorita la formazione di quei prodotti che derivano da reazioni di disidratazione, risultato che può essere ricondotto alla presenza di siti acidi.

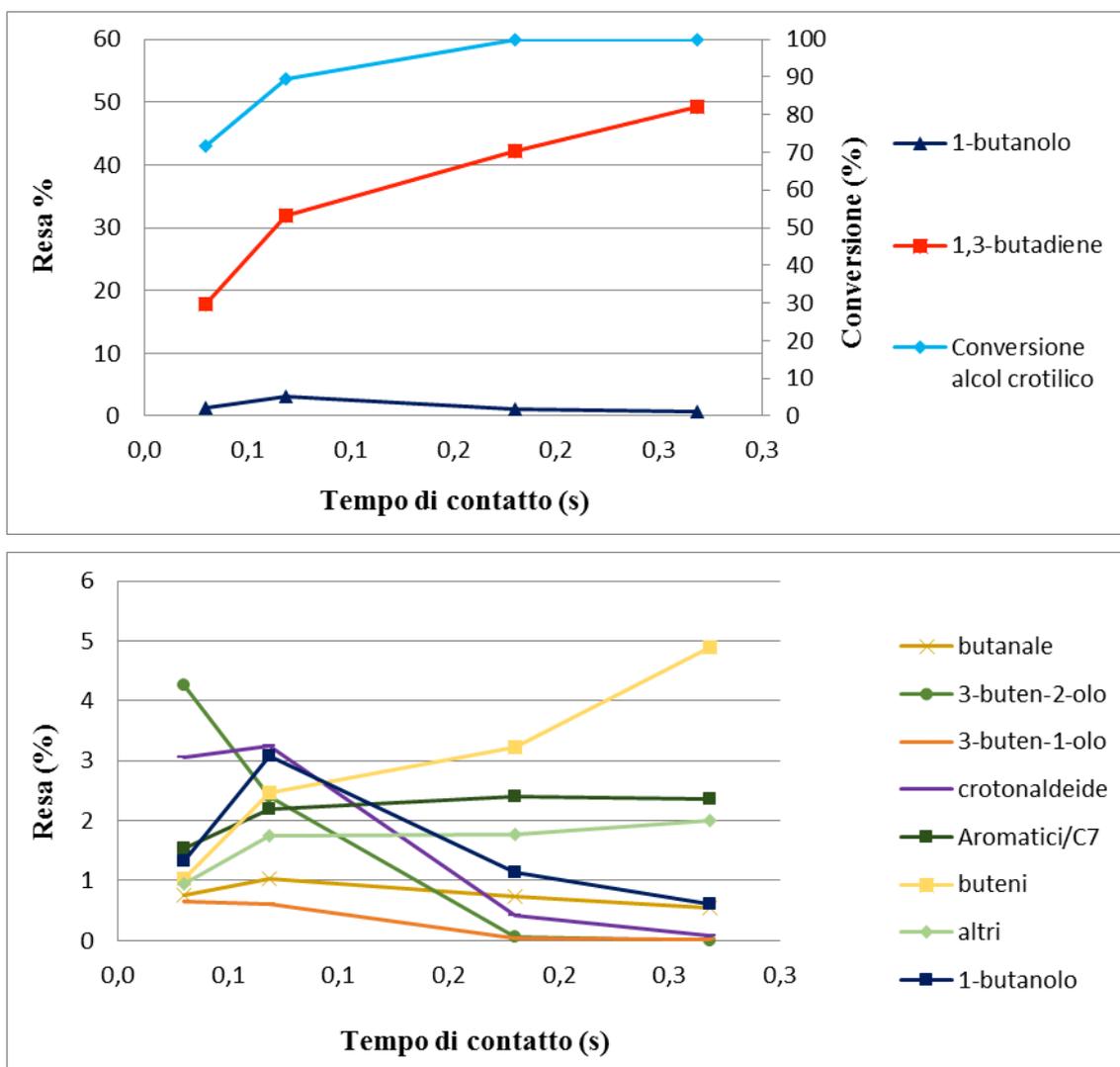


Figura 5.23. Reattività di alcol crotilico in funzione del tempo di contatto su Mg/Si = 3 alla temperatura di 400°C.

Da notare che è stata rilevata anche la presenza in tracce di propilene, composto che nelle prove su MgO è risultato assente. Il propilene può derivare dalla reazione di retro-Prins di alcol crotilico, in quanto questo catalizzatore possiede anche proprietà acide. Questo risultato può indicare che i sistemi misti Mg/Si/O, a differenza di MgO, sono capaci di catalizzare la reazione di Prins. Pertanto non si può escludere che su questi catalizzatori, l'etilene che si forma per disidratazione di etanolo non sia coinvolto nella formazione di composti C<sub>4</sub> (tramite Prins).

Per gli esperimenti con etanolo, al fine di poter fare un confronto diretto dell'attività di ciascun catalizzatore, è stata calcolata la turnover frequency per 1,3-butadiene e 1-

butanolo, secondo la formula:  $TOF = \frac{mol \cdot 10^7}{h} * \frac{1}{g_{CT}} * \frac{g_{CT}}{m^2}$ , al tempo di contatto di 0.8s.

Questo ci permetterà di normalizzare i dati ottenuti in funzione dell'area superficiale specifica di ciascun catalizzatore.

In figura 5.23 è riportata la turnover frequency di 1,3-butadiene e 1-butanol in funzione della composizione del catalizzatore, espressa come Si/(Si+Mg) [%].

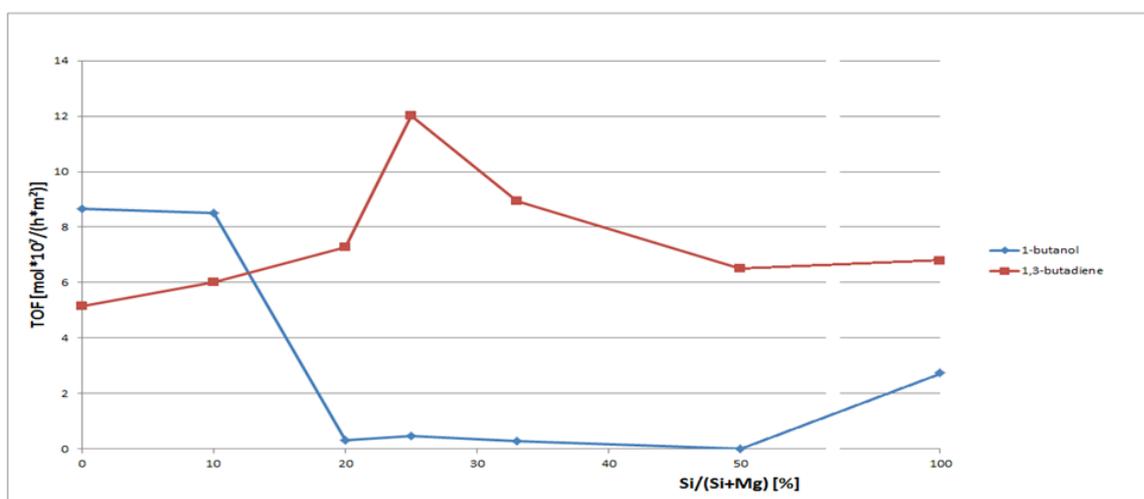


Figura 5.24. Produttività in 1,3-butadiene e 1-butanol in funzione del rapporto Mg/Si

	%Si	A_BET (m <sup>2</sup> /g)	Y % BuOH	Y % 1,3-BDE
<b>MgO</b>	0	85	5,60	3,10
<b>9</b>	10	25	3,97	5,03
<b>4</b>	20	47	0,36	4,70
<b>3</b>	25	37	0,36	5,19
<b>2</b>	33	63	0,33	6,10
<b>1</b>	50	102	0,00	7,02
<b>SiO<sub>2</sub></b>	100	24	1,50	2,15

Tabella 5.5. Aree superficiali specifiche dei catalizzatori e rese di 1-butanol e 1,3-butadiene.

Possiamo osservare che 1,3-butadiene è ottenuto in quantità significative con ogni catalizzatore, ma la selettività varia con il rapporto Mg/Si. La resa minima in 1,3-butadiene si osserva nelle prove con MgO, materiale che possiede spiccate proprietà basiche: la minor resa in 1,3-butadiene può essere quindi attribuita al fatto che il MgO non possiede i siti acidi necessari per catalizzare la disidratazione degli alchenoli. 1,3-butadiene formato in queste condizioni può essere dovuto al solo effetto della temperatura: a 250°C infatti la sua formazione risulta trascurabile. La resa massima si ottiene con il catalizzatore Mg/Si=3 ( $\%Si/(Si+Mg) = 25\%$ ), materiale che possiede entrambe le funzionalità acide e basiche. Il fatto che questo catalizzatore mostri un'attività catalitica più elevata della SiO<sub>2</sub> pura, può significare che possiede siti acidi con una forza maggiore. La formazione di siti acidi con diversa forza è riconducibile alle interazioni Mg-Si, coordinati a ponte tramite un atomo di ossigeno. Questo studio suggerisce che un buon catalizzatore per la produzione di 1,3-butadiene non solo deve possedere proprietà acide, ma che è importante anche considerare la forza e la natura dei siti acidi. Per quanto riguarda l'1-butanolo, il massimo di attività si ha, invece, con il MgO seguito dal catalizzatore Mg/Si=9, cioè con materiali con spiccate caratteristiche di basicità. Per rapporti Mg/Si minori la selettività cala bruscamente: nel caso del catalizzatore Mg/Si=1, la resa in 1-butanolo è addirittura nulla. Questo studio può quindi fornire una spiegazione al fatto che in letteratura, per la stessa tipologia di catalizzatori, venga riportata la produzione di entrambi i prodotti (1,3-butadiene e 1-butanolo) oppure di uno dei due singolarmente.

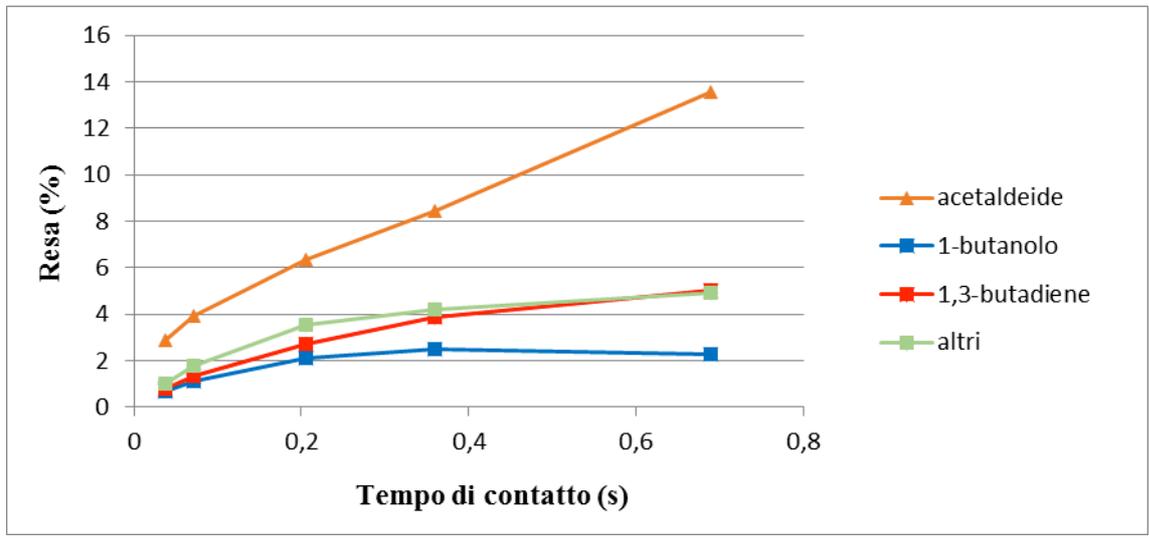
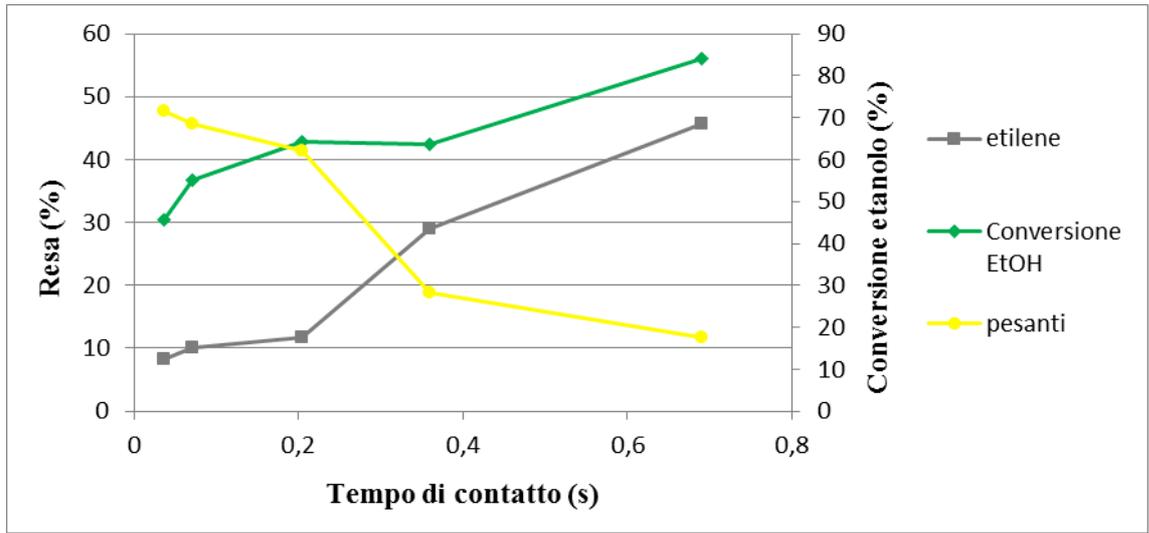


Figura 5.25. Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto su Mg/Si=9 alla temperatura di 400°C.

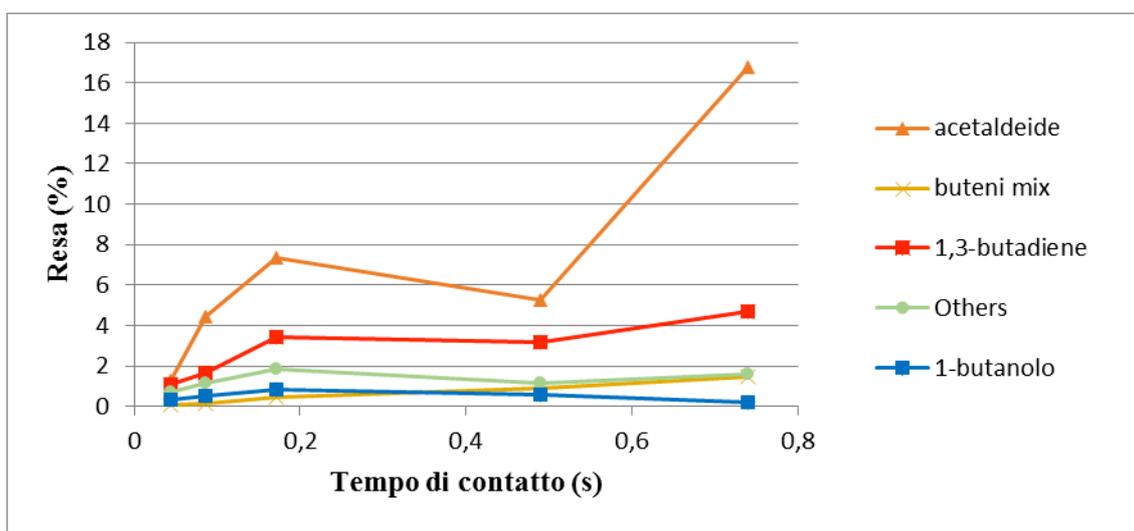
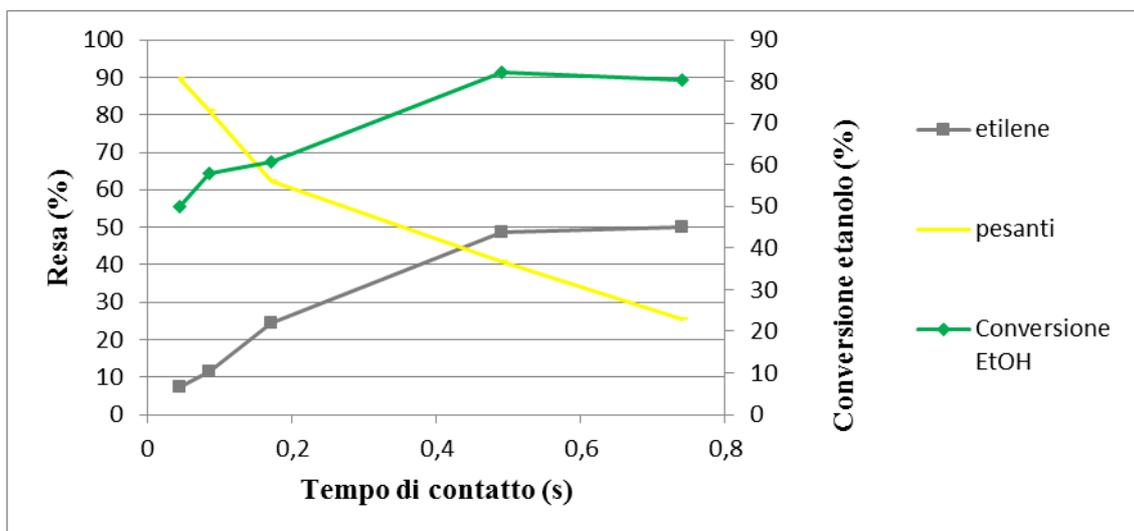


Figura 5.26. Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto su Mg/Si=4 alla temperatura di 400°C.

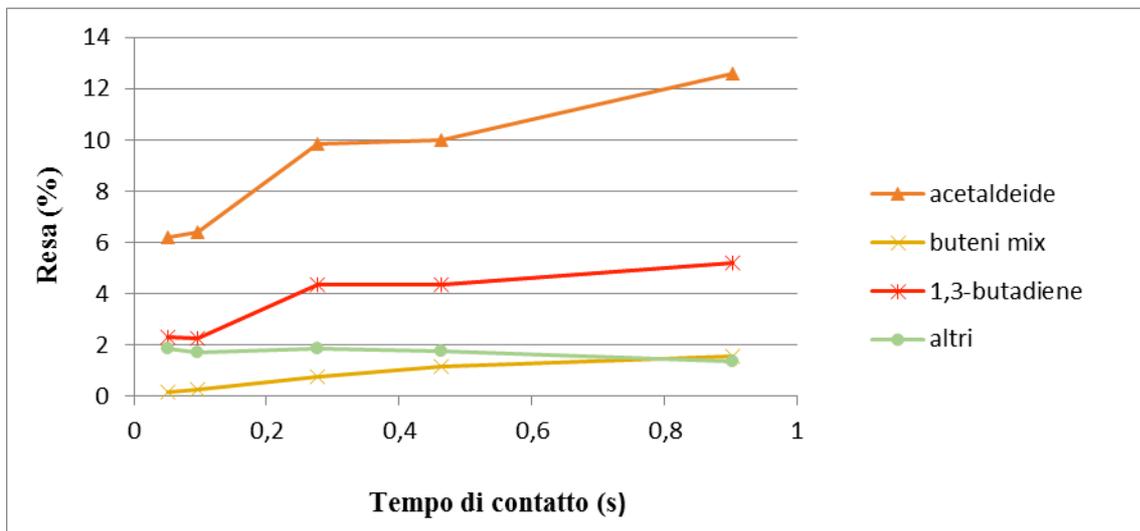
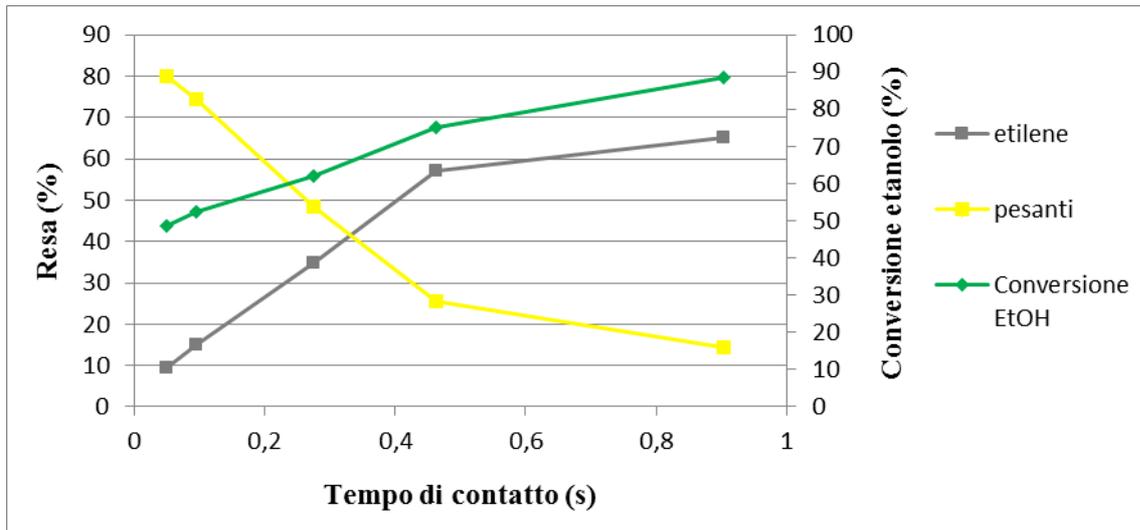


Figura 5.27. Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto su Mg/Si=3 alla temperatura di 400°C.

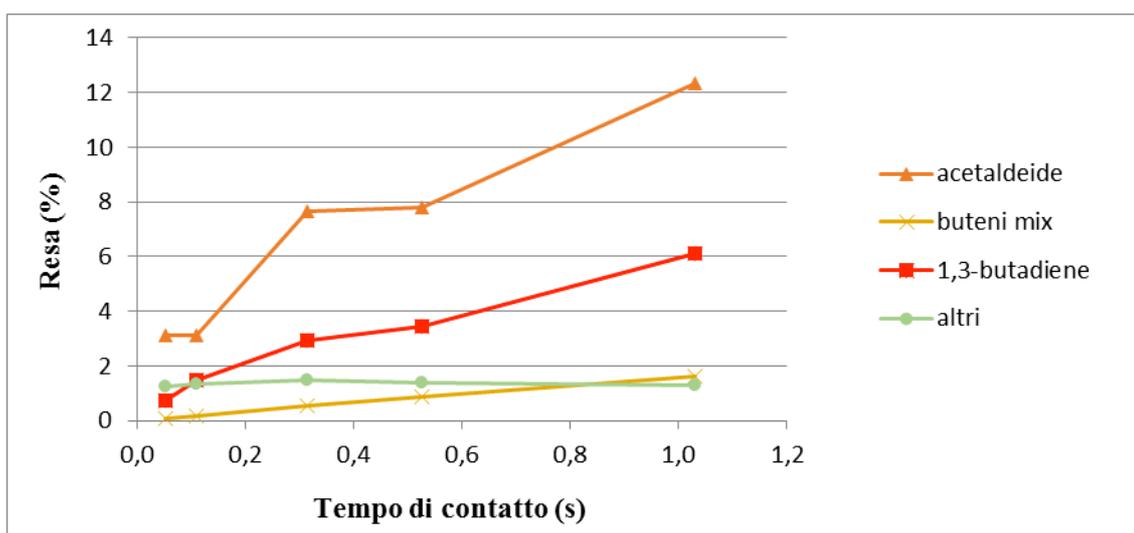
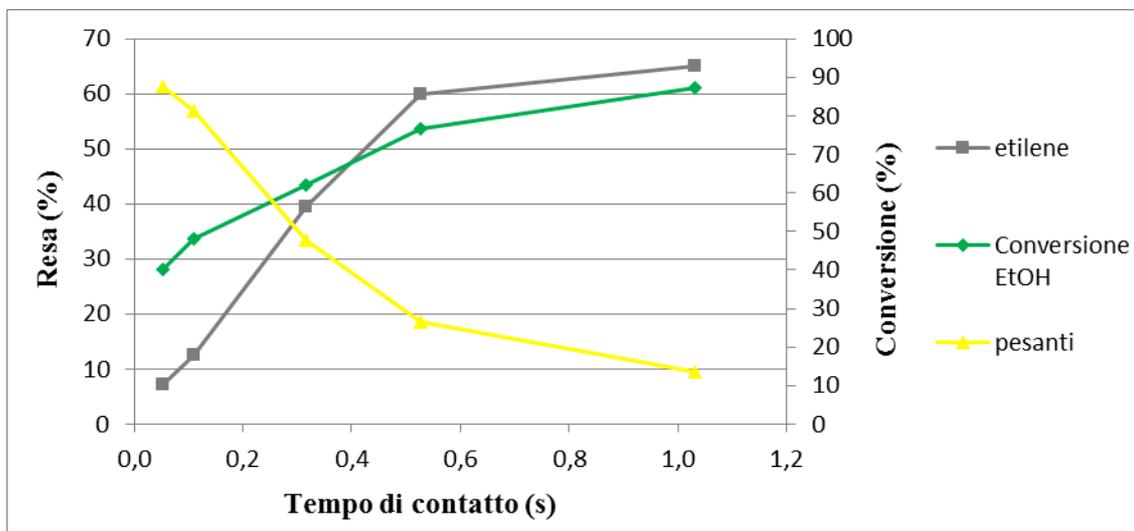


Figura 5.28. Reattività di etanolo in funzione del tempo di contatto su Mg/Si=2 alla temperatura di 400°C.

## 7. CONCLUSIONI

Gli esperimenti di reattività condotti nel lavoro di tesi, mettono in dubbio la validità del meccanismo riportato in letteratura per la formazione di composti C<sub>4</sub> da etanolo su catalizzatori a base di MgO. I risultati ottenuti sembrano supportare l'ipotesi che la condensazione avvenga tra una molecola di acetaldeide ed una di etanolo, piuttosto che tra due molecole di acetaldeide secondo il meccanismo classico, a dare come prodotti primari alcol crotilico (equilibrio principale) ed 1,3-BDO (equilibrio secondario). Il meccanismo proposto è riportato in figura 5.22. A partire da questi composti è possibile spiegare la formazione di tutti i prodotti riscontrati nelle prove di conversione di etanolo su MgO e sui sistemi misti Mg/Si/O.

Inoltre è stata studiata l'influenza della composizione di sistemi misti Mg/Si/O sulla selettività a 1,3-butadiene e 1-butanol; i catalizzatori più attivi nella conversione di etanolo in 1-butanol sono risultati quelli che possiedono spiccate caratteristiche di basicità. Per la conversione di etanolo in 1,3-butadiene, invece, la massima attività si osserva per sistemi che bilanciano le funzionalità basiche ed acide.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [2] S. Kim, B. E. Dale, *Biomass and Bioenergy*, 2004, **26**, 361-375.
- [3] O. J. Sanchez and A. Cardona, *Bioresource Technology*, 2007, **99**, 5270-5295.
- [4] C.N. Ibeto, A.U. Ofoefule and K.E. Agbo, *Trends in Applied Sciences Research*, 2011, **6** (5), 410-425.
- [5] [http://www.chemistry-reference.com/q\\_compounds](http://www.chemistry-reference.com/q_compounds)
- [6] "MANUFACTURE OF BUTADIENE USING n-BUTANE: A PROJECT REPORT", 2005.
- [7] G. U. M. Annual, "P s g m" 2010.
- [8] W. C. White, *Chemico-biological interactions*, 2007, **166**, 1-3.
- [9] W. K. And H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 1997.
- [10] G. Natta and G. Rigamonti, *La chimica e l'industria*, 1947, **29**, 1-8.
- [11] W. M. Quattlebaum, *Journal of American Chemical Society*, 1947, **69**, 593-599.
- [12] W. J. Toussain, *Ind. and Eng. Chem.*, 1947, 120-125.
- [13] B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley and E. E. Stahly, *Industrial and engineering chemistry*, 1950, **42**, 359-373.
- [14] C. Yang, Z. Meng, *Journal of Catalisys*, 1993, **142**, 37-44.
- [15] H. E. Jones, E. E. Stahly and B. B. Corson, *Industrial and engineering chemistry*, 1949, **71**, 1822-1828.
- [16] S. K. Bhattacharyya and B. N. Avasthi, *I&EC Process design and development*, 1963, **2**, 45-51.

- [17] K. Arata and H. Sawamura, *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1975, **48** (11), 3377-3378.
- [18] S. Kvisle, A. Agüero and R. P. A. Sneed, *Applied Catalysis*, 1988, **43**, 117-131.
- [19] R. Ohnishi, T. Akimoto and K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1813-1614.
- [20] H. Niiyama, S. Morii and E. Echigoya, *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1972, **45**, 655-659.
- [21] Y. Kitayama and A. Michishita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 401-402.
- [22] A. S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **251**, 337-345.
- [23] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, **259**, 183-189.
- [24] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 8634-8642.
- [25] J. J. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia and C. R. Apesteguia, *Journal of Catalysis*, 1998, **178**, 499-510.
- [26] H. Hattori, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **222**, 247-259.
- [27] R. Brambilla, C. Radtke, J. H. Z. dos Santos and M. S. L. Miranda, *Powder Technology*, 2010, **198**, 337-346.
- [28] S. Ordóñez, E. Díaz, M. Leòn and L. Faba, *Catalysis Today*, 2011, **167**, 71-76.
- [29] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels and P. A. Jacobs, *Catalysis Today*, 2012, **198**, 338-344.