

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Studio in

Chimica Industriale

Classe L-27- Scienze e Tecnologie Chimiche

**Trasformazione di Etanolo in fase gas
su catalizzatori a base di ossido di Vanadio**

CANDIDATO

Matteo Dellapasqua

RELATORE

Chiar.mo Prof.

Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Andrea Malmusi

Sessione 2

Anno Accademico 2012-2013

Indice

1. Introduzione	1
1.1. Etanolo: processi di produzione	1
1.1.1. Etanolo da fermentazione	1
1.1.2. Etanolo da Etilene	4
1.2. Etanolo: Derivati	5
1.2.1. Acetaldeide	5
1.2.2. Etil Acetato	8
1.2.3. Altri prodotti	11
1.3. Etanolo: Usi	12
1.4. Schema riassuntivo	13
2. Catalizzatori	15
2.1. Fe/V/O	15
2.2. Cu/V/O	15
2.3. Ossidi dei singoli metalli	15
2.4. Piano di lavoro	16
3. Metodologie e strumentazione	17
3.1. Sintesi dei catalizzatori	17
3.2. Impianto	17
3.3. Gascromatografia	19
3.4. Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori	20
3.4.1. Spettroscopia IR	20
3.4.2. Spettroscopia Raman	21
3.4.3. Diffrazione a raggi X (XRD)	24
3.4.4. Determinazione area superficiale	25
4. Parte sperimentale	27
4.1. Introduzione	27
4.2. Fe/V/O	28
4.2.1. Sintesi catalizzatore	28
4.2.2. Caratterizzazione Cat fresco	29
4.2.3. Reattività 1: EtOH 5% N ₂ 95%	32
4.2.4. Caratterizzazione Cat dopo reattività 1	35
4.2.5. Prove a diversi tempi di contatto	38

4.2.6. Prove a concentrazione di Etanolo variabile	39
4.2.7. Reattività 2: EtOH 5% O ₂ 5% N ₂ 90%	40
4.2.8. Caratterizzazione Cat dopo reattività 2	42
4.2.9. Reattività 3: EtOH 5% O ₂ 5% H ₂ O 20% N ₂ 70%	45
4.2.10. Caratterizzazione Cat dopo reattività 3	47
4.2.11. Reattività 4: EtOH 5% H ₂ O 20% N ₂ 75%	49
4.2.12. Caratterizzazione Cat dopo reattività 4	51
4.2.13. Conclusioni Cat Fe/V/O	52
4.3. Cu/V/O	53
4.3.1. Sintesi catalizzatore	53
4.3.2. Caratterizzazione Cat fresco	54
4.3.3. Reattività 1: EtOH 5% N ₂ 95%	57
4.3.4. Caratterizzazione Cat dopo reattività 1	59
4.3.5. Reattività 2: EtOH 5% O ₂ 5% N ₂ 90%	61
4.3.6. Caratterizzazione Cat dopo reattività 2	62
4.3.7. Reattività 3: EtOH 5% O ₂ 5% H ₂ O 20% N ₂ 70%	64
4.3.8. Caratterizzazione Cat dopo reattività 3	65
4.3.9. Reattività 4: EtOH 5% H ₂ O 20% N ₂ 75%	68
4.3.10. Caratterizzazione Cat dopo reattività 4	69
4.3.11. Conclusioni Cat Cu/V/O	69
4.4. Confronto Fe/V/O Cu/V/O	69
4.5. Confronto ossidi misti e semplici	71
4.5.1. Fe ₃ O ₄	71
4.5.2. V ₂ O ₅	72
5. Conclusioni	75
Bibliografia	77

1 Introduzione

L'etanolo è una sostanza molto utilizzata nella chimica e nell'industria sia come solvente che come prodotto di chimica di base. È destinato a suscitare sempre un maggiore interesse come materia prima rinnovabile, sia in vista di uno sviluppo di una chimica più sostenibile sia come sostituto delle attuali materie prime, che, a fronte della diminuzione della disponibilità, subiscono continui aumenti di prezzo.

Caratteristiche generali:

Formula bruta o molecolare	C_2H_6O
Massa molecolare (u)	46,07
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0,789
Solubilità in acqua	completa
Temperatura di fusione	-114.3 °C (158,8 K)
Temperatura di ebollizione	78.4 °C (351,5 K)

L'etanolo è un alcol, a temperatura ambiente appare come un liquido incolore con odore caratteristico. Non presenta problemi di tossicità, ma è infiammabile e bisogna utilizzarlo usando le dovute precauzioni, nonostante la sua tensione di vapore non sia particolarmente elevata.

1.1 Etanolo: processi di produzione

L'alcol etilico può essere prodotto industrialmente in due differenti modi: per via sintetica: da etilene o come sottoprodotto di altri processi industriali; o per via fermentativa di zuccheri, ad opera di opportuni microorganismi. Circa il 90% dell'etanolo oggi è prodotto per fermentazione [1][2].

1.1.1 Etanolo da fermentazione

Dagli anni 50 la maggior parte dell'etanolo ottenuto per via biochimica è prodotto utilizzando il mais fonte di zuccheri per la fermentazione, ma può essere prodotto da una vasta gamma di prodotti agricoli come, ad esempio, la barbabietola da zucchero. Il maggior problema di questo genere di produzioni è la competizione con l'ambito alimentare, infatti i terreni destinati a coltivazioni per la produzione di etanolo possono essere potenzialmente utilizzati per produzioni alimentari, più necessarie dal punto di vista sociale [1][2].

- **Fermentazione di zuccheri:** prima del 1970 la fonte di zuccheri maggiormente utilizzata è stata la melassa nera, che contiene circa il 60% di zuccheri e il 40% di altre sostanze, questa melassa si ottiene come sottoprodotto della lavorazione della canna da zucchero.

L'ottenimento di etanolo direttamente per fermentazione di canna da zucchero, barbabietola da zucchero e frutta fresca e secca è stato studiato, ma nessuno di questi processi può competere economicamente con il primo; inoltre la melassa è un sottoprodotto, mentre i prodotti sopra elencati sono prodotti primari che è più eticamente corretto destinare ad uso alimentare.

Il Brasile nel 1975 ha deciso un programma di produzione intensiva di etanolo da melasse da lavorazione di canna da zucchero, per diminuire la dipendenza del paese da materie prime fossili di importazione. Fino al 1973 nessun paese oltre al Brasile e l'India aveva sottolineato la strategicità economica dell'etanolo da fermentazione rispetto a quello ottenuto da via petrolchimica.[1]

-**Da amido:** negli USA tutto l'alcol ad uso alimentare, la maggior parte di quello industriale e la maggior parte di quello usato come carburante sono prodotti da grano [1][2].

La fermentazione dell'amido è più complessa di quella degli zuccheri da melasse o degli zuccheri semplici in generale, perché è necessario idrolizzare l'amido in zuccheri più semplici, utilizzabili dai microorganismi fermentativi, successivamente questi zuccheri (principalmente glucosio) vengono trasformati in etanolo tramite fermentazione.



Reazione semplificata di formazione di etanolo a partire da amido

Sono inoltre necessari altri numerosi passaggi precedenti e successivi alla reazione sopra riportata, sia per la preparazione delle materie prime sia separare e purificare l'etanolo dalle cellule e dai numerosi sottoprodotti formati . [1]

-**Da materiali cellulosici:** ogni anno sono prodotti a livello mondiale 900×10^9 Kg di rifiuti contenenti cellulosa che può potenzialmente essere idrolizzata e trasformata in etanolo, la tecnologia per convertirle questi rifiuti in etanolo è disponibile, ma ancora poco economicamente competitiva con i processi tradizionali . La stechiometria del processo è svantaggiosa, infatti anche se tutti i passaggi del processo che porta da cellulosa a etanolo funzionassero con una resa del 100% i due terzi della massa iniziale andrebbero comunque buttati, durante la parte fermentativa del processo. [1]

La cellulosa come l'amido è un polimero del glucosio, ma la cellulosa è molto più difficile da idrolizzare a zucchero, perché i legami 1-4 β sono più difficilmente idrolizzabili da parte dei microrganismi rispetto a quelli 1-4 α presenti nell'amido e la sua struttura risulta più cristallina quindi più resistente, in più nelle piante è in miscela fisica con la lignina.

La ricerca si concentra sul trovare nuovi metodi per idrolizzare la cellulosa con condizioni di reazione meno drastiche in modo da avere processi più semplici e con rese maggiori. Anche gli enzimi possono essere una via sostitutiva per questa reazione, in quanto sono in grado di idrolizzare la cellulosa senza l'uso di acidi, il problema in questo caso è che in generale questi enzimi sono inibiti dal glucosio che è il prodotto della reazione. La ricerca si muove su due fronti principali:

- Rimuovere il glucosio formato mano a mano che la reazione procede: una ricerca della Gulf Oil descrive la reazione simultanea di idrolisi enzimatica della cellulosa e fermentazione del glucosio prodotto direttamente a etanolo in modo da evitare il problema della inibizione degli enzimi da parte del glucosio.
- Utilizzare enzimi o batteri mutati che non vengano inibiti dalla produzione di glucosio: sono stati ottenuti risultati incoraggianti con ceppi che in determinate condizioni sono in grado di processare 15 volte più cellulosa di quelli naturali prima di risentire dell'inibizione.

Altri materiali processabili sono i residui lignocellulosici, normalmente smaltiti come rifiuti, ma come precedentemente detto, in questo caso si ha un ulteriore problema che è la lignina che protegge la matrice cellulosica. Per processare questi residui è quindi necessario un ulteriore pretrattamento che rende accessibile la cellulosa, il più usato attualmente è la steam explosion, ma è presente anche un nuovo trattamento chimico con ammoniaca ad alta pressione che porta agli stessi risultati. In entrambi i casi le fibre ligneo cellulosiche vengono impregnate con acqua o ammoniaca ad alta pressione e temperatura, quindi vengono portate rapidamente a bassa pressione passando attraverso appositi ugelli; quest'ultimo passaggio permette di separare la matrice cellulosica dalla lignina, principalmente per azione meccanica dovuta alla rapida evaporazione del liquido impregnato .[1]

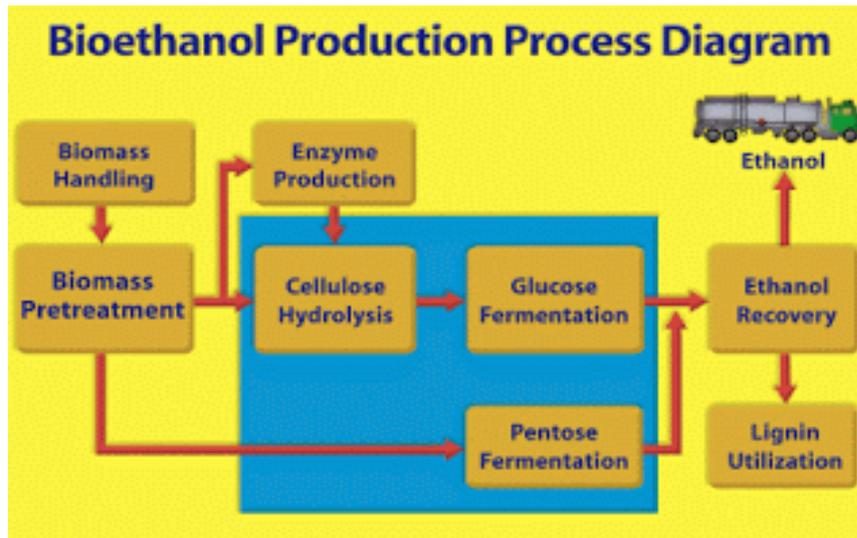


Figura 1.1: schema semplificato per la produzione di bioetanolo.

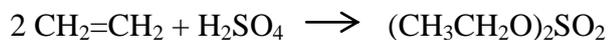
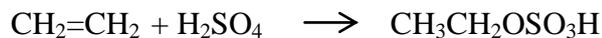
1.1.2 Etanolo da Etilene

Sono processi che ormai sono stati abbandonati infatti a oggi quasi tutto l'etanolo è prodotto per via fermentativa. L'etanolo da etilene è un derivato del petrolio e per questo considerato non rinnovabile e green, questo perché l'etilene è prodotto principalmente da cracking di frazioni petrolifere e gas naturale; per la non rinnovabilità e per i miglioramenti dei processi di fermentazione ormai si tende a abbandonare del tutto questi processi.

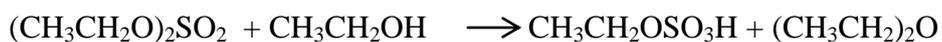
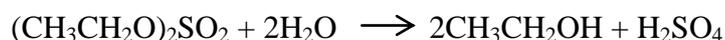
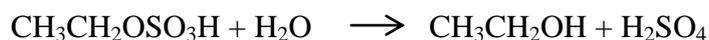
Esistono principalmente 2 vie di produzione di etanolo da etilene.

- **Idratazione indiretta:** il processo conta tre step

1. trattamento con acido solforico concentrato:



2. Idrolisi degli etil solfonati a etanolo:



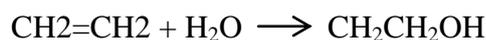
3. Riconcentrazione dell'acido diluito;

Il sottoprodotto principale è il dietil etere, e si forma per reazione del dietil solfonato con etanolo prodotto.

Una delle parti più costose del processo è il recupero e la riconcentrazione dell'acido solforico che comporta l'evaporazione dell'acido e causa numerosi problemi alle apparecchiature causa l'alta capacità corrosiva. [1]

- Idratazione diretta:

Esistono 2 processi principali, processo in fase vapore con catalizzatore solido e il processo in fase mista liquida/vapore e catalizzatore solido, come catalizzatore si può usare un acido supportato normalmente a alta pressione a temperatura.



Il processo avviene in letto fisso e presenta numerosi vantaggi rispetto al processo di idratazione indiretta. Il catalizzatore non presenta problemi rilevanti di acidità come l'acido solforico, inoltre non ci sono problemi di separazione in quanto il cat. è trattenuto all'interno del reattore. Infine, l'etilene non reagito viene separato dall'etanolo tramite la condensazione dell'etanolo in un apposito condensatore.[1]

1.2 Etanolo: Derivati

Attualmente, a partire da etanolo, vengono prodotti tramite diversi processi industriali, alcuni chemicals, esistono anche molti altri prodotti che in linea teorica si potrebbero ottenere da etanolo e che vengono prodotti diversamente, qui di seguito viene riportato qualche esempio.

1.2.1 Acetaldeide

L'acetaldeide è una molecola usata attualmente per la sintesi di molti altri prodotti a livello industriale, tra cui acido acetico, vari chetoni, prodotti di condensazione, etil acetato e alcoli come il butanolo; la domanda globale di acetaldeide è comunque molto diminuita negli ultimi anni in quanto in Europa e in America la maggior parte dell'acido acetico (principale derivato dell'acetaldeide) viene prodotto attraverso altre vie, mentre

in asia (soprattutto in cina) sono ancora molto utilizzati processi che sfruttano l'ossidazione di acetaldeide anche se sono in via di sostituzione.

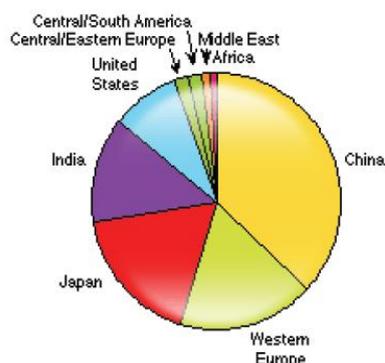


Figura 1.2: domanda globale di acetaldeide [3]

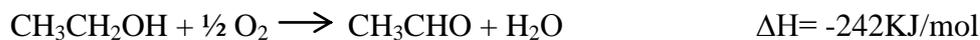
Produzione dell'acetaldeide:

Attualmente il processo principale di produzione dell'acetaldeide è l'ossidazione diretta di etilene:



La reazione avviene in vari reattori catalizzati da metalli e ossidi di metalli [2]. L'acetaldeide può essere prodotta ed è anche in parte prodotta commercialmente dall'etanolo fondamentalmente in 2 modi: ossidazione dell'etanolo in presenza di ossigeno, e ossidazione in assenza di ossigeno (deidrogenazione).

Acetaldeide da Ossidazione di etanolo:



La reazione avviene a 350- 480 °C su catalizzatori a base di argento[2] o vanadio [3] , la temperatura è elevata nonostante la reazione sia esotermica perché a temperature inferiori i catalizzatori risultano inattivi

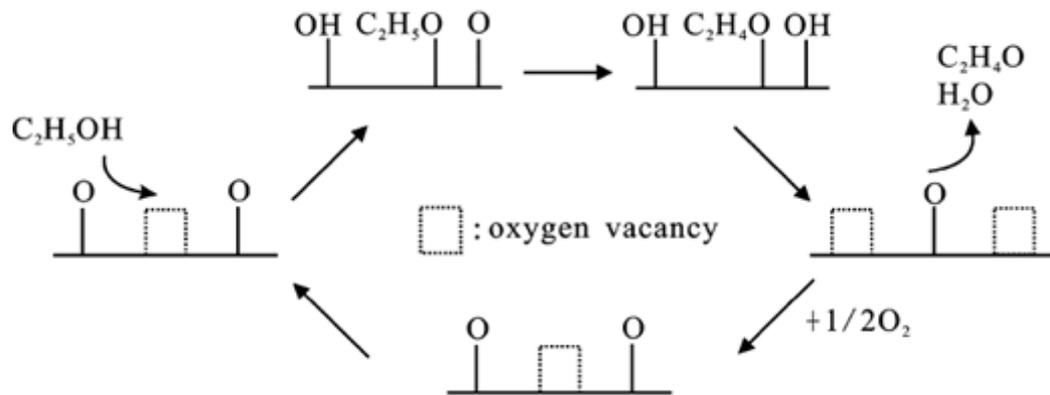


Figura 1.3: ipotesi di meccanismo di reazione di ossidazione di etanolo su ossidi (Mars-Van Krevelen)[4]

Il meccanismo fa vedere come la reazione di ossidazione avvenga grazie a ossigeno della struttura cristallina del catalizzatore, quest'ultimo viene poi riossidato a ridare il catalizzatore iniziale; questo spiega perché i catalizzatori spesso siano formati da più di una componente, in genere un metallo serve a ossidare la molecola mentre una o più aggiunte di altri metalli, come ad esempio rame, servono a dare al metallo attivo la possibilità di riossidarsi con l'ossigeno atmosferico.

In presenza di ossigeno la reazione è esotermica in quanto il coprodotto è acqua che è termodinamicamente favorito, come si può vedere dal ΔH_{reaz} (-242KJ/mol).

In questi casi sia i catalizzatori a base di vanadio che di argento sono abbastanza ottimizzati [2][3], e si ottengono rese e selettività molto vicine al 100%.

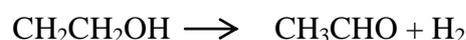
I principali sottoprodotti sono quelli di ossidazione consecutiva (CO_x principalmente)

Non sono processi ancora molto utilizzati industrialmente in quanto la produzione di acetaldeide avviene ancora principalmente da etilene [2].

Altri catalizzatori sono in fase di studio, sono stati pubblicati lavori su produzione di etanolo con catalizzatori a base di oro nanoparticellare supportato, in questi casi sembra possibile lavorare a bassa temperatura 125-200°C in fase gas, ma i catalizzatori a base di nanoparticelle non sono competitivi economicamente con i catalizzatori tradizionali [5].

Acetaldeide da Deidrogenazione di Etanolo:

In questo caso l'ossidazione dell'etanolo avviene in assenza di ossigeno, si ossida l'etanolo e si riduce l'idrogeno che esce dalla reazione come idrogeno molecolare.



La reazione avviene in corrente di etanolo e inerte, mentre in uscita si ottiene acetaldeide e idrogeno. La reazione avviene in fase gas con catalizzatore solido, i catalizzatori maggiormente utilizzati sono a base di rame supportato [6] e viene condotta tra 200 e 275°C.

Il catalizzatore è normalmente un ossido che va preridotto con idrogeno prima della reazione, la riduzione porta il rame da Cu^{2+} a Cu^+ e Cu metallico che formano la fase attiva. Questo tipo di catalizzatore nelle giuste condizioni si avvicina a rese del 100% in acetaldeide. Tra i principali sottoprodotti troviamo l'etil acetato discusso in seguito e alcuni prodotti di deidrogenazione successive [6].

Questa reazione è interessante dal punto di vista industriale, perché sebbene sia endotermica le selettività sono elevate e si ottiene un coprodotto di valore, in più in assenza di ossigeno si avrebbero meno problemi di sicurezza relativi a miscele infiammabili; il problema principale della reazione è che il catalizzatore si disattiva velocemente a causa della formazione sulla superficie di coke e di prodotti pesanti dovuti a reazioni di deH successive.

1.2.2 Etil Acetato

L'etil acetato è un liquido incolore molto infiammabile. Trova largo impiego come solvente in quanto è molto solubile in fase organica sia aromatica che non e anche abbastanza solubile in fase acquosa, a livello industriale è molto usato come solvente soprattutto nell'industria delle vernici in quanto è il meno tossico dei solventi industriali. È anche utilizzato nell'industria farmaceutica, principalmente per purificare gli antibiotici, ma anche come intermedio per la produzione di alcune medicine. Un altro importante utilizzo è nell'industria della cosmesi e dei profumi grazie al suo buon odore di base, con additivi si possono ottenere svariati profumi, il vantaggio maggiore è che può sostituire i composti aromatici in questi prodotti, diminuendo notevolmente i rischi dovuti alla tossicità.

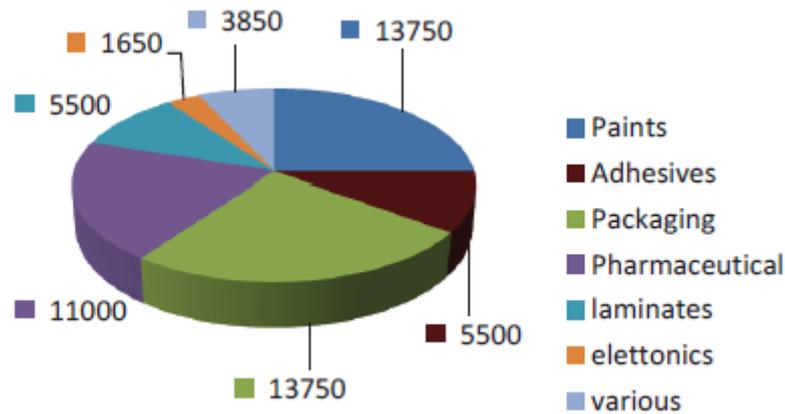
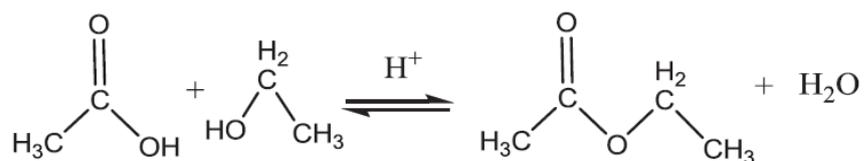


Figura 1.4: Principali utilizzi dell'acetato di etile [7]

La domanda mondiale di etil acetato negli ultimi anni sta lentamente diminuendo, la causa principale è il processo di produzione nel complesso vecchio e costoso. L'utilizzo di nuove tecnologie, la possibilità di utilizzare bioetanolo e la bassa tossicità del prodotto potrebbero però rilanciare l'etil acetato in un prossimo futuro [7].

Produzione:

Oggi l'etil acetato è prodotto a livello industriale quasi esclusivamente per esterificazione dell'acido acetico con etanolo, sono state commercializzate anche nuove tecnologie per la produzione diretta di etil acetato a partire da etilene e acido acetico su catalizzatore acido solido.



La reazione che porta a etil acetato a partire da etanolo e acido acetico è una reazione reversibile (come schematizzato sopra) che avviene in catalisi omogenea basata sull'acido solforico.

Un problema della reazione è l'uso di acido acetico e solforico che è corrosivo e causa un aumento deciso dei costi di produzione dovuti a maggiori costi di manutenzione e di protezione dei materiali. Un altro problema da non sottovalutare è la produzione di acqua come coprodotto della reazione, nel senso che sebbene sia un sottoprodotto che

non da problemi per le sue caratteristiche intrinseche (non tossico non infiammabile), da problemi per quanto riguarda la reazione. Essendo la reazione un equilibrio l'acqua prodotta va rimossa dalla reazione man mano che viene prodotta per favorire l'etil acetato spingendo la reazione verso i prodotti secondo il principio di Le Chatelier.

L'ultimo problema è che la miscela uscente dal reattore è una miscela ternaria (non si raggiunge la conversione totale) etil acetato, acqua e acido acetico che è difficile da separare e quindi i costi aumentano ancora.

Il processo di produzione attuale dell'etil acetato anche visti i problemi sopra riportati necessita di essere sostituito/migliorato, perché quello attuale è un processo dispendioso, e oramai a livello industriale è richiesto un processo migliore [7].

Etil Acetato da reazione di Tishchenko:

La reazione di Tishchenko è da tempo conosciuta e consiste nella reazione tra un alcol e un'aldeide senza idrogeni in α tramite formazione dell'alcolossido dell'alcol di partenza.

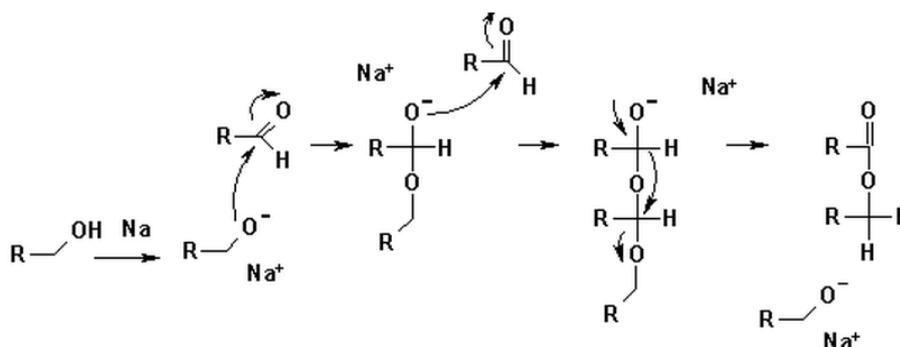


Figura 1.5: meccanismo di reazione generico per una reazione di Tishchenko

La reazione indicata nello schema qui sopra richiede l'assenza di idrogeni sul carbonio in α nell'aldeide, ma la reazione per la produzione di etile acetato tra due molecole di acetaldeide è comunque possibile nonostante la presenza di idrogeni in alfa che permettono la condensazione classica (normalmente favorita) il meccanismo non è ancora stato chiarito, probabilmente avviene una reazione tra 2 molecole di acetaldeide che condensano, ma non con il meccanismo convenzionale dove è un carbonio che ha perso un H^+ (quindi nucleofilo) carico negativamente che attacca il carbonio carbonilico (elettrofilo), ma l'ossigeno della molecola di aldeide.

Per produrre etil acetato è proposto un processo in due fasi:

- 1- Ossidazione di etilene a acetaldeide utilizzando catalizzatori a base di palladio;
- 2- Condensazione dell'acetaldeide a etil acetato via Tishchenko con catalizzatori omogenei di alcolossidi di alluminio.

L'utilizzo di catalizzatori omogenei non è conveniente; ci sono studi per sostituire i catalizzatori attuali con delle resine a scambio cationico, ma queste non possono andare a temperature elevate e disattivano velocemente durante la reazione [7].

Etile acetato da Deidrogenazione etanolo:



Il processo che potenzialmente è più promettente nel prossimo futuro è la sintesi di etil acetato per deidrogenazione di etanolo. I vantaggi potenziali del processo sono numerosi, tra cui la possibilità di un processo one pot che non passi da acetaldeide. inoltre l'unico reagente utilizzato è etanolo, che, come spiegato in precedenza può essere prodotto da fonti naturali e rinnovabili. L'eliminazione dell'acido acetico come reagente elimina i problemi di corrosione e permette quindi di diminuire i costi dei materiali e di manutenzione. In ultima istanza la reazione produce come coprodotto idrogeno, è un sottoprodotto di valore che sta acquistando sempre più importanza negli ultimi anni non solo nella chimica, ma anche per il suo possibile utilizzo come vettore energetico [7].

In questo tipo di processo, da letteratura sembra che l'etanolo vada a formare acetaldeide che, conseguentemente va ad etile acetato. per formare etil acetato si è visto che è necessario aumentare il tempo di resistenza e rimanere a temperature relativamente basse [7]. Il problema principale è la bassa selettività in etil acetato dovuta alla formazione di numerosi sottoprodotti, tra cui:

- 1- Prodotti di condensazione dell'acetaldeide: in genere alcol, chetoni, aldeidi, acidi e i loro esteri con quattro o più atomi di carbonio;
- 2- Deidratazione dell'etanolo: porta principalmente a etilene, ma anche dietil etere;
- 3- Decomposizione di aldeide e etanolo: si ottengono C1 quali CO, CO₂, CH₄;
- 4- Reazione di etil acetato con acqua che porta a acido acetico;
- 5- Formazione di coke come prodotto consecutivo delle reazioni di deidrogenazione [7].

1.2.3 Altri prodotti.

Ci sono molti altri prodotti ottenibili da etanolo tra cui:

Etilammine: mono, di, tri etilammine sono prodotte per reazione di etanolo con ammina in fase gas in presenza di un catalizzatore solido a base di Ni supportato, la reazione è un'aminazione riduttiva e avviene a oltre 10 atm in presenza di idrogeno [1].

Trovano particolare utilizzo nell'industria farmaceutica e come precursori di erbicidi

Etil acrilato: prodotto per reazione di etanolo con acido acrilico [1].

I principali utilizzi sono in reazioni di polimerizzazione con altri monomeri per produrre plastiche, vernici e adesivi.

Etere etilico: attualmente per la maggior parte è ottenuto come sottoprodotto della sintesi di etanolo da etilene, ma con la diminuzione di questo processo servono metodi alternativi di produzione; l'etere etilico può essere prodotto in ambiente acido da 2 molecole di etanolo formando acqua come sottoprodotto [1].

L'etere etilico è utilizzato principalmente come solvente

Ci sono anche prodotti che potrebbero essere ottenuti da etanolo ma attualmente sono processi oggetto di ricerca, ma non ancora processi industriali, ecco alcuni esempi:

Acetone: attualmente è prodotto per ossidazione diretta di propilene, da 2 propanolo e come sottoprodotto della produzione di cumene; la produzione di acetone da etanolo è comunque un processo potenzialmente interessante e documentato in letteratura, come in molti altri casi questo processo può diventare interessante industrialmente se si ottimizza e se o meglio quando si avrà un aumento del prezzo delle fonti fossili [1].

L'acetone è largamente utilizzato come solvente polare o come detergente in laboratorio e per la cosmesi.

Prodotti di condensazione: Tutti i prodotti di condensazione ottenibili da acetaldeide e attualmente ottenuti così possono essere ottenuti potenzialmente direttamente da etanolo, l'acetaldeide sarebbe così prodotta e consumata in reazione, rendendo tutti i processi più sicuri.

Acido acetico: Prodotto attualmente da processo Monsanto (scrivi in due righe in cosa consiste), potrebbe essere prodotto per ossidazione diretta di etanolo, questo è potenzialmente un processo più sicuro, ma attualmente i risultati non sono soddisfacenti.

1.3 Etanolo: Usi

L'etanolo non è solo un importante intermedio per produrre altri chemicals, ma è anche utilizzato tale e quale per numerosi scopi.

in primo luogo è utilizzato in tutte le bevande alcoliche, questo tipo di etanolo è controllato, senza additivi e una fonte di guadagno per i governi perché è pesantemente tassato [1].

L'etanolo per uso non alimentare, viene denaturato, cioè si aggiungono additivi in modo che non sia utilizzabile per produrre bevande questo alcol può essere venduto tranquillamente senza incorrere nella tassazione da bevande alcoliche e senza permessi particolari, è usato principalmente come detergente.

Anche l'etanolo puro può essere comprato esentasse, ma solo da laboratori e industrie che ne certifichino un uso non alimentare in questo campo l'etanolo è infatti molto utilizzato come solvente oltre che come reagente come esplicitato precedentemente.

L'etanolo può anche essere utilizzato come carburante per automobili; in Brasile (maggior produttore mondiale) gran parte delle automobili funzionano a bioetanolo; in America e in Europa i carburanti contengono una percentuale di etanolo da 0-5%, in queste quantità migliora le prestazioni del carburante e non richiede modifiche al motore, che sono richieste per quantità maggiori. Solo in Brasile però attualmente è prodotto abbastanza etanolo per poterlo usare in larga scala come carburante, per farlo infatti è necessaria una grande superficie di terreno adibita alla coltivazione di piante atte a produrre etanolo, senza grandi disponibilità di terreno la coltivazione di queste piante andrebbe a competere con la produzione di alimenti e questo non è accettabile [1].

1.4 Schema Riassuntivo

L'etanolo a livello industriale è quindi largamente utilizzato, ma ci sono grandi possibilità di incrementare il suo utilizzo sviluppando processi puliti per molecole oggi ottenuti da materie prime non rinnovabili o tossiche e pericolose.

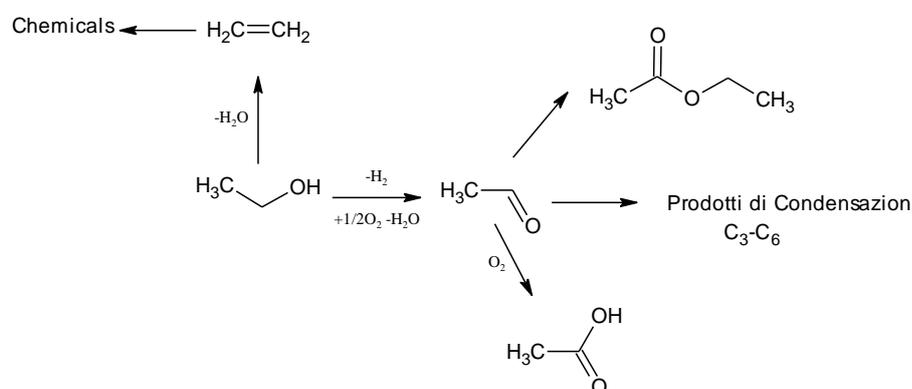


Figura 1.6: Schema riassuntivo semplificato della via da etanolo a Chemicals

Lo schema mostra come da etanolo si abbiano principalmente 2 possibilità:

- 1- Deidratazione a etilene: in passato è stata usata la reazione inversa come una delle principali vie di sintesi di EtOH, oggi soppiantata dalla produzione di etanolo da Fermentazione non si può escludere un eventuale utilizzo di questa reazione in futuro. Attualmente il costo dell'etilene da materie fossili è nettamente minore di quello da etilene da etanolo e rende questo processo ancora non competitivo
- 2- Deidrogenazione o deidrogenazione ossidativa a acetaldeide: reazione di interesse nell'ambito della ricerca, è interessante la possibilità di andare da etanolo a chemicals producendo acetaldeide e consumandola in situ, eliminando eventuali problemi di tossicità e gestione. Attualmente sono allo studio catalizzatori, ma per portare i processi a livello industriale sono necessari risultati migliori nella selettività dei prodotti e nella stabilità dei catalizzatori.

2 Catalizzatori

Il lavoro di tesi qui presentato è basato sullo studio del comportamento dell'etanolo su catalizzatori a base di vanadio, di seguito sono riportati i motivi principali che hanno portato a questa scelta.

2.1 Fe/V/O

Il primo catalizzatore scelto per essere utilizzato con etanolo è stato un catalizzatore formato da ossido misto di ferro e vanadio. Questo catalizzatore è studiato in letteratura [8,9,10] e risulta attivo e selettivo nella reazione di ossidazione di metanolo a formaldeide. Viene usato questo catalizzatore per valutare se sia altrettanto attivo nell'ossidazione di etanolo a acetaldeide, attraverso varie reattività si vuole anche verificare se a partire da etanolo sia possibile in determinate condizioni ottenere altri prodotti di interesse tra cui principalmente etil acetato e acido acetico, o prodotti derivanti dall'acetaldeide che si forma da etanolo per poi reagire e trasformarsi in altri prodotti che potranno essere identificati.

2.2 Cu/V/O

Il secondo catalizzatore analizzato è sempre un ossido misto di vanadio dove però il ferro è stato sostituito dal rame. Questa scelta viene fatta per verificare la reattività cambiando il metallo e vedere se si ottengono prodotti differenti in differenti quantità. La scelta del rame è stata fatta perché è un metallo molto usato in questo tipo di reazione, è anche il metallo più utilizzato, anche se in forme diverse, nella ricerca di un catalizzatore per la sintesi diretta di etil acetato da etanolo [7,11,12,13].

2.3 Ossidi dei singoli metalli

Per confronto e per verificare se ci sia qualche dato particolarmente interessante sono testati anche gli ossidi singoli dei vari metalli utilizzati negli ossidi misti, quindi ossido di vanadio, ferro e rame.

2.4 Piano di lavoro

I catalizzatori elencati in precedenza sono stati testati in un reattore in varie condizioni per valutare attività nella conversione di etanolo e la distribuzione dei prodotti per ogni catalizzatore. In primo luogo sono state determinate le condizioni ottimali di tempo di contatto e di concentrazione di etanolo tramite uno screening su questi parametri, di seguito, utilizzando i parametri ottimizzati, è stata valutata la reattività dei due ossidi con etanolo in fase gas a diverse temperature, in condizioni anaerobiche, in presenza di ossigeno, di acqua in presenza di ossigeno e acqua. I catalizzatori verranno anche caratterizzati per determinare struttura prima e dopo reazione; queste informazioni hanno permesso di capire come la struttura possa cambiare a seconda dei parametri di reazione e influenzare la distribuzione dei prodotti. Verrà infine riportato un confronto tra i vari catalizzatori. Il lavoro di seguito è principalmente incentrato su sintesi reattività e caratterizzazione dei due ossidi misti, gli ossidi semplici saranno utilizzati principalmente come confronto.

3 Metodologie e strumentazione

Di seguito sono elencate e spiegate brevemente le tecniche e le strumentazioni usate per sintetizzare, valutare la reattività e caratterizzare i catalizzatori e i prodotti di reazione.

3.1 Sintesi dei catalizzatori

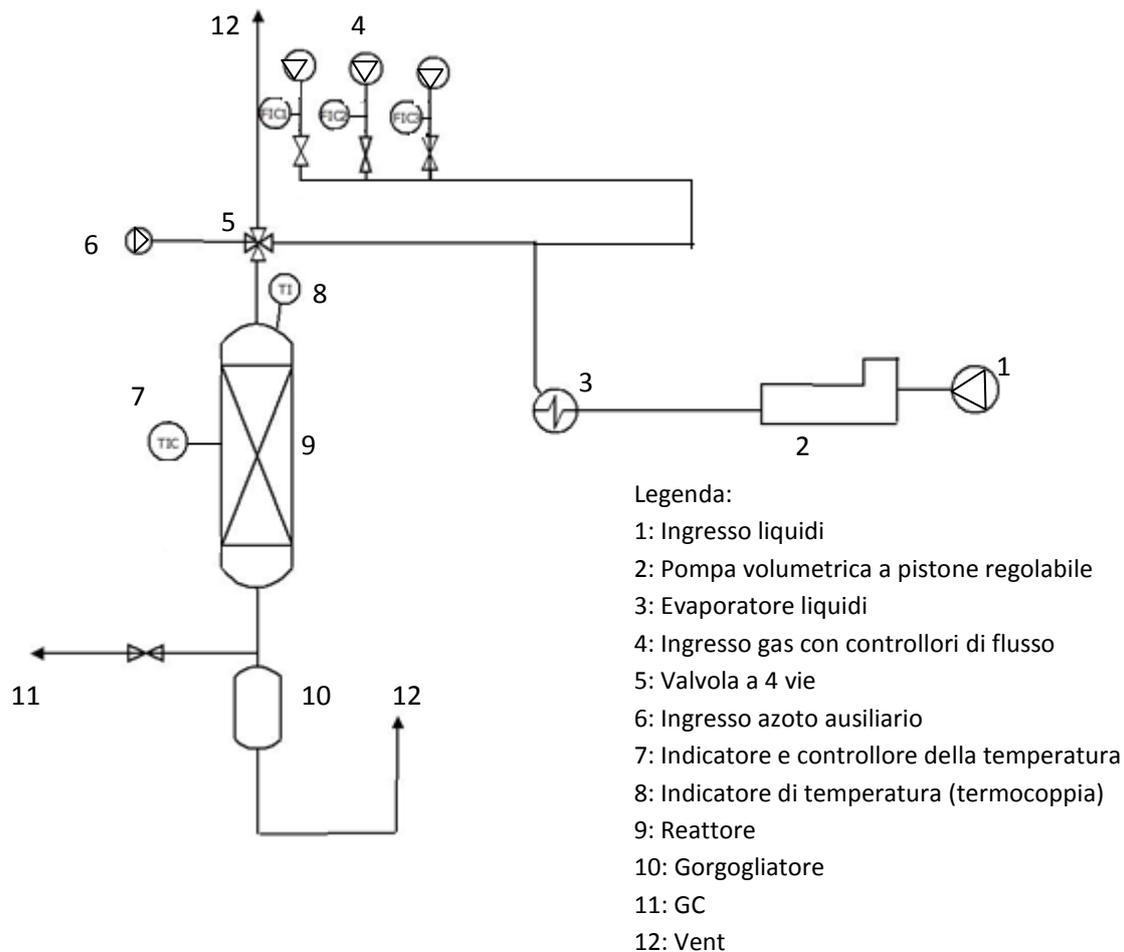
La tecnica utilizzata per la sintesi dei catalizzatori formati da ossidi misti consiste nella coprecipitazione dei metalli costituenti l'ossido finale in ambiente acquoso a pH controllato per ottenere il precursore dell'ossido e, in un successivo trattamento termico, si evapora l'acqua e si calcinano i precursori per ottenere l'ossido desiderato. Procedendo con questa tecnica si riescono a ottenere ossidi misti con la quantità desiderata di ogni metallo. Il problema principale sta nel fatto che durante la sintesi bisogna avere un pH a cui i precursori precipitino contemporaneamente, se rimane una parziale solubilità di un metallo questo non sarà presente nella quantità desiderata nell'ossido misto finale, in questo caso il rapporto dei metalli non sarà quello desiderato e possono formarsi fasi non desiderate o segregazioni di uno dei due ossidi.

Per quanto riguarda gli ossidi singoli dei vari metalli sono stati utilizzati campioni commerciali forniti da sigma aldrich.

Nel capitolo successivo vengono descritte in dettaglio le sintesi dei due vanadati.

3.2 Impianto

Qui di seguito è riportato uno schema semplificato dell'impianto utilizzato per le prove di reattività.



L'impianto è formato da un reattore tubolare in vetro (9) inserito in un forno e munito di termocoppia (7,8), permette l'ingresso di liquidi e di gas, ma lavora in fase gas, i liquidi sono vaporizzati appena alimentati nella linea in ingresso che è a tal proposito riscaldata a 160°C. I gas arrivano da bombola e il loro flusso è regolato da dei mass flow meters (4).

La valvola a 4 vie (5) ha due configurazioni possibili, nella prima i flussi gassosi regolati dai mass flow meters sono inviati al reattore, nella seconda, gli stessi gas, sono inviati ad un flussimetro a bolle, mentre al reattore è alimentato un flusso di azoto. Quest'ultima posizione è utilizzata sia per la misurazione accurata dei flussi, sia per inviare un flusso d'inerte al reattore in caso si verificano problemi come un eccessivo aumento di temperatura in condizioni di ossidazione.

In uscita dal reattore la corrente è riscaldata a 220°C.

Il flusso uscente è diviso in due parti da un raccordo a T una parte va al gascromatografo per le analisi on – line (11), mentre l'altra parte passa da un gorgogliatore (10) e poi va al vent.

3.3 Gascromatografia

Per identificare e quantificare la miscela di prodotti in uscita dall'impianto viene utilizzato un gas cromatografo con rilevatore TCD, di seguito viene in breve descritta la tecnica.

La cromatografia è un metodo di separazione di miscele basato sulla diversa affinità tra una fase mobile nella quale è solubilizzata la miscela e una fase fissa a contatto con quella mobile. Lo scorrimento della fase fissa su quella mobile genera una sequenza di stadi di equilibrio di ripartizione dei vari soluti, questi ultimi subiranno un rallentamento rispetto al flusso a seconda dell'affinità con la fase fissa.

In particolare, nella gascromatografia la fase mobile è un gas che fa da trasportatore dei composti di una miscela che viene vaporizzata previamente l'iniezione in una colonna cromatografica contenente la fase fissa.

La tecnica consiste nell'iniettare una miscela di prodotti in fase gas all'interno di una colonna cromatografica impaccata o capillare, all'interno della colonna i prodotti si separano in base a una caratteristica come dimensione, polarità o temperatura di ebollizione, dipendentemente dalla fase presente nella colonna, una fase polare tratterrà maggiormente molecole polari e viceversa. La miscela di prodotti attraversa la colonna, ogni prodotto, in base all'affinità con la fase fissa, passerà più o meno in fretta attraverso la colonna, quello che si vuole ottenere è una separazione totale tra le varie molecole della miscela; per ottenere questa separazione si agisce principalmente su due ~~vari~~ parametri: la rampa di temperatura del forno contenente la colonna e il flusso di gas di trasporto (fase mobile).

Al termine della colonna è posto un detector volto a misurare le quantità o le concentrazioni dei vari analiti a seconda della variazione di alcuni parametri fisici. I detector più utilizzati sono TCD e FID.

Per svolgere questo lavoro di tesi è stato usato un detector TCD che si basa sulla differenza di termococonducibilità del carrier tra una dove passa la miscela in uscita della colonna e una cella dove passa solo il carrier, in linea teorica come carrier si può usare qualsiasi gas che sia inerte nei confronti dei prodotti di reazione, però l'efficienza dell'analisi si basa appunto sulla differenza di termococonducibilità tra il carrier e i prodotti. Il carrier in linea teorica migliore è l'idrogeno, è il gas con la termococonducibilità maggiore in assoluto, però essendo una molecola che può essere reattiva si usa spesso l'elio che ha una termococonducibilità di poco inferiore ed è inerte,

tutti gli altri gas normalmente hanno termococonducibilità 5- 10 volte inferiori, per questo l'uso di qualsiasi altro gas diminuisce drasticamente la sensibilità del detector.

Il sistema di analisi utilizzato nel lavoro di tesi comprende: gascromatografo Agilent 7890 dotato di 2 colonne e altrettanti rilevatori TCD, che analizzano in parallelo la miscela dei gas post – reazione. La miscela viene iniettata in colonna tramite valvole di campionamento con loop tarati da 200 microlitri nelle quali passa il flusso gassoso uscente dal reattore. Le valvole sono tenute a 220°C. Come colonne sono state utilizzate una HP Molesieve 30 m x 0,53 mm x 25 µm per l'analisi di CH₄ e CO, e una HP Plot U 30 m x 0,53 mm x 20 µm per l'analisi degli altri prodotti di reazione e dell'etanolo residuo.

3.4 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

Per l'analisi strutturale dei catalizzatori prima e dopo reazione sono state usate diverse tecniche per lo più spettroscopiche per fare una valutazione dei legami presenti e della struttura degli ossidi ottenuti. Le tecniche spettroscopiche si basano sull'interazione del materiale utilizzato con radiazioni elettromagnetiche a lunghezza d'onda nota, questa radiazione viene mandata sul materiale, quello che si va a misurare è la radiazione restituita dal materiale, la radiazione è in ogni caso sempre assorbita, riflessa e diffusa, ogni tecnica va a analizzare una specifica di queste emissioni.



Figura 3.1: spettro elettromagnetico.

3.4.1 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR è una spettroscopia di assorbimento, viene rilevato quali lunghezze d'onda sono assorbite dal materiale rispetto a uno spettro bianco, di solito in queste tecniche spettroscopiche il campione è posto tra sorgente e rilevatore con apparati che diminuiscono il più possibile le interferenze dovute alla luce diffusa.

Quando una molecola assorbe un fotone infrarosso passa da uno stato vibrazionale fondamentale a uno eccitato e in uno spettro questo è registrato come un calo di trasmittanza alla lunghezza d'onda del fotone assorbito. Normalmente uno spettro

infrarosso presenta la trasmittanza % sull'asse delle ordinate mentre sulle ascisse presenta la frequenza espressa come numero d'onda (cm^{-1}). Uno spettro di una sostanza che non assorbe nell'IR è una linea parallela all'asse X con trasmittanza = 100%, una sostanza che invece assorbe all'IR sarà formato da una serie di picchi negativi di trasmittanza di diverse intensità a determinate frequenze. Perché uno spettro IR possa essere registrato è necessario che le molecole esaminate abbiano un cambiamento di dipolo elettrico durante la transizione. Per molecole allo stato gassoso gli spettri sono più complessi perché presentano anche i picchi relativi alle transizioni rotazionali.

La spettroscopia IR è normalmente utilizzata per la caratterizzazione dei materiali e per lo studio dei legami chimici in chimica fisica.

Nel caso di questo lavoro di tesi la spettroscopia IR è stata utilizzata per la caratterizzazione dei catalizzatori formati da ossidi misti, nello specifico è stata usata la spettroscopia IR con pasticca di KBr; questa tecnica consiste nel fare una pasticca composta da KBr anidro e dal solido da analizzare, il KBr è usato come diluente e come base per la pasticca infatti è trasparente alla radiazione IR (nel range $360\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), il KBr deve essere anidro perché l'acqua assorbe la radiazione IR. Una volta ottenuta la pasticca pressando insieme una miscela di polvere di KBr e di analita questa viene messa all'interno dello strumento tra sorgente e rivelatore e viene registrato lo spettro. Siccome tra sorgente e rivelatore non c'è mai un'atmosfera completamente trasparente all'IR e la luce diffusa non è mai del tutto eliminabile il confronto tra lo spettro ottenuto non è con un teorico tutto a 100% di trasmittanza, ma con un bianco registrato nello stesso strumento con la stessa sorgente in modo da minimizzare gli effetti delle interferenze.

La spettroscopia IR è stata usata come tecnica qualitativa per caratterizzare il catalizzatore.

Durante il lavoro di tesi è stato utilizzato uno spettrometro FT – IR Perkin Elmer One con scansione da 4000 a 360 cm^{-1} .

3.4.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è un tipo di spettroscopia che coinvolge come nel caso dell'IR transizioni vibrazionali, ma non si va a studiare la radiazione assorbita dal campione ma quella diffusa. Normalmente la radiazione diffusa ha la stessa frequenza della radiazione incidente, ma un fisico di Calcutta, Raman appunto, si accorse che una piccola parte della radiazione diffusa da un campione non aveva la frequenza di quella incidente e che

questa differenza di frequenza e collegata alle caratteristiche del materiale che riceveva la radiazione.

Considerando l'interazione luce-materia in termini di particelle possiamo vedere l'interazione tra particelle del campione e fotoni come urti che diffondono i fotoni in varie direzioni, queste interazioni possono essere di 2 tipi:

Elastiche: non c'è trasferimento netto di energia tra le particelle e i fotoni diffusi (radiazione diffusa) hanno la stessa frequenza di quelli incidenti, questo evento è il più probabile ed è detto *diffusione Rayleigh*;

Anelastica: c'è trasferimento di energia dal fotone alla particella o viceversa e in questi casi l'energia del fotone diffuso sarà rispettivamente minore o maggiore, di conseguenza si avrà rispettivamente una frequenza maggiore o minore ($E = h\nu$) di quella incidente, questo effetto è detto *effetto Raman* e avviene con una probabilità molto bassa infatti circa $1/10^6$ eventi sono di questo tipo.

In entrambi i tipi di diffusione possiamo supporre che tutte le molecole passino a uno stato virtuale eccitato poi decadano, in quella elastica le molecole partono e tornano allo stato fondamentale, il fotone diffuso sarà identico a quello incidente, mentre nel caso della anelastica abbiamo 2 possibilità:

- 1- La molecola parte dallo stato fondamentale e torna a uno stato eccitato, il fotone diffuso avrà energia minore di quello incidente ($h\nu_0 - h\nu^1$);
- 2- La molecola parte a uno stato eccitato e torna a uno stato fondamentale, il fotone diffuso avrà energia maggiore di quello incidente ($h\nu_0 + h\nu^1$);

Lo spettro Raman di una molecola irraggiata da luce monocromatica sarà formato da tre parti:

- 1- Radiazione Rayleigh: la più intensa con frequenza $h\nu_0$ uguale a quella della radiazione incidente;
- 2- Linee Stokes : bande con frequenze maggiori di quella incidente dovute alle interazioni anelastiche del I tipo;
- 3- Linee antiStokes: bande con frequenze minori di quelle incidenti dovute alle interazioni anelastiche del II tipo;

A temperatura ambiente lo stato fondamentale è molto più popolato di quello eccitato (Boltzmann) quindi la transizione di tipo Stokes è molto più probabile di quella anti, le bande Stokes e antiStokes sono anche simmetriche tra loro rispetto alla Rayleigh in quanto hanno rispettivamente frequenze $h\nu_0 - h\nu^1$ e $h\nu_0 + h\nu^1$, quindi $+0 - h\nu^1$ rispetto alla Rayleigh.

Le informazioni di uno spettro Raman sono praticamente tutte derivate dalle bande Stokes, in quanto la Rayleigh ha la stessa frequenza della radiazione incidente mentre le bande antiStokes sono in generale troppo poco intense.

Dalle bande Stokes si possono ottenere informazioni sui gruppi funzionali delle molecole del campione e in particolare sui loro modi di vibrazione (analogamente alla spettroscopia IR anche se in maniera diversa), questo da informazioni qualitative sul campione, mentre l'analisi quantitativa non è mai utilizzata.

Nello spettro Raman si ha in ordinata l'intensità di radiazione luminosa, mentre in ascissa il Raman shift (in cm^{-1}), ovvero dando valore 0 alla frequenza della Rayleigh di quanto si discostano le bande Stokes da questo 0, tutte le bande Stokes sono oltre lo 0 (le anti sarebbero tutte a frequenze negative), le energie in gioco sono dell'ordine delle energie vibrazionali quindi i Raman Shift corrisponderanno a energie in gioco in queste transizioni, riportando così lo spettro i segnali Raman corrispondenti ai vari legami chimici sono nella stessa zona dello spettro di un analisi infrarossa.

Raman e IR classico possono essere simili, ma sono 2 tecniche più complementari che competitive, infatti i fenomeni alla loro base sono diversi e soprattutto sono diverse le regole di selezione: nell'IR è richiesto un cambiamento nel momento di dipolo della molecole per avere segnale, mentre nel Raman è necessario un cambiamento di polarizzabilità (proprietà legata alla possibilità di distorsione della nuvola elettronica), questa differenza porta alcune molecole a essere attive al Raman e non all'IR e viceversa. In generale la spettroscopia Raman ha il vantaggio di non avere come interferenti acqua e vetro e di avere in generale picchi più sottili, di contro l'IR spesso ha più picchi e quindi può contenere più informazioni.

Attualmente come sorgente monocromatica per ottenere gli spettri Raman sono usati dei laser focalizzati sul campione, i laser possono avere varie frequenze di solito si usano laser con frequenze tra visibile e vicino UV tra 250 e 1000 nm. È bene ricordare che i Raman shift non cambiano al variare delle frequenza incidente e quindi non variano al variare della sorgente, però la sorgente influenza notevolmente l'intensità dello spettro. In generale maggiore è la frequenza maggiore è l'intensità dello spettro, però usare frequenze elevate mette in gioco energie elevate che possono dare transizioni non desiderate (di norma fluorescenza) o nel peggiore dei casi danneggiare il campione.

La spettroscopia Raman è un analisi superficiale con profondità di alcuni micrometri.

Lo strumento utilizzato per il lavoro di tesi è dotato di 2 laser (verde e rosso), è anche dotato di un microscopio ottico utilizzato sia per scegliere visivamente la zona di

campione da analizzare sia per focalizzare il laser su questa zona, questo permette nel caso si possano distinguere a occhio zone diverse nell'ossido utilizzato di ottenere gli spettri delle varie zone focalizzando il laser su di esse.

Gli spettri Raman sono stati registrati tramite microscopia confocale abbinando un microscopio Leica DMLM ad uno spettrometro Renishaw 1000 con scansione da 3000 a 100 cm^{-1} Raman Shift, Laser Ar 514 nm e obiettivo 50x.

3.4.3 Diffrattometria a raggi X (XRD)

È un tipo di spettroscopia si basata sulla diffrazione dei raggi X. Per utilizzare questa tecnica è necessario ottenere una radiazione monocromatica della frequenza adeguata.

i raggi X sono generati irradiando di energia un atomo con energia che poi emette raggi X tutti alla stessa frequenza, la fonte di raggi X più usata è il rame, il quale viene irradiato con elettroni ad alta energia che, impattando sull'atomo, forniscono energia sufficiente per generare la transizione Kalfa.

La principale applicazione della diffrattometria a raggi X è nello studio della struttura cristallina delle sostanze, infatti quando i raggi X impattano in un reticolo cristallino questo si comporta come un reticolo di diffrazione, l'analisi delle spettro ottenuto permette la determinazione delle dimensioni della cella elementare del cristallo e di capire come sono disposti gli atomi al suo interno, questo è reso possibile dal fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X è dello stesso ordine delle distanze atomiche nella materia (0.1-10 Å).

Dato un reticolo cristallino costituito da vari atomi disposti su vari piani reticolari (con distanza interplanare D) i raggi incidenti (paralleli e monocromatici) con angolo σ sono riflessi, per evitare che i raggi si annullino è necessario che la differenza di cammino ottico sia uguale a un numero intero di lunghezze d'onda; da questi dati deriva la legge di Bragg :

$$2d\sin\sigma = n\lambda$$

In questo lavoro di tesi è stato usato un diffrattometro per polveri che si basa sulla legge di Bragg, La strumentazione è formata da una sorgente di raggi X monocromatici che incide su un campione , siccome lo spettro va accumulato a vari angoli la soluzione più comunemente adottata è che il rilevatore si muova attorno al campione irraggiato.

Il risultato finale dell'analisi è costituito da uno spettro di diffrazione che riporta 2σ sull'asse delle X mentre una misura dell'intensità sull'asse delle Y, lo spettro è costituito da picchi detti riflessi di varia altezza. Conoscendo la lunghezza d'onda incidente e 2σ è

possibile ricavare d. Per semplificare e generalizzare la lettura degli spettri l'intensità dei vari riflessi è normalizzata dando valore 100 al riflesso con maggiore intensità e gli altri vengono valutati in base a questo.

Per determinare la struttura di un cristallo con in mano il diffrattogramma si procede per confronto, una volta si cercava in dei manuali, ora una volta in possesso del diffrattogramma è possibile un confronto automatico con un database, alla fine del confronto se lo spettro è stato registrato e trattato nel modo corretto il programma restituisce la composizione e la struttura del cristallo esaminato.

In questo lavoro di tesi è stata usata questa tecnica per determinazione qualitativa delle fasi cristalline dei catalizzatori. Per poter usare questa tecnica è necessario che la sostanza esaminata sia il più cristallina possibile, meno la sostanza è cristallina più i riflessi si abbassano fino a avere uno spettro non leggibile.

3.4.4 Determinazione area superficiale

Uno dei metodi più utilizzati per determinare l'area superficiale è il metodo BET, questo metodo è stato quello utilizzato in questo lavoro di tesi per determinare l'area superficiale dei catalizzatori utilizzati.

Per determinare l'area superficiale si deve considerare tutta l'area del solido accessibile alle molecole, per fare questa determinazione il metodo BET si basa sul fisico assorbimento di molecole di azoto sulla superficie del catalizzatore. Le formule che stanno dietro a questa teoria sono complesse perché l'assorbimento fisico, a differenza di quello chimico non avviene mai in un monostato ma in multistati casuali.

Per fare l'analisi il campione viene messo in un contenitore di vetro dove viene fatto il vuoto, poi mantenendo il vuoto il campione viene scaldato per eliminare tracce di acqua o altro, una volta fatto questo il portacampione viene immerso in azoto liquido e può iniziare l'analisi. Lavorando in azoto liquido ci si garantisce di lavorare alla temperatura di rugiada del gas utilizzato, l'azoto appunto. Lo strumento manda dei pulsii di azoto sul materiale e verifica quanto azoto viene assorbito, poi calcola l'area superficiale del campione con le formule della teoria BET.

L'equazione utilizzata nella teoria BET è derivata dalla isoterma di Langmuir e considera valide le seguenti assunzioni: l'adsorbimento è multistato, il calore di adsorbimento del primo strato è maggiore di quello degli strati successivi, il calore di adsorbimento degli strati successivi è uguale al calore di liquefazione, le interazioni laterali tra le molecole di adsorbato sono ignorate.

Di seguito è riportata l'equazione dell'isoterma BET:

$$P/(V(P_s-P)) = 1/V_m C + (C-1)P/V_m C P_s$$

P= Pressione (deve essere minore di P_s)

V_m= Volume teorico di uno strato monomolecolare (monostrato)

V= Volume adsorbito

P_s= pressione di saturazione

C = costante BET che dipende dall'energia di adsorbimento e di condensazione dell'adsorbato

Da questa equazione si può ricavare V_m e sapendo le dimensioni della molecola di azoto si può ricavare l'area superficiale specifica secondo la seguente formula:

$$SSA = [(Area\ sezione\ molecola\ azoto) * (Num.Avogadro)* (Volume\ monostrato / V\ molare\ gas\ adsorbito\ alla\ T\ di\ esercizio)] / massa\ di\ campione$$

4 Parte Sperimentale

4.1 Introduzione

In questa parte della tesi ci si occupa dei risultati ottenuti in laboratorio in merito alla reattività dei catalizzatori utilizzati e la loro caratterizzazione. Particolare attenzione sarà data alla trattazione dei dati relativi ai due catalizzatori Fe/V/O e Cu/V/O mentre i dati relativi ai catalizzatori formati da ossidi semplici di Cu, Fe e V sono stati usati prevalentemente per confronto. Sono stati studiati vari ambienti di reazione per valutare il possibile utilizzo dei su detti catalizzatori in reazioni di trasformazione diretta di etanolo in un reattore continuo.

Ogni catalizzatore è stato provato in diverse condizioni, variando alimentazione al reattore o tempo di contatto con la miscela reagente. Le condizioni fisse sono: pressione atmosferica e flusso totale al reattore 60 mL/min. Per tutti i catalizzatori sono state eseguite prove a temperatura variabile con le seguenti correnti di alimentazione al reattore:

- EtOH 5%, N₂ 95%;
- EtOH 5%, O₂ 5%, N₂ 90%
- EtOH 5%, O₂ 5%, H₂O 20%, N₂ 70%

In più solo per i 2 ossidi misti

- EtOH 5%, H₂O 20%, N₂ 75%

Queste prove sono tutte eseguite mantenendo un tempo di contatto $\tau = 0.5 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mL} * \text{s}$

La prova con solo etanolo è stata scelta per valutare le caratteristiche dei catalizzatori in assenza di ossigeno, si può valutare come cambia la struttura, si può capire se un catalizzatore ha componenti acide o basiche e si può verificare come reagisce la sua struttura a un ambiente riducente. Nel secondo gruppo di prove viene aggiunto ossigeno, questo permette di verificare le proprietà ossidative del cat, e se un rapporto ossigeno etanolo pari a 1 sia sufficiente a mantenere la struttura del catalizzatore a un alto grado di ossidazione. Le prove con acqua sono state decise successivamente alla luce dei risultati delle prove precedenti che sono esposti in seguito, principalmente per valutare l'attività di rimozione del coke e dei suoi precursori dalla superficie del catalizzatore.

Per i soli ossidi misti sono anche state eseguite prove variando il tempo di contatto e prove variando la % di etanolo in entrata, queste prove sono state eseguite per completare l'analisi dell'attività del catalizzatore e per cercare di determinare un cammino di reazione per ogni prodotto identificato.

L'etanolo è alimentato tramite una pompa a pistone che attraverso una siringa lo spinge nel reattore in fase liquida, se è necessario alimentare anche acqua questa viene inserita nella siringa nelle giuste dosi insieme all'etanolo e alimentata anch'essa in fase liquida, ossigeno e azoto sono alimentati in fase gas.

Tutti i dati sono riportati in grafici in cui troviamo in ordinata selettività in tutti i prodotti e conversione di etanolo, mentre sull'asse X troviamo la variabile di quella prova (t, T, τ).

La conversione viene definita come:

$$X = (n_{ie} - n_{iu}) / n_{ie}$$

moli del reagente entranti nel reattore – del reagente uscenti dal reattore il tutto diviso le moli di reagente entranti nel reattore.

La conversione ci dice quanto del reagente che alimentiamo è convertito a dare altri prodotti, ha un valore compreso tra 0 e 1.

La selettività viene definita come:

$$S = n_{iout} / (n_{rin} - n_{rout})$$

Sono le moli di un determinato prodotto in uscita dal reattore diviso le moli totali reagite.

La selettività ci dice quanto del reagente convertito va a dare un determinato prodotto, è sempre compresa tra 0 e 1. La selettività è differente dalla resa, che ci dice quanto di un prodotto otteniamo sul totale entrante ed è quindi compresa tra 1 e X; la resa (R) è comunque facilmente ottenibile moltiplicando $S * X$.

4.2 Fe/V/O

4.2.1 Sintesi Catalizzatore

Il precursore del catalizzatore è stato ottenuto per coprecipitazione (tecnica descritta nel capito 3). Nello specifico per la sintesi di questo catalizzatore è stata eseguita secondo i seguenti passaggi:

Sono state preparate 2 soluzioni costituite rispettivamente da: 23,5 g di Nitrato Ferrico nonaidrato in 50 ml di acqua distillata e 6,7 g di Ammonio Metavanadato (quantità necessarie per avere rapporto molare Fe/V nel solido finale uguale a 1) più 2,9 g di Acido Ossalico in 50 ml di acqua distillata. La seconda soluzione rimane comunque un po' torbida, anche sciogliendo a caldo per 1h;

La soluzione di Fe(III) è stata aggiunta alla soluzione di VO_4^{3-} sgocciolando velocemente tramite imbuto separatore. Il pH risultante è < 1 quindi molto acido;

Il pH è stato portato a 6.8 per aggiunta di una soluzione 4M di ammoniaca;

Il precipitato ottenuto è stato fatto digerire per 1h, questo permette un aumento delle dimensioni delle particelle rendendo più facile la filtrazione;

Il precipitato è stato filtrato su imbuto buchner e lavato con due litri d'acqua, per eliminare cationi o anioni adsorbiti; per velocizzare le operazioni sia il filtraggio che il lavaggio sono stati effettuati tenendo la zona di scolo dell'imbuto (una beuta codata) sotto vuoto.

Il precursore del catalizzatore così ottenuto è stato quindi essiccato per una notte a 110°C e calcinato in muffola a 650°C per 3 ore. Quest'ultimo passaggio permette l'allontanamento dell'acqua di cristallizzazione e la deidratazione del precursore per formare il vanadato finale.

Per evitare perdite di carico eccessive nel micro impianto di laboratorio in fase gas il catalizzatore è stato utilizzato in forma di pellets di diametro compreso tra circa 0,6 e 0,4 mm. I pellets sono stati ottenuti macinando una pastiglia di catalizzatore ottenuta per pressatura e raccogliendo la frazione che trattenuta tra un setaccio da 40 e uno da 60 mesh.

Sia i pellet che la polvere del catalizzatore ottenuti a fine sintesi sono di colore giallo/arancio.

4.2.2 Caratterizzazione Cat fresco.

Il catalizzatore ottenuto dalla sintesi precedente è stato caratterizzato per determinare la fase, l'area superficiale e la struttura.

L'area superficiale del catalizzatore ottenuta con il metodo BET è 8m²/g

4.2.2.1 Spettroscopia IR

Come precedentemente descritto l'analisi è stata eseguita in pasticca di KBr tra 390 e 4000 cm⁻¹.

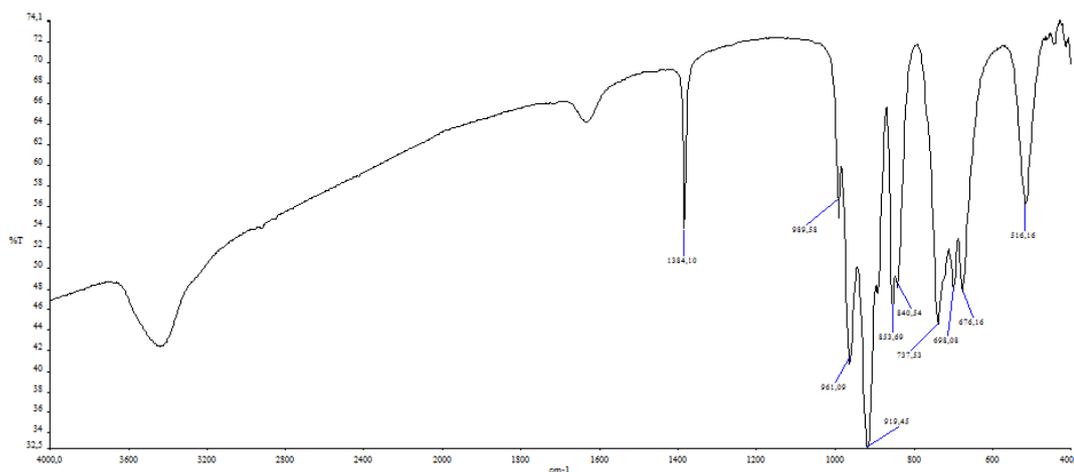


Figura 4.1: Spettro IR del catalizzatore Fe/V/O fresco.

962 cm^{-1} : stretching VO_4 coord td [14]

919 cm^{-1} : stretching $\text{V}^{5+}\text{-O}$ coord td [14]

842 cm^{-1} : stretching $\text{V}^{5+}\text{-O}$ coord Oh td [14]

736 cm^{-1} : stretching $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ [14]

991, 696, 674, 513, 852 cm^{-1} : a questi picchi non si è stati in grado di dare un attribuzione specifica, ma sono di solito associati alla struttura FeVO_4 [14-19 e 22]

Il picco riscontrato attorno a 1400 cm^{-1} è dovuto all'acqua perché il KBr utilizzato non è perfettamente anidro, questo non è un grosso problema in quanto il catalizzatore in esame assorbe a numeri d'onda minori e quindi l'acqua non è un interferente.

Dall'analisi IR la struttura che combacia con i dati raccolti è FeVO_4 .

4.2.2.2 Spettroscopia Raman

Per l'analisi Raman sono stati utilizzati i pellets del catalizzatore, in quanto l'analisi può essere eseguita senza problemi sui pellets, in più l'uso del pellets facilita la messa a fuoco della zone del catalizzatore con il microscopio e la focalizzazione del laser.

Per l'analisi raman è stato utilizzato un laser verde con lunghezza d'onda della radiazione emessa pari a 514 nm, il laser è stato usato al 10% della potenza.

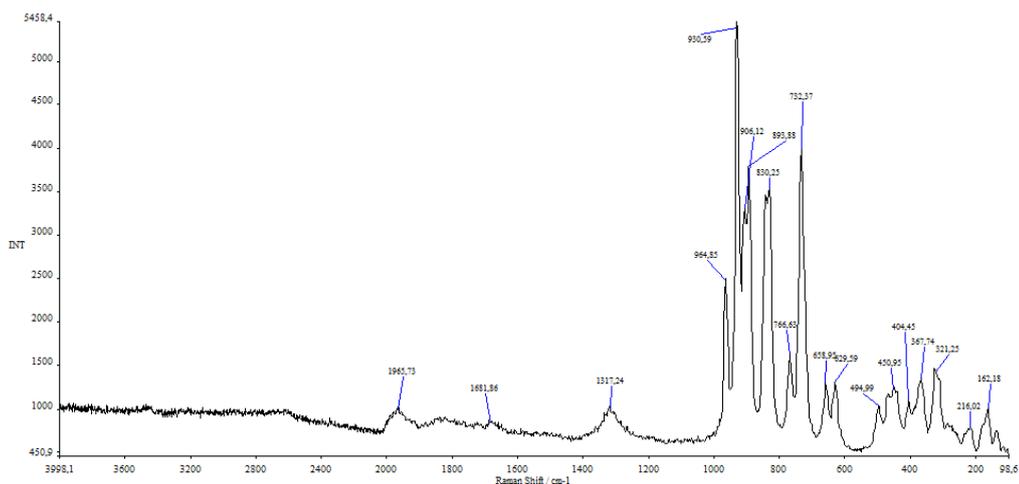


Figura 4.2: Spettro Raman del catalizzatore Fe/V/O fresco

Lo spettro Raman ottenuto è abbastanza complesso, ma alcuni picchi sono stati identificati grazie a confronto con la letteratura [17,22 e 14].

965; 931 cm^{-1} : stretching simmetrico V=O terminale;

906; 894; 830 cm^{-1} : stretching asimmetrico V=O terminale;

767; 732; 495 cm^{-1} : stretching Fe-O-V;

368; 321; 451 cm^{-1} : bending VO_4 .

Lo spettro ottenuto è riconducibile alla struttura FeVO_4 .

4.2.2.3 Spettri XRD

Per gli spettri XRD sono stati registrati fuori sede dove è presente la macchina per fare analisi di questo tipo sulle polveri di catalizzatore .

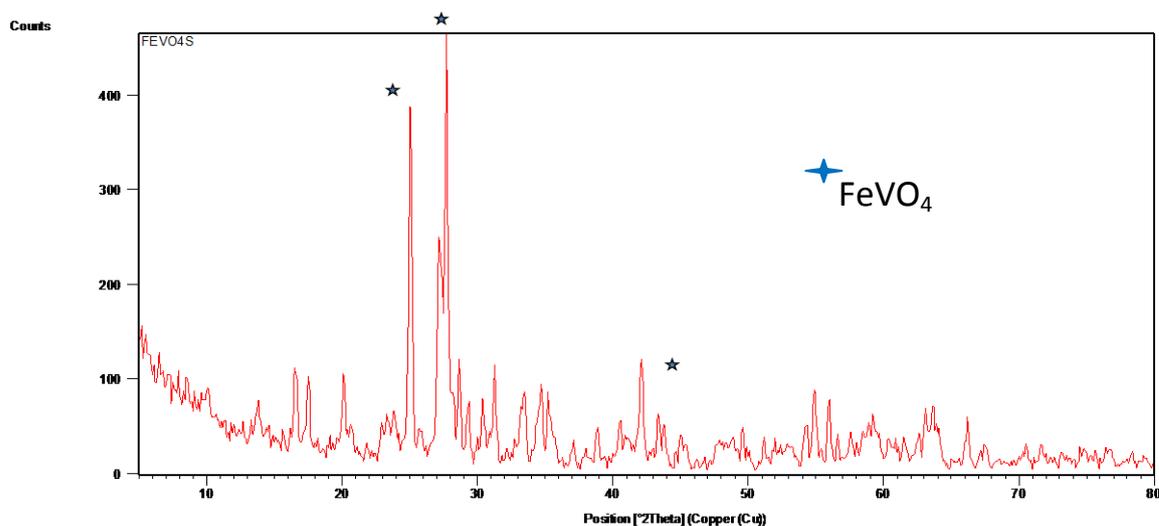


Figura 4.3: Spettro XRD del catalizzatore Fe/V/O fresco.

Lo spettro XRD è stato confrontato con il database NIST tramite l'utilizzo di un apposito software, la complessità dello spettro e la bassa intensità dei riflessi ha reso difficoltoso il confronto, ma, con buona probabilità, si può ricondurre allo spettro del Vanadato ferrico.

4.2.2.4 Conclusioni caratterizzazione Fe/V/O Fresco

Tutte le tecniche utilizzate portano alla stessa conclusione la fase del catalizzatore è FeVO_4 Fe^{3+} e V^{5+} . La fase è quella che si voleva ottenere dalla sintesi del catalizzatore, infatti i rapporti il rapporto stechiometrico tra i metalli è quello desiderato cioè 1. I metalli in questo ossido si trovano entrambi nel loro massimo stato di ossidazione, questo è plausibile visto il lungo tempo di calcinazione che prevede un atmosfera ossidante e alte temperature.

L'ossido presenta anche una bassa area superficiale, ma questa è una caratteristica abbastanza comune negli ossidi di questo tipo contenenti vanadio, in particolare se il trattamento termico è effettuato a alta temperatura dove la sinterizzazione favorisce un calo dell'area.

4.2.3 Reattività 1: EtOH 5% N₂95%

Il test catalitico è stato svolto nel micro impianto di laboratorio descritto in precedenza, sono stati alimentati 60 ml/min di fase gassosa costituita da 95% di azoto e 5% di etanolo vaporizzato.

Prima dei test a diverse temperature è stato condotto un test a temperatura costante di 300°C per valutare se il catalizzatore necessitasse di un periodo di stabilizzazione.

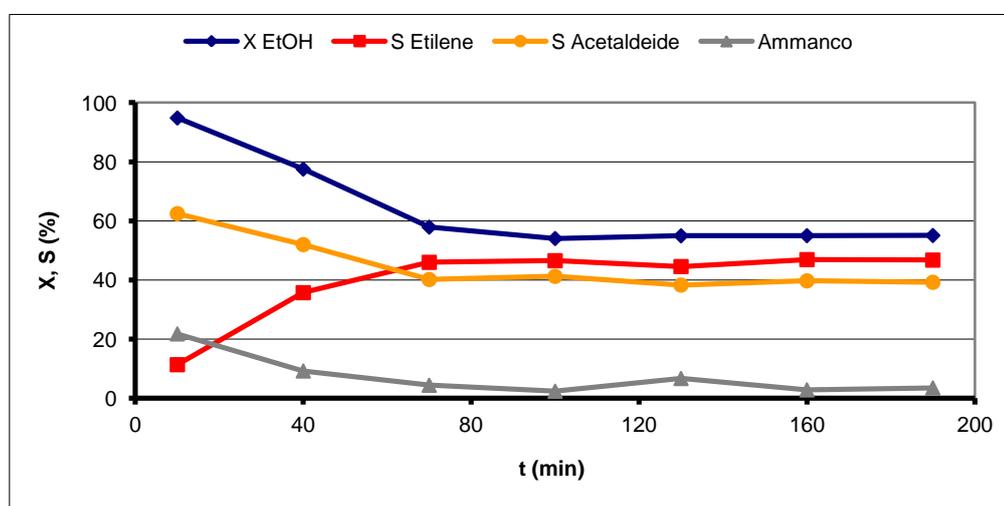


Figura 4.4: Stabilizzazione ct Fe/V/O in solo etanolo: prodotti maggioritari

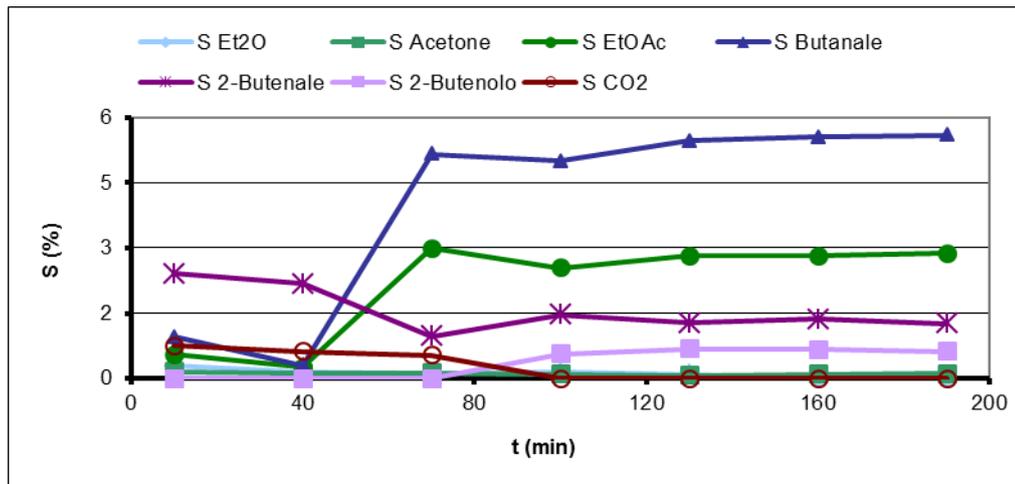


Figura 4.5: Stabilizzazione ct Fe/V/O in solo etanolo: prodotti minoritari

Come si può vedere è necessario un periodo di circa 60 minuti perché conversione e selettività si stabilizzino. Presumibilmente, il catalizzatore ha subito una modifica strutturale a causa dell'ambiente riducente, che è andata a completamento in 60 min.

Tra i prodotti identificati si nota la presenza di:

- Etilene, derivante da disidratazione dell'etanolo
- Acetaldeide, derivante da deidrogenazione o deidrogenazione ossidativa di etnaolo
- 2-Butenale, derivante da condensazione aldolica di due molecole di acetaldeide
- Butanale, derivante da idrogenazione della 2-butenale
- 2-Butenolo, derivante da reazione MPV della 2-Butenale con etanolo che comporta ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide e riduzione della 2-butenale a 2-butenolo
- Etile Acetato, presumibilmente derivante da reazioni di tischenko tra due molecole di acetaldeide
- "Ammanco", mancanza al bilancio, è la differenza a 100 della somma delle selettività dei prodotti. Indica la presenza di prodotti pesanti o coke rimasti adsorbiti sul catalizzatore o condensati lungo le linee dell'impianto prima di raggiungere il sistema di analisi.

Dai grafici si possono notare numerosi cambiamenti con il tempo nei prodotti di reazione: la conversione di etanolo diminuisce, diminuisce la selettività in acetaldeide,

mentre aumenta quella in etilene, sparisce la CO₂ e aumentano alcuni prodotti di condensazione.

Possiamo dire che all'inizio abbiamo una maggiore attività ossidativa, probabilmente dovuta alla cessione di ossigeno reticolare del catalizzatore che va riducendosi; questo si può notare, dalla alta selettività in acetaldeide e dalla presenza di CO₂. Dopo un po' di tempo l'attività diventa deidrogenante, infatti rimane presente l'acetaldeide mentre non c'è più produzione di CO o CO₂, inoltre si nota un calo di selettività in 2-butenale e un aumento di selettività in butanale, derivante appunto dall'idrogenazione della prima.

L'aumento di etilene e dei prodotti di condensazione probabilmente è dovuto a un cambiamento nella cinetica conseguente alle modifiche strutturali subite dal catalizzatore. Infatti nella prima parte abbiamo un'attività di ossidazione, che favorisce l'aldeide quando l'attività ossidativa diminuisce, la formazione dell'aldeide avviene per deidrogenazione che essendo meno favorita permette a altre reazioni di prendere luogo, le cinetiche diventano più competitive; è anche possibile che il catalizzatore riducendosi cambi le sue proprietà favorendo prodotti diversi, e anche questo fattore probabilmente favorisce l'andamento ottenuto. In prima analisi si può ipotizzare che il catalizzatore ridotto disponga di siti deidrogenanti, presumibilmente basici vista la quantità di prodotti di condensazione, e di siti acidi, responsabili della produzione di etilene.

Una volta terminata la stabilizzazione il catalizzatore è stato testato variando la temperatura tra 250°C e 400°C, temperature tra le quali si ha una grande variazione di conversione e quindi è possibile ottenere maggiori informazioni.

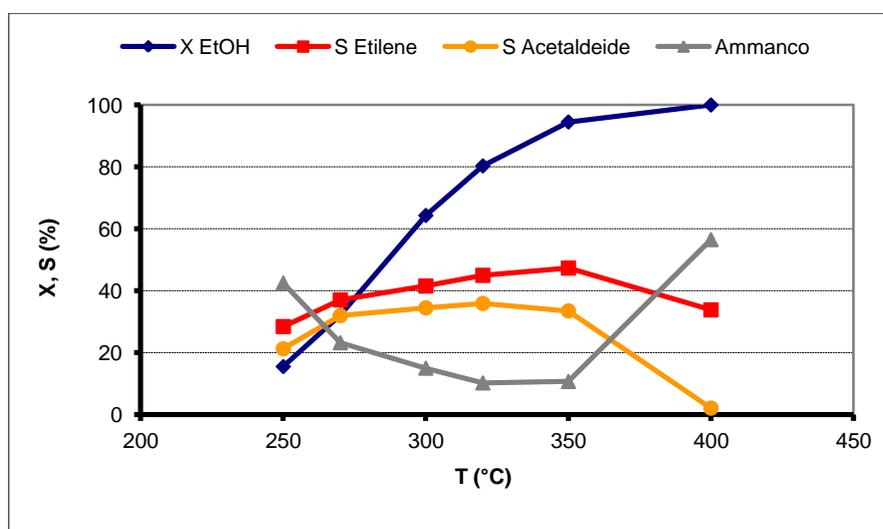


Figura 4.6: reattività cat Fe/V/O T variabile: prodotti maggioritari.

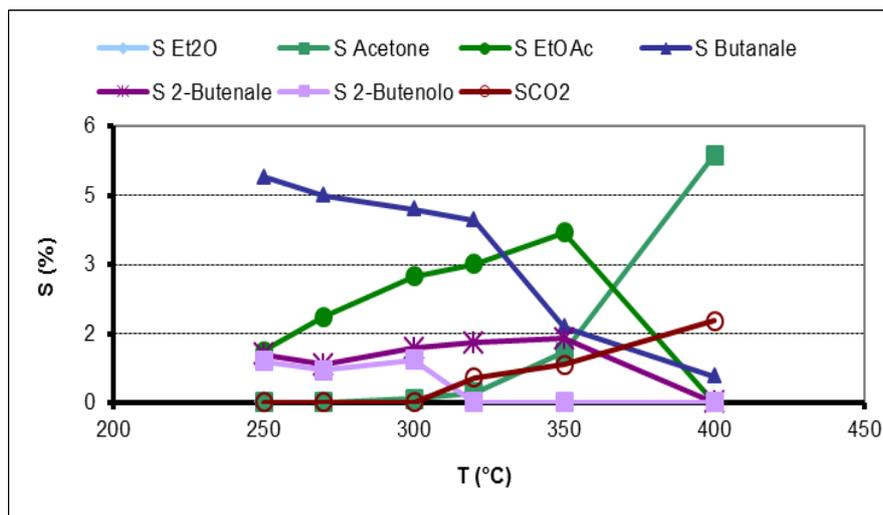


Figura 4.7: reattività et Fe/V/O T variabile: prodotti minoritari.

Dai grafici sopra riportati vediamo l'andamento dei prodotti con la temperatura, si possono notare diversi andamenti:

Come ci si aspetta la conversione di etanolo aumenta con la temperatura fino a avvicinarsi al 100% a 400 °C;

Etilene e acetaldeide aumentano fino a 300-350°C poi diminuiscono notevolmente; in concomitanza con questa diminuzione c'è un incremento dell'ammacco, questo è probabilmente dovuto a prodotti di reazione consecutivi non identificati o a pesanti che vanno ad adsorbirsi sul catalizzatore;

A temperatura maggiore di 350°C si nota un'inversione degli andamenti delle selettività nei vari prodotti; probabilmente, questa inversione, è dovuta ad una reazione retro – aldolica che decompone le aldeidi C4 per formare acetone (C3) e formaldeide (C1), quest'ultima è instabile e decompone in fretta fino a dare CO_x.

Il catalizzatore alla fine della reazione è di colore nero.

4.2.4 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 1

La caratterizzazione del catalizzatore scaricato è più complessa di quella del fresco, in quanto il catalizzatore dopo reazione risulta sporco e può presentare varie fasi, comunque la caratterizzazione è stata effettuata con le tecniche descritte precedentemente.

4.2.4.1 Raman

L'analisi Raman è stata effettuata direttamente sui pellet scaricati, sono stati individuate varie fasi che visivamente al microscopio apparivano diverse, sono state analizzate entrambe.

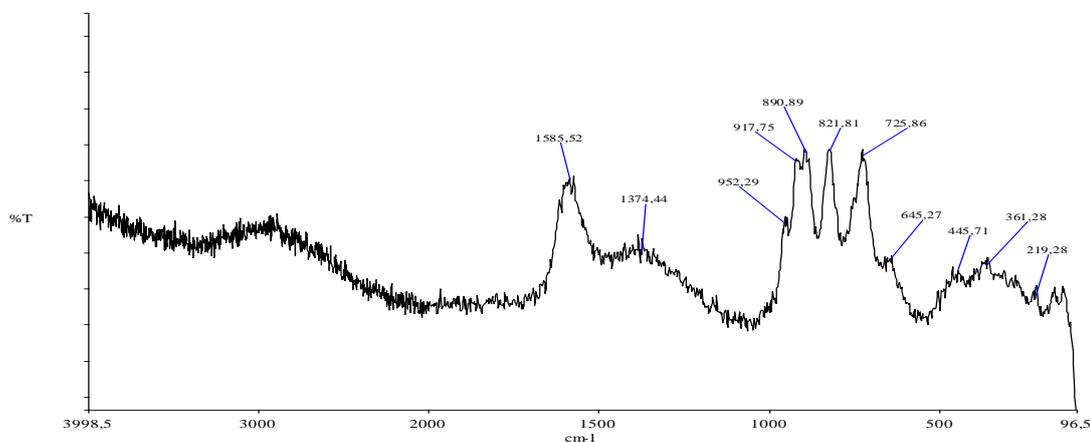


Figura 4.8: Raman del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 1

Lo spettro riportato è quello con più informazioni ottenuto con laser verde (514 nm) al 10% della potenza.

Lo spettro è abbastanza complesso e meno definito di quello effettuato sul catalizzatore fresco, ma alcuni picchi sono stati comunque identificati:

1585; 1374 cm ⁻¹ :	Coke	[23,24]
952; 918; 891 cm ⁻¹ :	Stretching V-O	[14,17,19,22]
822; 726; 645; 445 cm ⁻¹ :	Stretching V-O-Fe	[14,17,19,22]

I primi due picchi sono caratteristici del coke che si è evidentemente depositato sul catalizzatore. La seconda parte dello spettro non trova riscontri in letteratura, quello che si può dire è che è differente dal catalizzatore fresco.

Spettri effettuati su altre zone mostrano solo il segnale del coke. Aumentando la potenza del laser invece si ottiene lo spettro senza segnale del coke, questo perché probabilmente aumentando la potenza viene bruciato.

4.2.4.2 IR

Per effettuare l'IR alcuni pellet del catalizzatore scaricato sono stati ridotti in polvere per preparare la pasticca insieme a KBr, tutta la polvere ottenuta risulta nera.

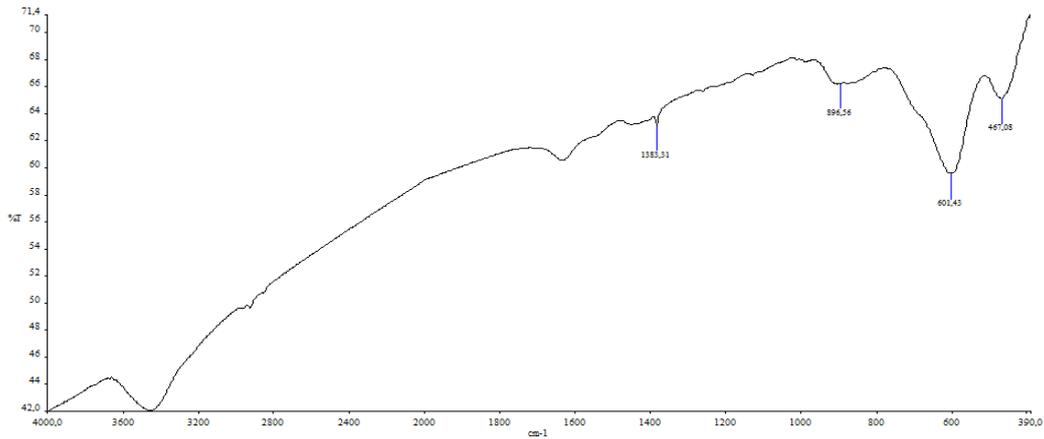


Figura 4.9: IR del cat Fe/N/O scaricato dopo Reattività 1

Come nel caso del Raman anche lo spettro IR è meno definito, ma anche in questo caso siamo in grado di ottenere alcune informazioni:

601 e 467 cm^{-1} : bande relative allo spinello $\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_4$, quello più probabile sembra per confronto con gli spettri di letteratura sembra Fe_2VO_4 , ma la leggera spalla presente sulla banda a 601 cm^{-1} può significare la presenza anche dello spinello FeV_2O_4 . [16,18,19-22]

4.2.4.3 XRD

Per analizzare il catalizzatore scaricato all'XRD è stata necessaria una macinazione, la polvere ottenuta era tutta di colore nero.

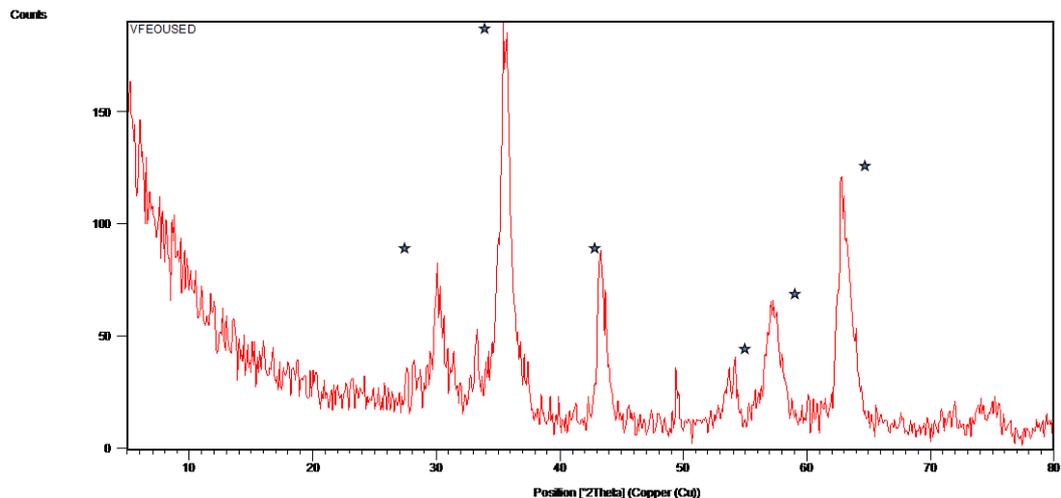


Figura 4.10: XRD del cat Fe/N/O scaricato dopo Reattività 1

Il diffrattogramma ottenuto, tramite confronto con database NIST, corrisponde a quello della magnetite (spinello $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}$), nonostante ciò si nota che i diffrattogrammi degli spinelli Fe – V sono molto simili a quello riportato, inoltre né nel raman né nell'IR sono presenti bande riconducibili alla magnetite [Articoli di Zhang e di Gasparov: ci sono

spettri Ir e Raman della magnetite], quindi è plausibile che lo spettro sia relativo ad uno spinello Ferro Vanadio.

A seguito delle prove di reattività e di caratterizzazione riportate sopra si può concludere che il catalizzatore viene in un primo momento ridotto dall'etanolo ad uno spinello Fe – V. Il catalizzatore in forma ossidata ha un'attività prevalentemente ossidante che, probabilmente, si esplica attraverso la cessione di ossigeno reticolare. Il catalizzatore ridotto, in forma di spinello, mostra un'attività diversa da quella del vanadato, in particolare si nota una prevalenza di carattere deidrogenante e di carattere acido, evidenziati rispettivamente dalla produzione di acetaldeide ed etilene. Vista la produzione di prodotti di condensazione non si esclude la presenza di siti basici, i quali possono essere anche responsabili del carattere deidrogenante.

4.2.5 Prove a diversi tempi di contatto

Sono state svolte alcune prove a diversi tempi di contatto per valutarne l'effetto sulla distribuzione dei prodotti.

In questo caso la temperatura viene mantenuta a 320°C e viene variata la quantità di catalizzatore in modo da variare il tempo di contatto tra 0.25 e 1 g s/mL

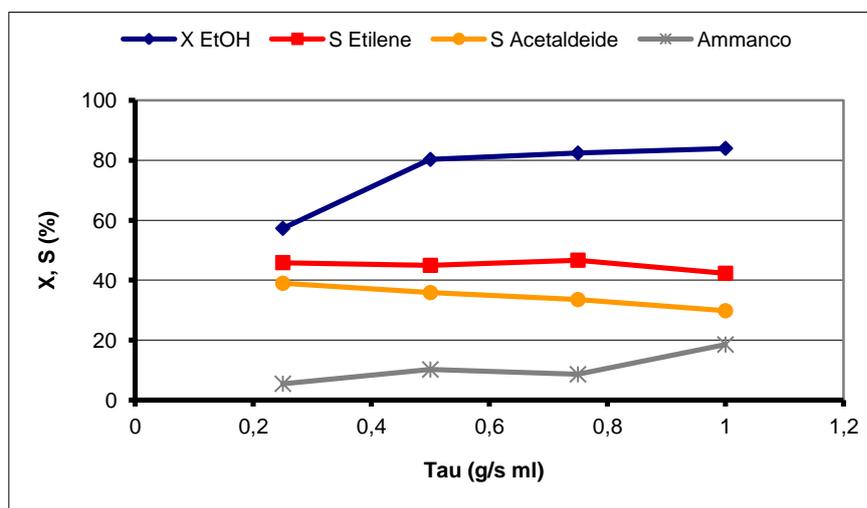


Figura 4.11: reattività Fe/V/O a τ variabile: prodotti maggioritari

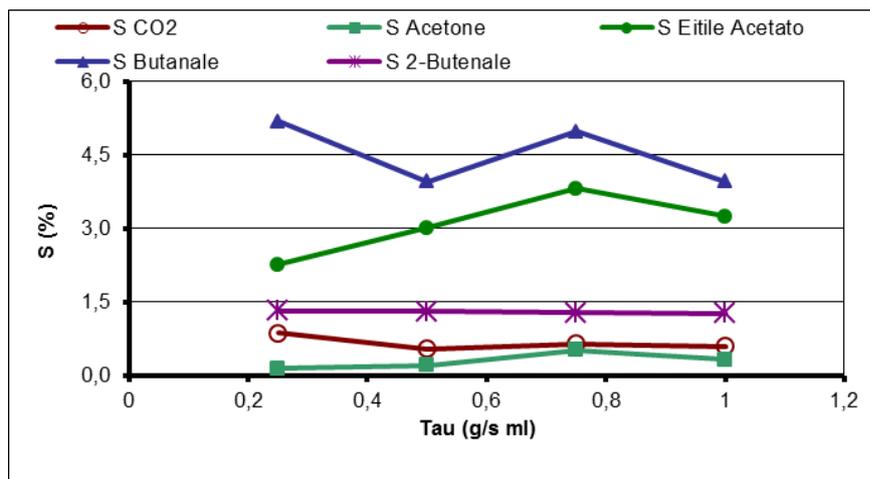


Figura 4.12: reattività Fe/V/O a τ variabile: prodotti minoritari

Dai grafici si può notare, come da aspettativa che la conversione di etanolo aumenti all'aumentare del tempo di contatto, inoltre:

- La selettività in etilene rimane più o meno costante a qualsiasi tempo di contatto;
- La selettività in acetaldeide diminuisce progressivamente e in contemporanea si ha un aumento dell'ammacco dovuto probabilmente alla formazione di prodotti pesanti dovuti a reazioni consecutive che assumono maggiore importanza ad alti tempi contatto;

Si nota come la selettività in etil acetato abbia un massimo a τ pari a 0.5 g/s/mL, questo fa capire che non è un prodotto primario, ma è comunque soggetto a reazioni consecutive;

Tutti gli altri prodotti non sembrano influenzati in maniera evidente dal tempo di contatto.

4.2.6 Prove a concentrazione di etanolo variabile

La prova viene effettuata mantenendo una temperatura di 320°C, viene variata la quantità di etanolo tra 5 e 30% senza variare il flusso totale, quindi un aumento di etanolo comporta una diminuzione della quantità di inerte.

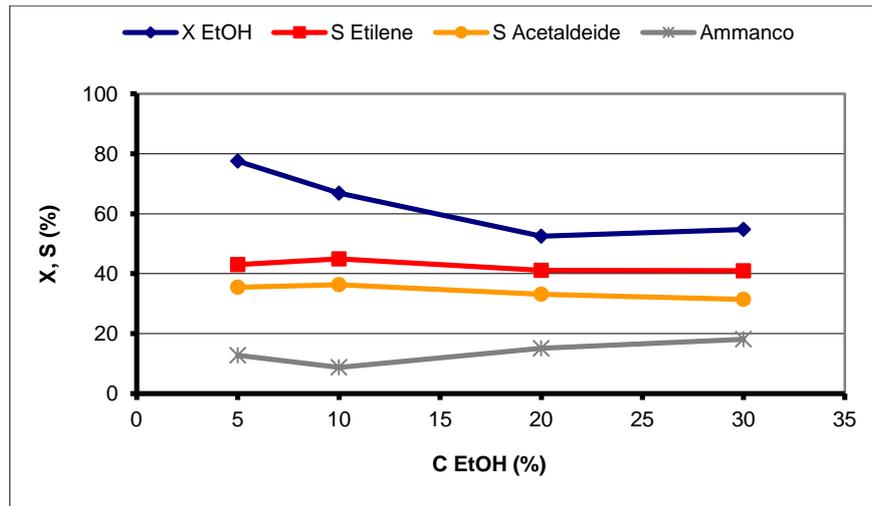


Figura 4.13: reattività cat Fe/N/O a % EtOH variabile: prodotti maggioritari

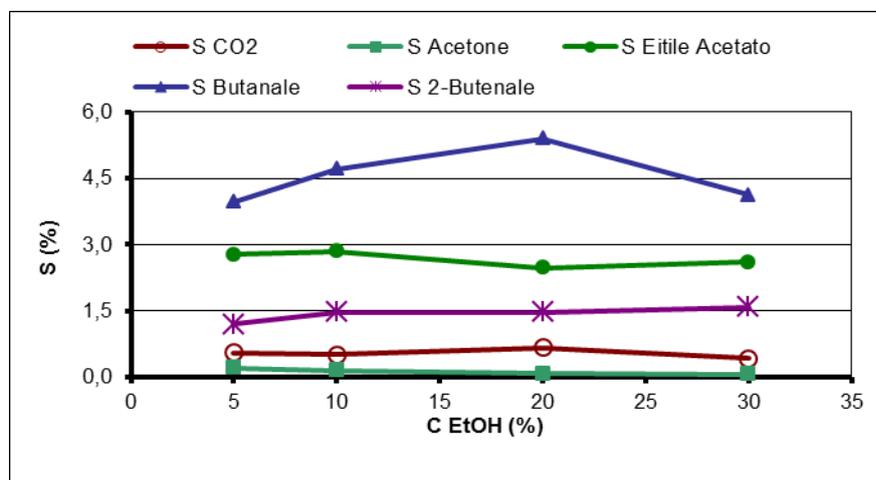


Figura 4.14: reattività cat Fe/N/O a % EtOH variabile: prodotti minoritari

Dai risultati di questo test si può notare principalmente che la conversione di etanolo cala all'aumentare della sua concentrazione in fase gas; questo è dovuto probabilmente a una saturazione della superficie del cat che quindi non riesce a venire a contatto con tutte le molecole di etanolo se è troppo concentrato.

Questo spiega anche perché gli altri prodotti non subiscano praticamente variazione in termini di selettività, infatti, se la superficie è già satura di reagente, non è possibile convertire un maggior numero di molecole per dare i prodotti, quindi, la quantità di prodotti generati rimane costante.

4.2.7 Reattività 2: EtOH 5% O₂ 5% N₂90%

In secondo luogo sono stati condotti alcuni test per valutare l'attività catalitica in presenza di ossigeno. La percentuale di alimentazione di ossigeno è equimolare con la

percentuale di etanolo proprio per cercare di mantenere il catalizzatore in condizioni ossidate, anche se, come descritto in seguito non si sono raggiunti i risultati desiderati, si è scelto di non aumentare la quantità di ossigeno per non entrare nella campana di infiammabilità.

Le analisi vengono svolte tra 200 e 380°C.

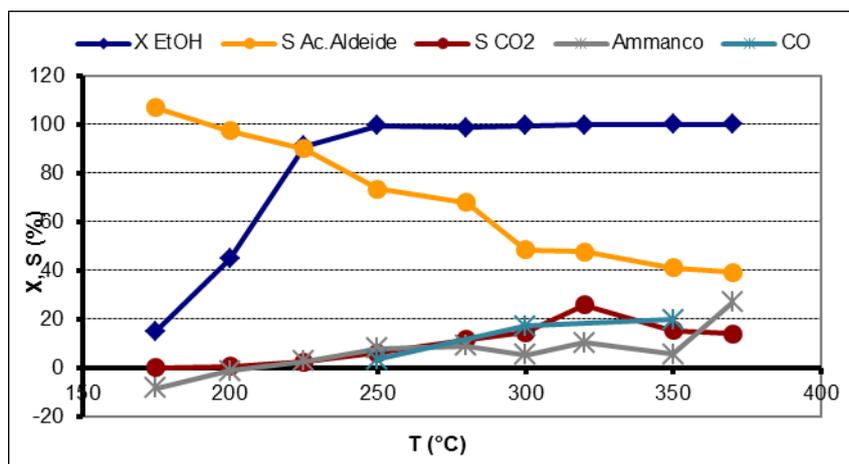


Figura 4.15: reattività cat Fe/N/O T variabile: prodotti maggioritari

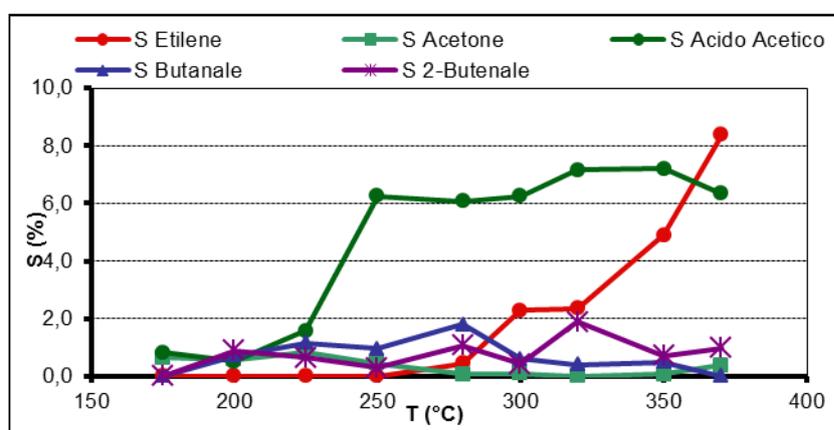


Figura 4.16: reattività cat Fe/N/O T variabile: prodotti minoritari

Dagli andamenti possiamo notare che, al contrario del caso precedente, non è necessario un tempo di stabilizzazione del catalizzatore, già da una prima analisi si può vedere come siano effettivamente favoriti i prodotti di ossidazione rispetto a quelli di condensazione o di disidratazione come l'etilene.

In particolare si nota come l'acetaldeide sia il prodotto generato in maggiore quantità; all'aumentare della temperatura, probabilmente a causa di un aumento di velocità delle reazioni, la selettività in acetaldeide subisce un calo a discapito di prodotti di ossidazione secondaria come COx e acido acetico.

Si può notare come la produzione di etilene sia molto più bassa che nel caso precedente, mentre si nota un aumento della sua produzione a temperature maggiori di 300°C. Considerando la disidratazione competitiva con l'ossidazione ad acetaldeide, da questi dati, si può concludere che l'energia di attivazione della disidratazione sia maggiore rispetto a quella dell'ossidazione su questo sistema catalitico. Perciò aumentando la temperatura si nota un aumento della produzione di etilene.

I prodotti di condensazione sono presenti in quantità molto basse e la loro selettività tende a 0 nel momento che si superano i 350°C quando iniziano a prevalere reazioni di ossidazione consecutiva a CO e CO₂.

Il catalizzatore scaricato a fine reazione è di colore nero con qualche pellets che presenta zone arancioni.

4.2.8 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 2

Come nel caso precedente il catalizzatore scaricato è stato caratterizzato tramite spettroscopia Raman, IR e XRD.

4.2.8.1 Raman

Lo spettro è stato registrato per i pellet nelle zone di differente colore, sono stati ottenuti spettri diversi riportati qui di seguito.

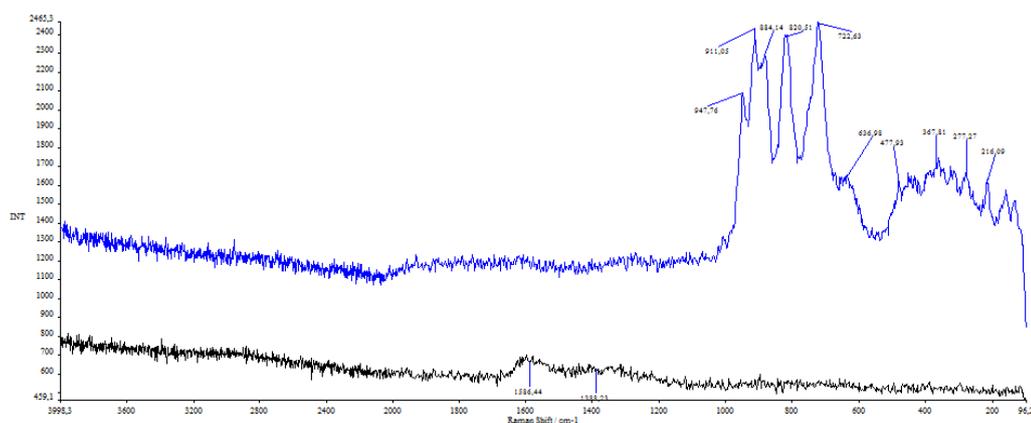


Figura 4.17: Raman del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 2

Nel grafico si possono vedere due spettri, uno blu e uno nero, il primo è relativo ai pellets rimasti arancioni, il secondo è relativo ai pellets diventati neri. Entrambi sono stati ottenuti con laser verde (514nm) al 50% della potenza. Nel caso dei pellet neri si può notare solo qualche lieve accenno di banda riferibile comunque alla presenza di coke, mentre per i pellet arancioni si nota uno spettro molto simile a quello della reattività in assenza di ossigeno.

Dall'analisi degli spettri raman ricavati si può dire che la struttura del catalizzatore è cambiata rispetto alla struttura iniziale, la presenza di ossigeno ha preservato alcuni pellets dalla formazione di coke.

4.2.8.2 IR

Per effettuare lo spettro a infrarossi è stato necessario macinare il catalizzatore, la polvere ottenuta risulta di colore nero e viene utilizzata per preparare una pasticca di KBr.

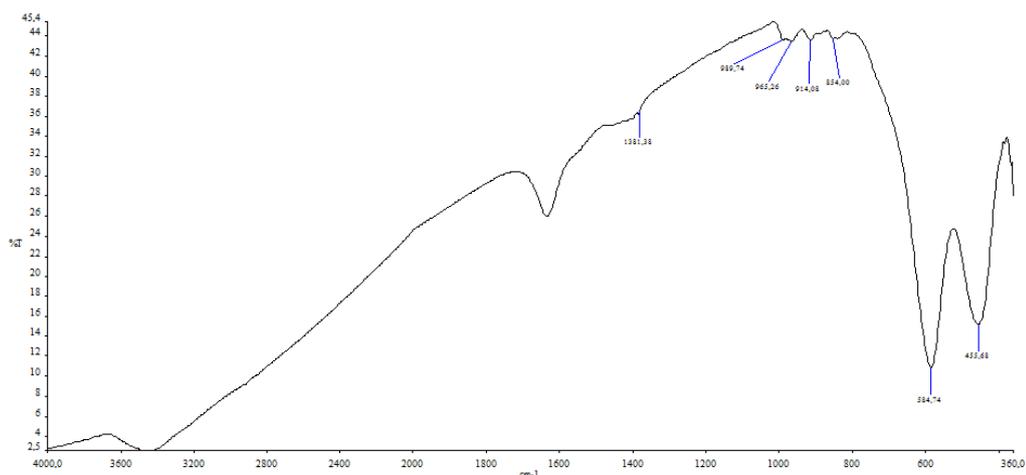


Figura 4.18: IR del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 2

Dallo spettro si notano principalmente due bande: a 584 e 455 cm⁻¹, tramite confronto on letteratura si possono ricondurre queste due bande nuovamente ad uno spinello Fe – V, in questo caso l'attribuzione più probabile è FeV₂O₄[2, 4, da 6 a 9], le piccole bande da circa 980 a 850 cm⁻¹ possono essere indicative della presenza di magnetite [Articolo di Zhang et al].

4.2.8.3 XRD

Per effettuare l'analisi XRD è stato necessario macinare il catalizzatore, la polvere ottenuta risulta di colore nero.

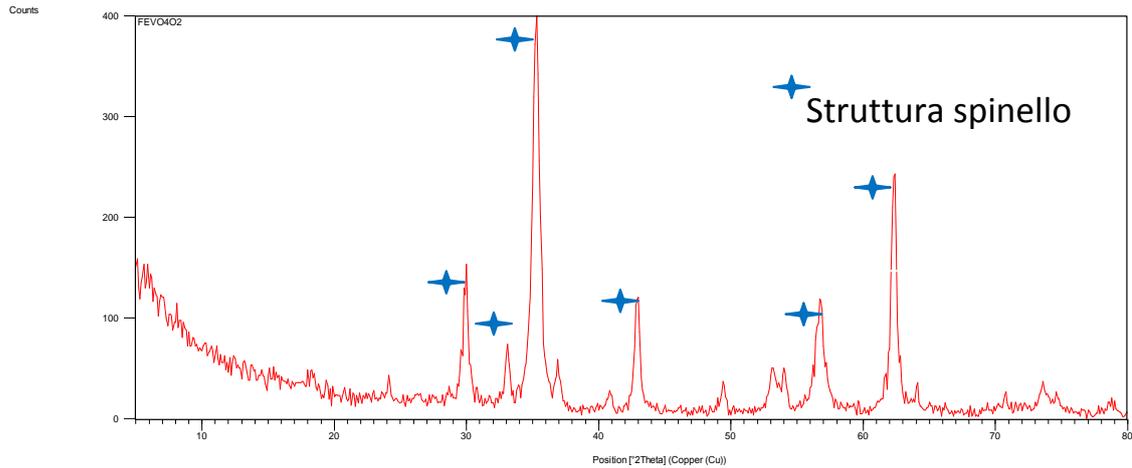


Figura 4.19: XRD del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 2

Il diffrattogramma ottenuto, come nel caso precedente, mostra nuovamente la presenza di uno spinello. In questo caso si può affermare la presenza dello spinello Fe_2VO_4 , indicata univocamente dalla coppia di riflessi a $75^\circ 2\theta$, nonostante ciò non si può escludere la presenza della magnetite e dello spinello FeV_2O_4 a cui sono attribuibili i restanti riflessi.

Considerando i dati di caratterizzazione e di reattività nel loro insieme, si può concludere che anche in questo caso il catalizzatore è stato ridotto ad uno spinello Fe – V, in particolare è molto probabile che si tratti dello spinello FeV_2O_4 , ma non è da escludere la presenza di Fe_3O_4 , segnalata dalle bande IR. Sia dal colore dei pellets scaricati che dalle determinazioni Raman si nota che in parte il catalizzatore è preservato dalla formazione di coke. Dai dati di reattività si nota che non è comunque necessario un periodo di stabilizzazione del catalizzatore, probabilmente perché la riduzione è più lenta e perché il catalizzatore, seppur ridotto a spinello, in presenza di ossigeno mantiene discrete capacità ossidanti. In questo caso la reattività esplicita dallo spinello, nonostante la bassa concentrazione di ossigeno, è di tipo ossidativo, nonostante ciò esiste anche un'attività di tipo acido, rilevata però solo a temperature maggiori di 300°C , indice del fatto che la reazione di disidratazione è competitiva con la idrogenazione ossidativa, ma a basse temperature è cineticamente sfavorita.

4.2.9 Reattività 3: EtOH 5% O₂ 5% H₂O 20% N₂ 70%

L'aggiunta di una quantità notevole di H₂O dovrebbe in linea teorica favorire l'eliminazione del coke che si forma durante la reazione. L'acqua in linea teorica non dovrebbe cambiare molto i prodotti di reazione rispetto alla reattività con ossigeno, però essendo il coprodotto di molte reazioni potrebbe influenzare la reattività.

Le prove vengono effettuate in modo analogo a quelle con solo ossigeno usando le stesse temperature di analisi.

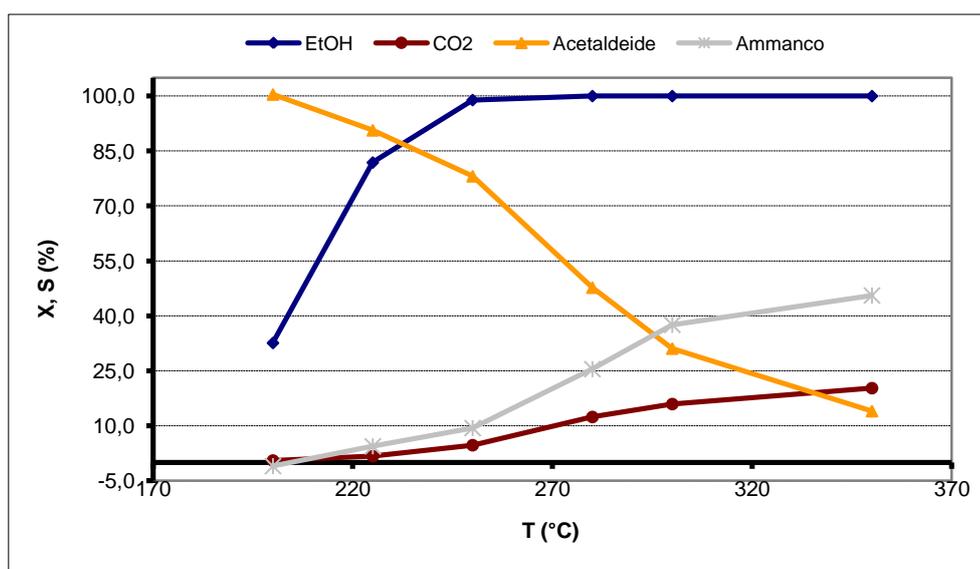


Figura 4.20: reattività cat Fe/N/O T variabile: prodotti maggioritari.

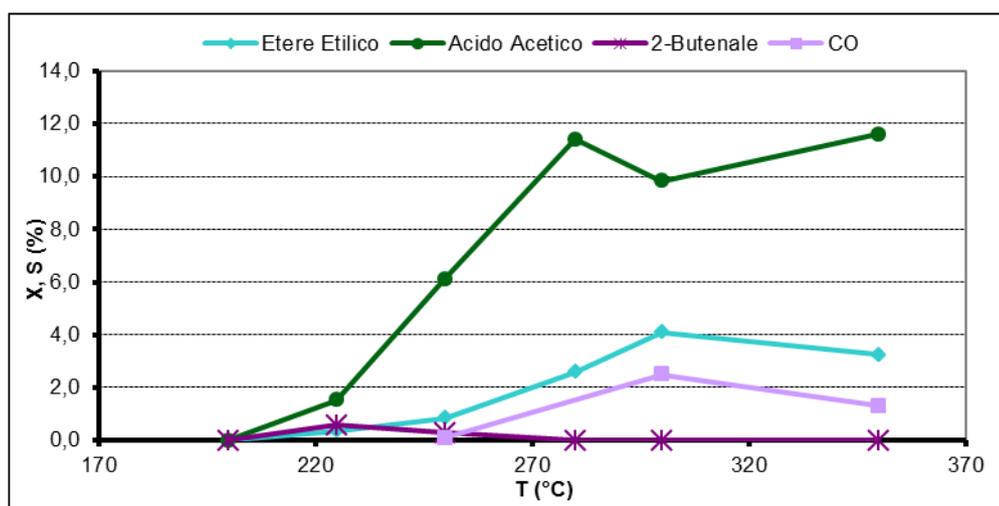


Figura 4.21: reattività cat Fe/N/O T variabile: prodotti minoritari.

I dati di reattività ottenuti sono simili ai dati ottenuti nella reattività con Etanolo e ossigeno, per questo motivo si possono trarre conclusioni simili. Esistono però alcune differenze degne di nota: in primo luogo si nota una quantità di CO decisamente

inferiore a quella della reattività con solo ossigeno, questo è probabilmente dovuto a una reazione di WGS (Water Gas Shift) tramite cui il CO, reagendo con H₂O, viene convertito a CO₂ con produzione di H₂.

Non si nota la presenza di etilene, confrontando i dati con la prova successiva non si può dire con certezza che sia la presenza di acqua a contrastare la disidratazione, infatti in presenza di acqua, ma non di ossigeno, l'etilene viene formato.

Per questo fenomeno sono state formulate alcune possibili ipotesi: l'acqua, in presenza di ossigeno ad alte temperature, può generare radicali idrogeno o idrossido che vanno ad ossidare con alta velocità l'etilene formatesi, il quale, avendo un doppio legame, risulta essere la specie più disponibile ad una reazione di questo genere; questo spiegherebbe anche l'alto valore di ammanco, infatti questi radicali potrebbero essere in grado di dare oligomeri leggeri o prodotti di decomposizione dell'etilene e delle altre specie presenti che non vengono identificati. Oppure la grande quantità di acqua presente genera una situazione di saturazione della superficie catalitica, quindi avverranno le reazioni che comportano l'eliminazione di gruppi funzionali più piccoli, in questo caso, la deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide, questo però implicherebbe un meccanismo di deidrogenazione ossidativa in due step, nel primo avviene deidrogenazione, nel secondo ossidazione dell'idrogeno da parte dell'ossigeno.

Esiste anche la possibilità che l'etilene si formi per decomposizione di prodotti C₄ o superiori.

Tutte queste spiegazioni sono rimaste solo a livello ipotetico, non si è riusciti a confermarne una piuttosto che un'altra per motivi di tempo e di attrezzature; probabilmente, se si riuscisse a identificare una parte della mancanza al bilancio, magari attraverso una analisi GC/MS online, si avrebbero maggiori informazioni per fornire spiegazioni più solide.

Si nota infine che viene formato etere etilico, che sono praticamente assenti prodotti di condensazione e che la selettività in acido acetico è aumentata di circa 4 punti percentuali rispetto alla prova senza acqua. Tutti e tre questi effetti sono riconducibili alla presenza di acqua come verrà spiegato nel capitolo successivo (reattività 4).

Il catalizzatore a fine reazione è di due colori differenti: arancione nella parte alta del reattore, nero nella parte bassa.

4.2.10 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 3

Il catalizzatore scaricato presenta pellet ancora arancioni e pellet neri, questi sono stati analizzati separatamente attraverso spettroscopia Raman e IR.

4.2.10.1 Raman

Gli spettri Raman sono stati registrati direttamente sui pellet, sono stati analizzati sia i pellet arancioni che quelli neri.

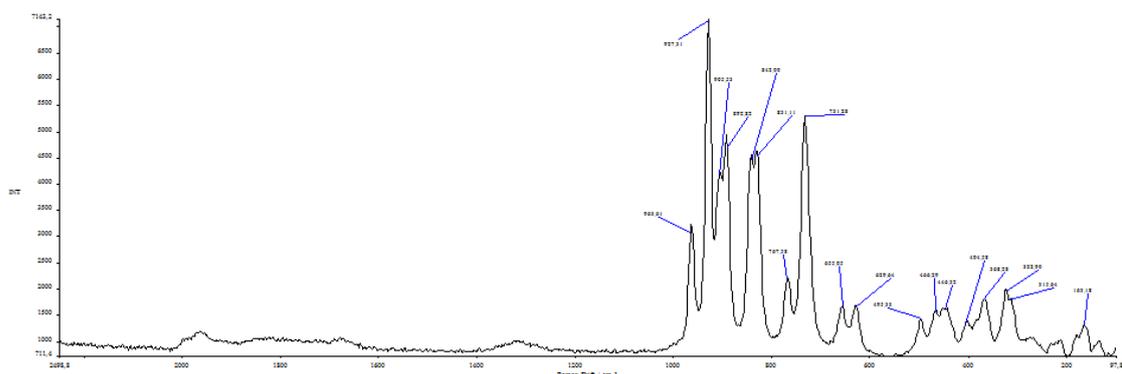


Figura 4.22: Raman del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 3: pellet arancioni, zone arancioni pellet neri.

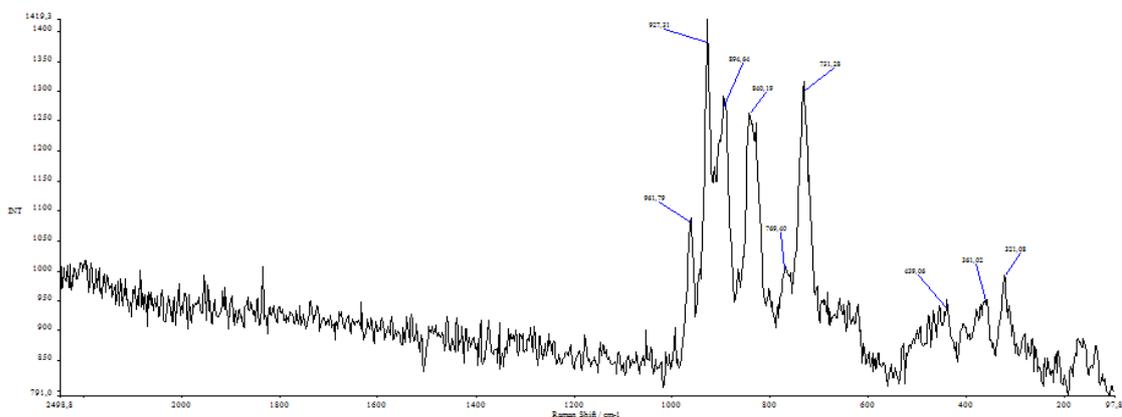


Figura 4.23: Raman del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 3: pellet neri e zone nere pellet arancioni.

Gli spettri sono stati ottenuti utilizzando un laser verde (514nm) al 10% della potenza. Gli spettri ottenuti non mostrano la formazione di coke, in entrambi i casi lo spettro è identico a quello del catalizzatore fresco, soprattutto per quanto riguarda lo spettro delle zone arancioni, lo spettro nelle zone nere è più rumoroso, ma mantiene una notevole somiglianza con lo spettro del catalizzatore fresco.

4.2.10.2 IR

Lo spettro è stato ottenuto macinando separatamente pellet neri e arancioni e analizzando entrambe le fasi in pasticca di KBr.

Macinando i pellet neri si nota che la polvere ottenuta è in parte arancione, questo fa presupporre che sia iniziato un cambiamento strutturale superficiale, ma che la struttura interna ne è stata preservata.

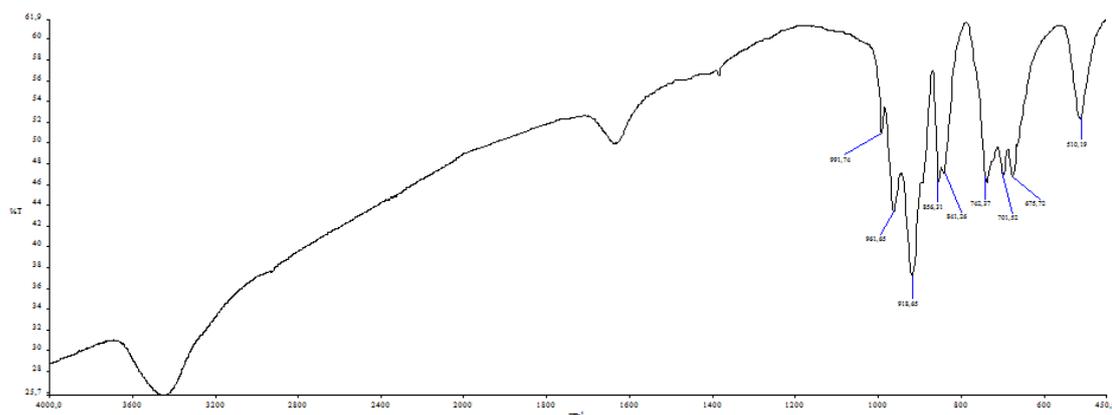


Figura 4.24: IR del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 3: pellet arancioni

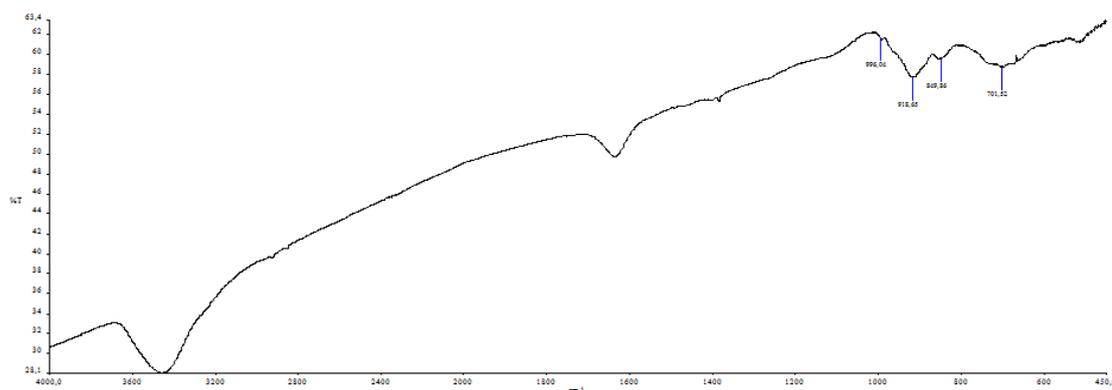


Figura 4.25: IR del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività 3: pellet neri

Lo spettro ottenuto dalla polvere dei pellet neri all'esterno è molto poco intenso e decisamente poco decifrabile, anche se mostra delle somiglianze con lo spettro del catalizzatore fresco. Lo spettro ottenuto dalla polvere dei pellet completamente arancioni è riconducibile alla fase FeVO_4 in quanto presenta lo stesso spettro del catalizzatore fresco.

4.2.10.3 Conclusione caratterizzazione Cat dopo Reattività 3

Dopo la reattività con H_2O il catalizzatore risulta modificato solo leggermente rispetto al catalizzatore fresco.

Sul catalizzatore non è presente un deposito di coke; questo è il motivo per cui l'acqua era stata aggiunta alla miscela di reazione in modo da favorire la reazione di reforming del coke, quindi l'aggiunta di acqua sembra aver avuto gli effetti sperati.

Il catalizzatore risulta ridotto solo in piccola parte alla fine della reazione, l'aggiunta di acqua contribuisce a mantenere il catalizzatore nella forma ossidata più a lungo, infatti si è notato che solo una parte dei pellets ha subito una parziale trasformazione. La presenza di catalizzatore ancora ossidato può essere un'altra spiegazione dell'assenza di coke, in quanto questo è probabilmente prodotto una volta che il catalizzatore perde il parte del suo potere ossidante e partono reazioni di deidrogenazione consecutive, anche se la presenza di coke nella reazione in presenza di ossigeno, fa pensare che l'acqua abbia un ruolo fondamentale nel preservare il catalizzatore. Si può ipotizzare che l'acqua contribuisca a tenere pulita la superficie de catalizzatore permettendo all'ossigeno di raggiungerla per riossidarla alla forma iniziale.

4.2.11 Reattività 4: EtOH 5% H₂O 20% N₂ 75%

Per poter valutare con maggiore accuratezza l'effetto dell'acqua sono state svolte prove di reattività coalimentando H₂O, ma in assenza di ossigeno.

All'inizio della reattività si nota che anche se non è presente l'ossigeno non è necessario un periodo di attivazione.

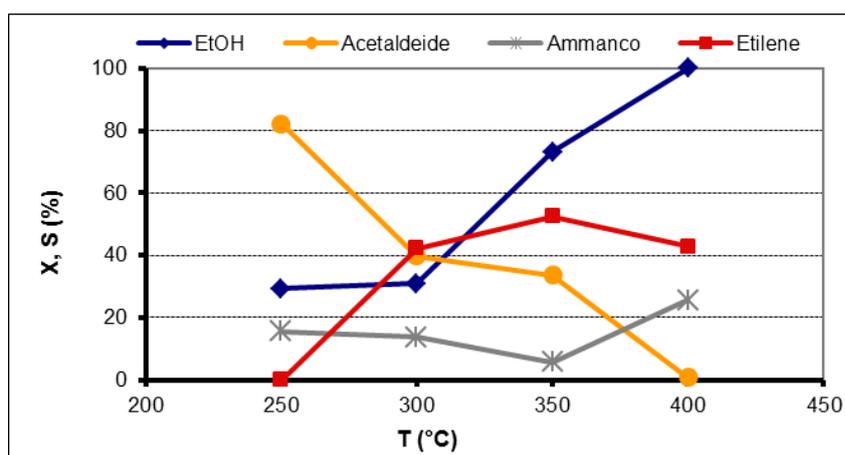


Figura 4.26: reattività cat FeN/O T variabile: prodotti maggioritari

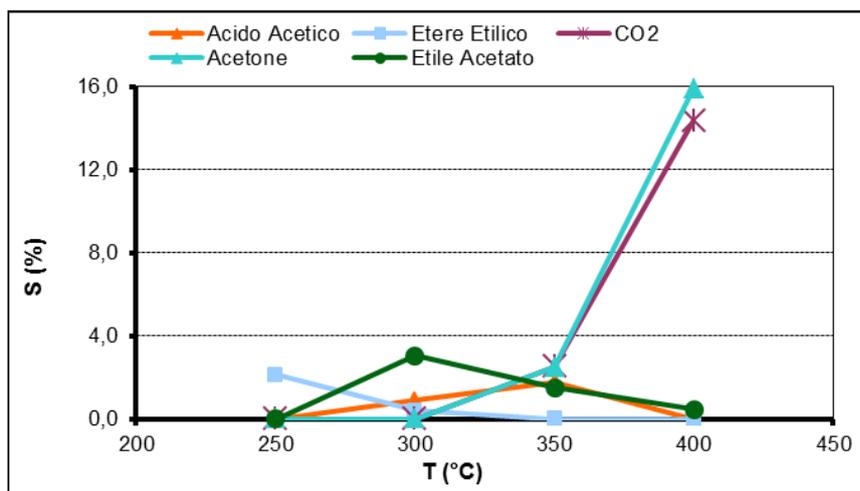


Figura 4.27: reattività cat Fe/V/O T variabile: prodotti minoritari

La reattività condotta in presenza di acqua, ma in assenza di ossigeno mostra un andamento simile a quello ottenuto alimentando solo etanolo ed inerte, con alcune differenze.

Queste differenze sono tutte riconducibili alla presenza d'acqua, principalmente se si considera un adsorbimento competitivo tra acqua ed etanolo sulla superficie del catalizzatore.

Infatti, proprio questo fenomeno può essere la causa delle conversioni generalmente più basse.

Si nota in generale una minore tendenza a dare prodotti di condensazione questi prodotti sono dovuti a reazioni bimolecolari che avvengono più difficilmente in queste condizioni, infatti la presenza di acqua adsorbita sulla superficie ostacola stericamente un eventuale urto efficace tra due molecole che tenderebbero a reagire.

Si nota anche una quantità notevole di CO₂ e acetone a 400°C, probabilmente derivano da una reazione retro – aldolica di un acetaldo C₄ che dà acetone e formaldeide, quest'ultima decompone rapidamente a CO₂, infatti acetone e CO₂ aumentano di pari passo.

È quindi plausibile che a temperature maggiori di 350°C, l'acqua desorba più in fretta lasciando spazio necessario perché si abbia formazione di C₄ che rapidamente decompongono come spiegato sopra.

L'etilene è presente nella stessa selettività riscontrata nella reattività 1 (in presenza di solo etanolo ed inerte) ad eccezione del primo punto a 250°C dove non si nota formazione di etilene. Può darsi che venga sfavorito dalla presenza di acqua che sposta l'equilibrio verso l'etanolo sfavorendo la disidratazione, aumentando le temperature

prevale l'effetto di temperatura rispetto all'azione di massa e si inizia a formare etilene in quantità notevoli.

Si notano piccole quantità di acido acetico dovute probabilmente alla deidrogenazione della forma idratata dell'acetaldeide ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), il che spiega anche l'aumento di selettività in acido acetico riscontrato nella reattività 3 rispetto alla reattività 2.

Difficile da spiegare la piccola quantità di etere etilico, infatti, la presenza di acqua dovrebbe sfavorirne la formazione, può darsi che l'adsorbimento superficiale di acqua generi acidità di bronsted che favorisce prodotti come etere etilico e etilene.

Il catalizzatore a fine reazione è di colore nero.

4.2.12 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 4

L'unica analisi di caratterizzazione che ha dato risultati interessanti è la spettroscopia Raman mentre lo spettro IR risulta praticamente indecifrabile.

4.2.12.1 Raman

L'analisi viene eseguita sui pellet, questi sono di colore nero.

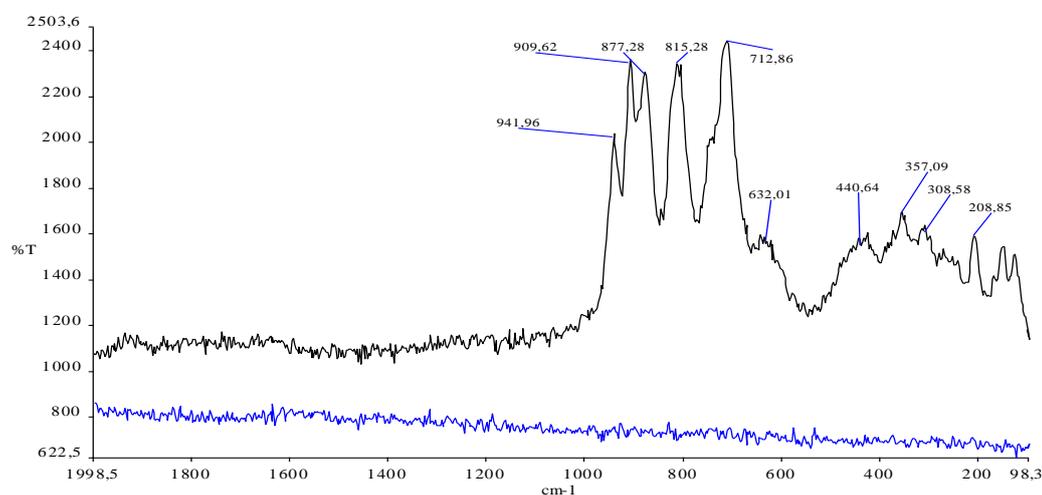


Figura 4.28: Raman del cat Fe/V/O scaricato dopo Reattività : in blu potenza =10% , in nero potenza = 50%

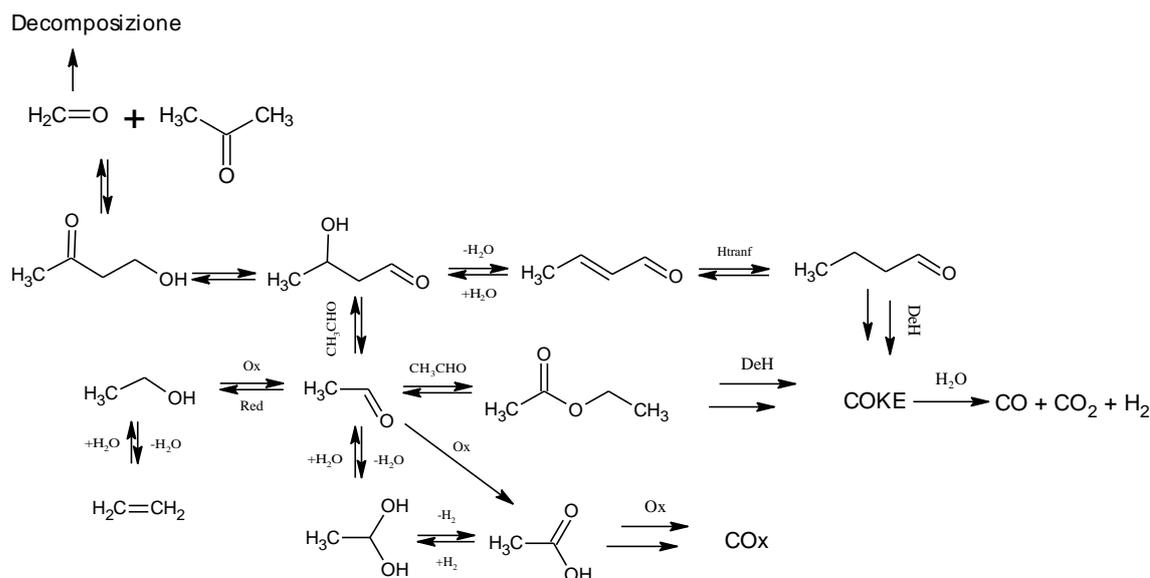
Gli spettri sono stati registrati con un laser verde (514nm).

Lo spettro eseguito mantenendo il laser a bassa potenza non dà informazioni, probabilmente i picchi non sono abbastanza intensi e non si vedono, aumentando la potenza si ottiene uno spettro decifrabile.

Lo spettro ottenuto è lo stesso del catalizzatore nella sua forma ridotta, quindi nonostante la presenza di H₂O senza ossigeno il catalizzatore risulta ridotto a spinello. (guarda se sulla presentazione c'è l'IR, si vedono le bande dello spinello)

4.2.13 Conclusioni Cat Fe/V/O

Analizzando i dati di reattività e caratterizzazione si è giunti al seguente schema di reazione



In primo luogo vediamo che il catalizzatore catalizza la trasformazione dell'etanolo attraverso 2 vie principali la disidratazione e l'ossidazione/deidrogenazione ad acetaldeide, quest'ultima via da poi origine ad una serie di prodotti ottenuti in quantità nettamente inferiore, dovuti a reazioni di condensazione dell'acetaldeide stessa. Tutti i prodotti concorrono alla produzione di pesanti e di coke che si depositano sulla superficie, ma che vengono efficacemente rimossi se si co – alimenta H₂O.

Dai dati di caratterizzazione e dai grafici di stabilizzazione ottenuti si nota che il catalizzatore subisce una riduzione ad uno spinello Fe – V, che ne modifica le proprietà e la distribuzione dei prodotti. Si nota che inizialmente il catalizzatore sia molto attivo nell'ossidazione probabilmente per cessione di ossigeni presenti nel reticolo cristallino infatti nella reattività F0 (in assenza di ossigeno) si nota un'alta selettività in acetaldeide in tempi di reazione brevi che va calando, probabilmente nei primi momenti c'è una cessione di ossigeno reticolare che comporta una riduzione del catalizzatore fino ad una forma stabile con attività deidrogenante. L'attività deidrogenante, come si vede dai test presenta una velocità competitiva con la disidratazione ad etilene, dovuta con tutta

probabilità alla presenza di siti acidi sul catalizzatore ridotto in forma di spinello. L'attività catalitica principale si limita, in tutti i casi ad acetaldeide ed etilene; infatti, anche in presenza di ossigeno e/o di acqua, oltre ad una maggiore quantità di CO₂ e CO, non si nota una attività preferenziale verso prodotti di ossidazione e di ossidazione – condensazione come acido acetico o etile acetato. Si può dire che l'attività ossidativa si fermi ad acetaldeide, una successiva ossidazione diventa piuttosto incontrollabile, infatti porta direttamente a CO_x con solo piccole quantità di acido acetico.

4.3 Cu/V/O

4.3.1 Sintesi Catalizzatore

Il precursore del catalizzatore è stato ottenuto per coprecipitazione (tecnica descritta nel capito 3). Nello specifico per la sintesi di questo catalizzatore è stata eseguita secondo i seguenti passaggi:

Sono stati disciolti 15,0 g di Cloruro Rameico diidrato in 50 ml di acqua distillata e 6,8 g di Ammonio Metavanadato (quantità necessarie per avere un rapporto Cu/V uguale a 3/2) e 2,9 g di Acido Ossalico in 50 ml di acqua distillata.

La soluzione di Cu(II) è stata aggiunta alla soluzione di VO₄³⁻ sgocciolando velocemente tramite imbuto separatore. Il pH risultante è < 1 quindi molto acido;

Il pH è stato portato a 6.8 per aggiunta di una soluzione 4M di ammoniaca (non si nota formazione del complesso ammoniacale di rame che risulta interferente per la reazione voluta).

Il precipitato ottenuto è stato fatto digerire per 1h, questo permette un aumento delle dimensioni delle particelle rendendo più facile la filtrazione;

Il precipitato è stato filtrato su imbuto buchner e lavato con due litri d'acqua, per eliminare cationi o anioni adsorbiti; per velocizzare le operazioni sia il filtraggio che il lavaggio sono stati effettuati tenendo la zona di scolo dell'imbuto (una beuta codata) sotto vuoto.

Il precursore del catalizzatore così ottenuto è stato quindi essiccato per una notte a 110°C e calcinato in muffola a 650°C per 3 ore. Quest'ultimo passaggio permette l'allontanamento dell'acqua di cristallizzazione e la deidratazione del precursore per formare il vanadato finale.

Per evitare perdite di carico eccessive nel micro impianto di laboratorio in fase gas il catalizzatore è stato utilizzato in forma di pellets di diametro compreso tra circa 0,6 e 0,4

mm. I pellets sono stati ottenuti macinando una pastiglia di catalizzatore ottenuta per pressatura e raccogliendo la frazione che trattenuta tra un setaccio da 40 e uno da 60 mesh.

Sia i pellet che la polvere del catalizzatore ottenuti a fine sintesi sono di colore rosso scuro.

4.3.2 Caratterizzazione Cat fresco.

Il catalizzatore ottenuto dalla sintesi precedente è stato caratterizzato per determinare la fase, l'area superficiale e la struttura.

L'area superficiale del catalizzatore ottenuta con il metodo BET è $2\text{m}^2/\text{g}$

4.3.2.1 Spettroscopia IR

Come precedentemente descritto l'analisi è stata eseguita in pasticca di KBr tra 390 e 4000 cm^{-1} .

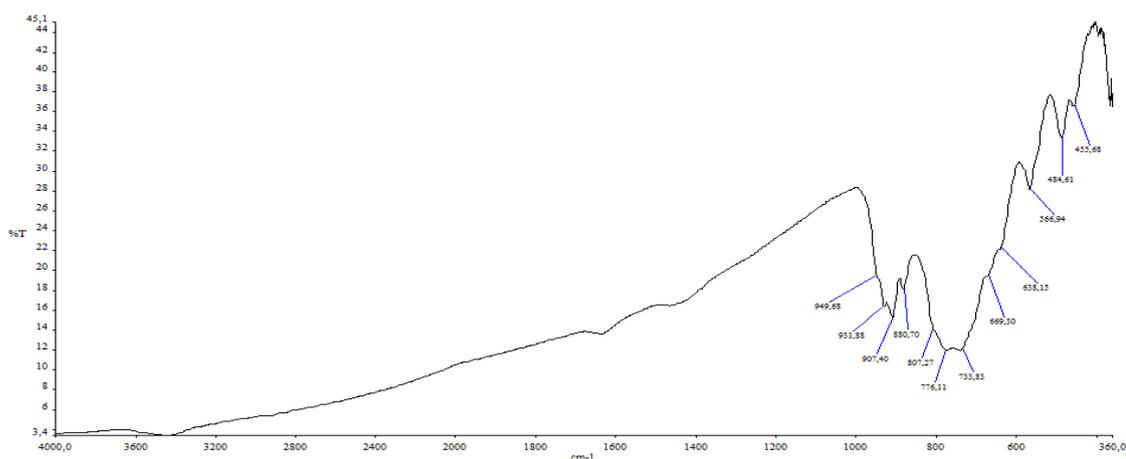


Figura 4.29: IR del cat Cu/V/O fresco

L'interpretazione dello spettro ottenuto è stata piuttosto difficile a causa della scarsità di letteratura riscontrata a riguardo. Nonostante ciò è comunque possibile determinare la presenza dello ione ortovanadato (VO_4^{3-}) dalle bande a 881 ; 820 ca. e 456 cm^{-1} [24].

4.3.2.2 Raman

Effettuando l'analisi Raman focalizzandosi su varie zone del catalizzatore sono stati ottenuti 3 spettri differenti

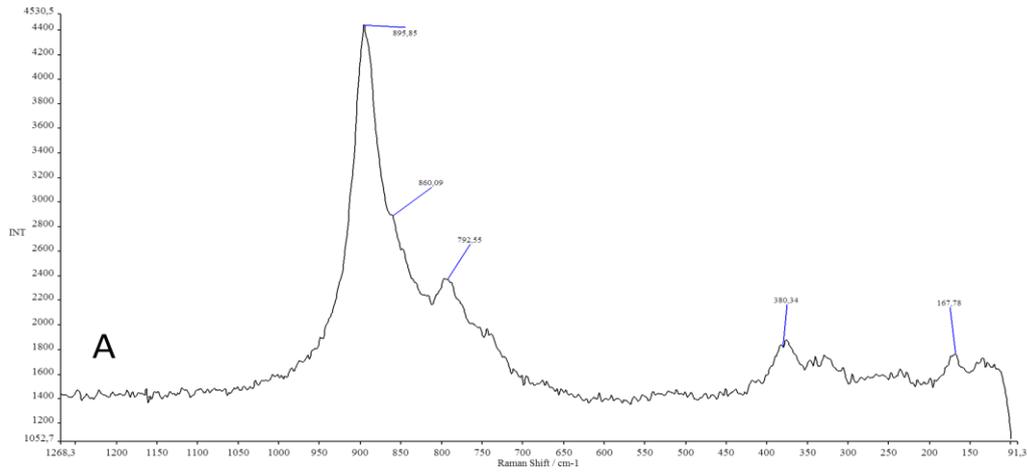


Figura 4.30: Raman del cat Cu/V/O fresco: zona A

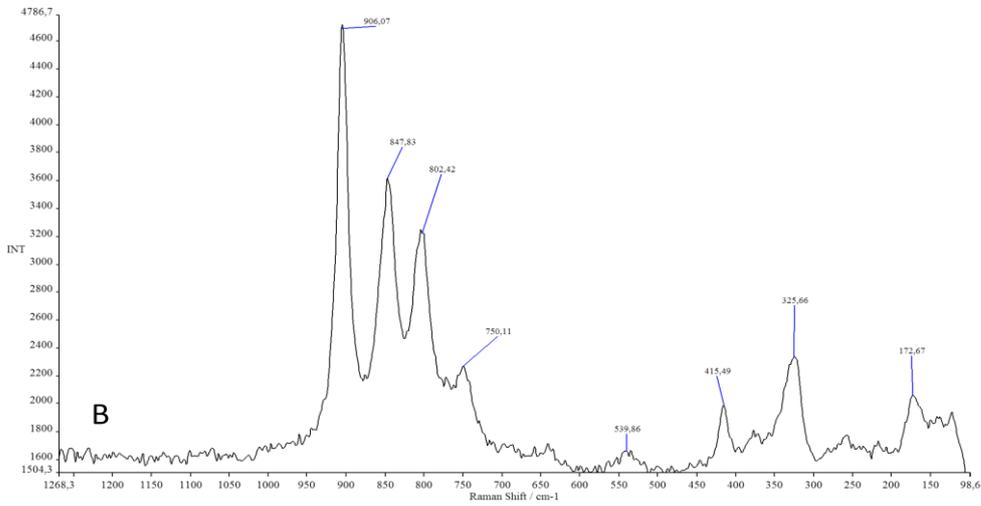


Figura 4.31: Raman del cat Cu/V/O fresco: zona B

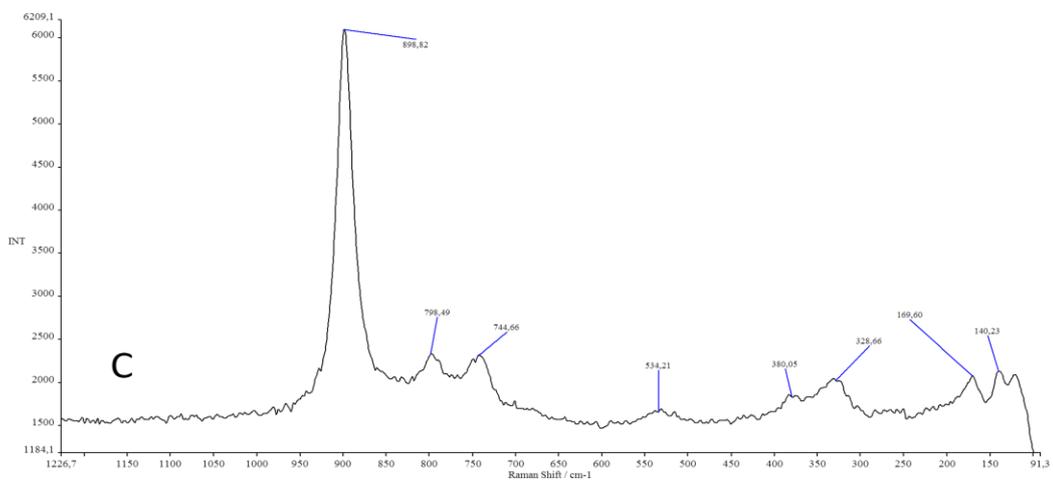


Figura 4.32: Raman del cat Cu/V/O fresco: zona C

Ogni spettro appartiene a una struttura differente, le strutture maggiormente riscontrate sono la B e la C, infatti in media su 10 spettri registrati la struttura A si presenta una volta. Le tre strutture sono state identificate come segue:

- Spettro A: relativo all'ossido CuVO_4 (Cu^{2+} V^{4+}) [25]
- Spettro B, C: in entrambi sono presenti bande riconducibili alle strutture $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ e $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, la prima delle quali era quella che ci si aspettava dalla sintesi eseguita.

Un'altra informazione interessante che si può ottenere dallo spettro è relativa alla banda a 900 cm^{-1} ca. che è uno Shift rosso (rispetto a $\text{V}_2\text{O}_5 - 990\text{ cm}^{-1}$) dello stretching V-O terminale dovuto alla presenza di Cu interstiziale che indebolisce il legame. (Indice della formazione di un ossido misto e non di due ossidi segregati) [26, 27, 28].

4.3.2.3 XRD

Lo spettro XRD è stato ottenuto dalle polveri del catalizzatore come nei casi precedenti

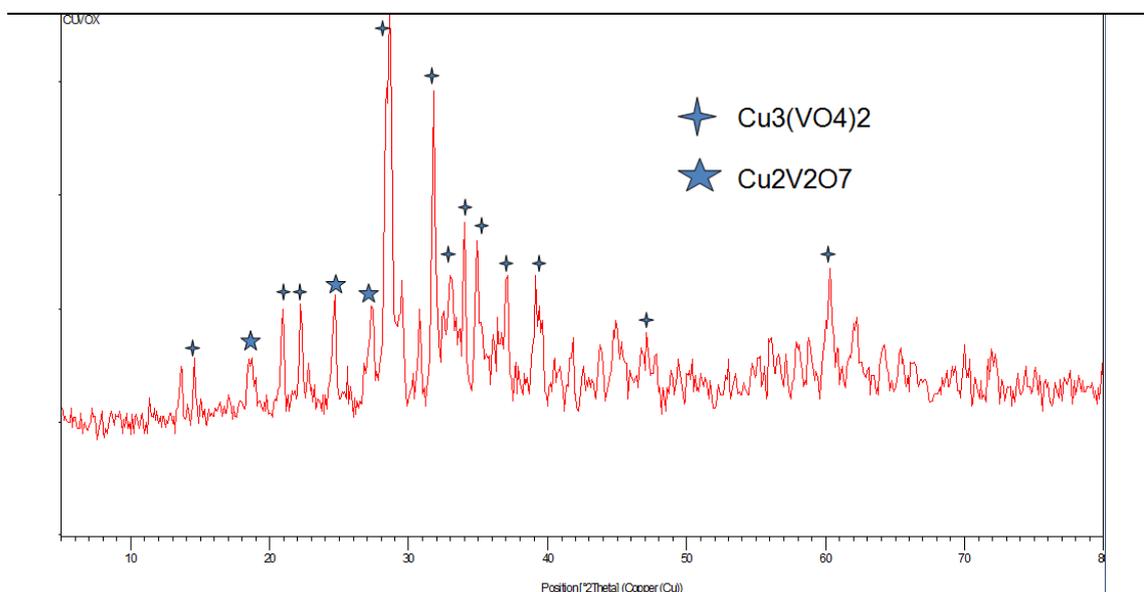


Figura 4.33: XRD Cat Cu/V/O fresco

Il diffrattogramma ottenuto è decisamente complesso e rumoroso, analizzando si nota che i riflessi più intensi sono riconducibili alla struttura $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, ma sono anche presenti riflessi riconducibili alla struttura $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

4.3.2.4 Conclusioni caratterizzazione cat fresco

L'ossido sintetizzato mostra varie forme cristalline come evidenziato da spettri XRD e Raman. Le 2 forme principali sono $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ e $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ma sono presenti altre fasi di cui non si è riusciti a identificare la struttura in modo efficace. È da escludere la formazione di ossidi di Cu o di V segregati, in quanto, né tramite XRD né tramite Raman si identificano i relativi segnali. [28,29,30].

4.3.3 Reattività 1: EtOH 5% N₂ 95%

Il test catalitico è stato svolto nel micro impianto di laboratorio descritto in precedenza, sono stati alimentati 60 ml/min di fase gassosa costituita da 95% di azoto e 5% di etanolo vaporizzato.

Prima dei test a diverse temperature è stato condotto un test a temperatura costante di 300°C per valutare se il catalizzatore necessitasse di un periodo di stabilizzazione.

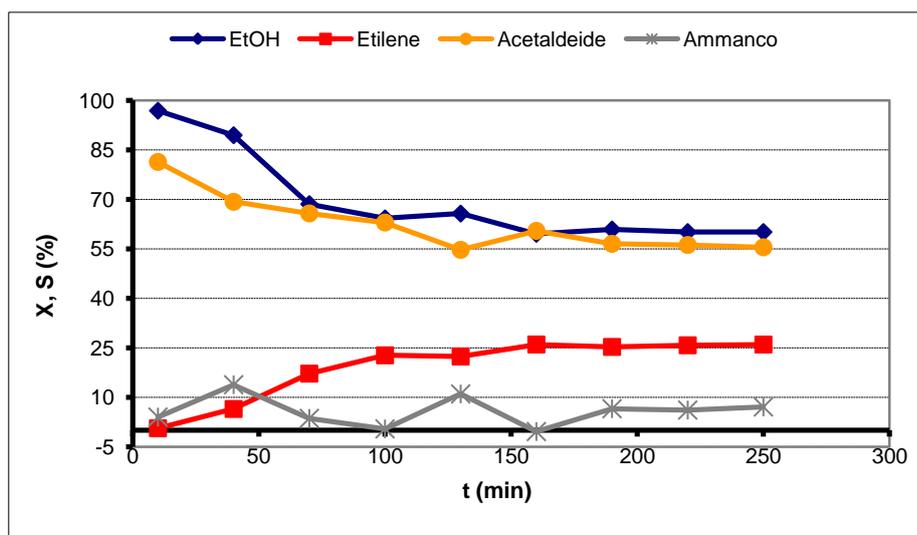


Figura 4.34: Stabilizzazione ct Cu/V/O in solo etanolo: prodotti maggioritari.

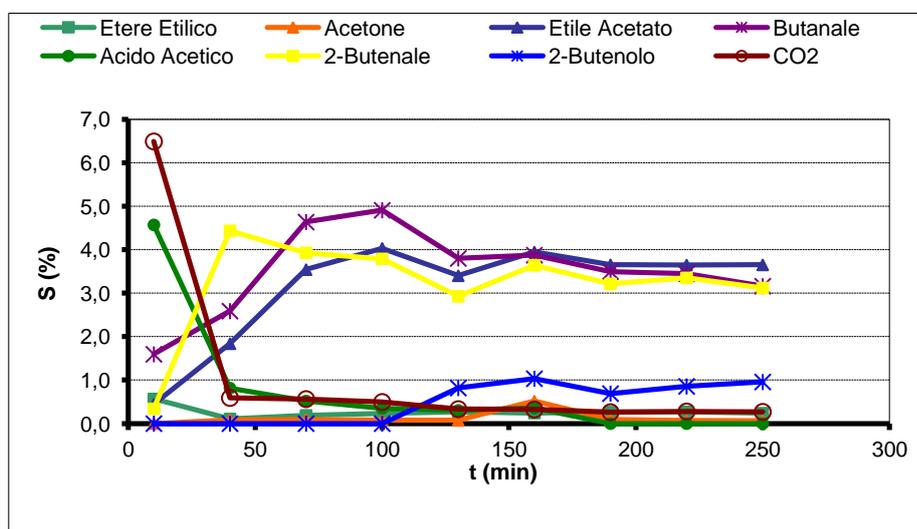


Figura 4.35: Stabilizzazione ct Cu/V/O in solo etanolo: prodotti minoritari.

Come si può vedere è necessario un periodo di circa 100 minuti perché conversione e selettività si stabilizzino. Presumibilmente, il catalizzatore ha subito una modifica strutturale a causa dell'ambiente riducente, che è andata a completamento in 100 min.

Dai grafici si possono notare numerosi cambiamenti con il tempo nei prodotti di reazione: la conversione di etanolo diminuisce, diminuisce la selettività in acetaldeide, mentre aumenta quella in etilene, sparisce la CO₂ e aumentano alcuni prodotti di condensazione, che comunque iniziano a formarsi fin dai primi minuti al contrario che nel caso del catalizzatore precedente.

Gli andamenti dei prodotti durante l'attivazione sono simili a quelli del catalizzatore contenente ferro, e la spiegazione che si può dare è pressoché la stessa. A differenza della reattività precedente però, dopo l'attivazione il catalizzatore rimane più selettivo in acetaldeide e meno selettivo in etilene, è presente anche una maggiore selettività in prodotti di condensazione che si vedono già a inizio attivazione. Il catalizzatore a base di rame ridotto presenta quindi meno acidità rispetto a quello contenente ferro, mentre conserva proprietà ossidanti e deidrogenanti.

Una volta terminata la stabilizzazione, il catalizzatore è stato testato variando la temperatura tra 250°C e 400°C.

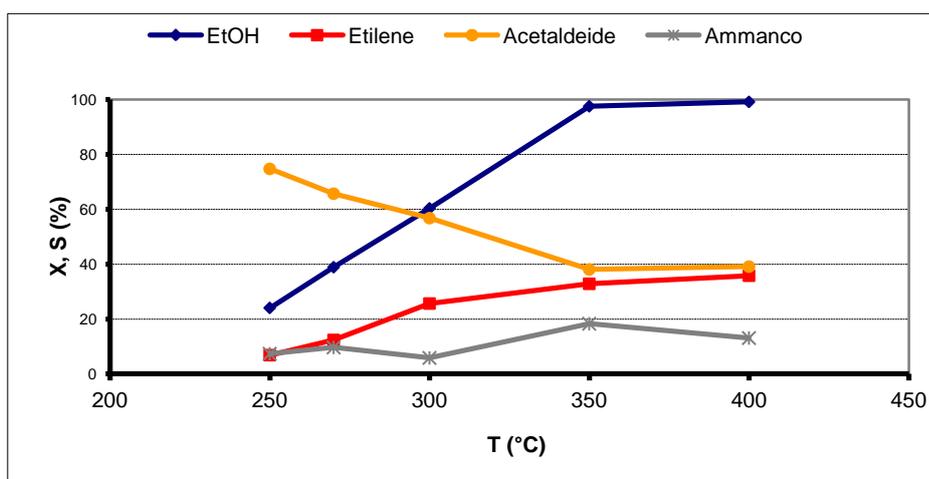


Figura 4.36: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti maggioritari.

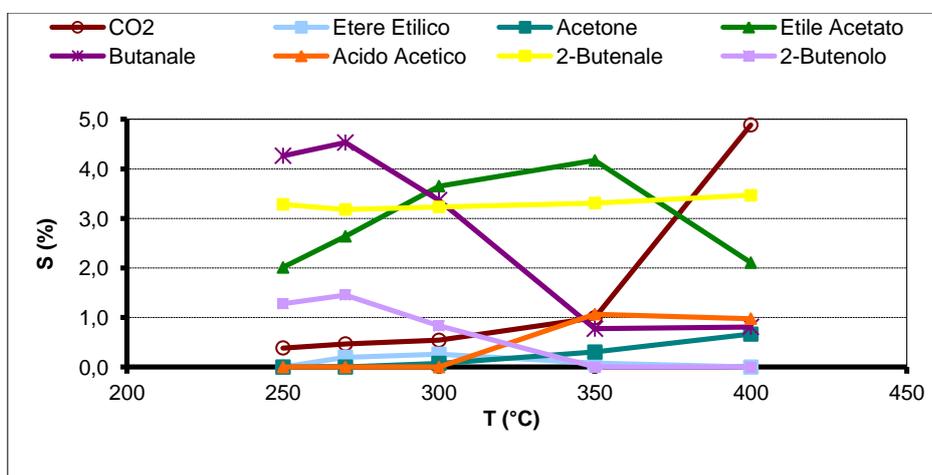


Figura 4.37: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti minoritari.

Dai grafici si nota un aumento di conversione di etanolo con la temperatura fino a raggiungere il 100% oltre i 350°C.

La selettività in acetaldeide è massima a basse temperature, poi va via via diminuendo a favore della formazione di etilene la cui selettività infatti aumenta con la temperatura.

Nel grafico dei prodotti minoritari non si notano particolari andamenti con la temperatura, però i prodotti sono in quantità maggiori rispetto alla reattività con catalizzatore Fe/V/O.

Si nota la presenza di etil acetato, dovuto sempre a reazione di tischenko tra due molecole di acetaldeide.

Nonostante l'assenza di ossigeno ad alte temperature si nota la presenza di CO₂ e di acido acetico. Quest'ultimo si forma in presenza di acqua, di condizioni di sufficiente basicità e di catalizzatori di deidrogenazione ad alta temperatura [32], queste condizioni sono tutte presenti in questo caso, infatti l'acqua è fornita dalla reazione di disidratazione dell'etanolo, sembra esserci una componente basica vista la produzione di prodotti di condensazione aldolica e il rame metallico (si veda la parte di caratterizzazione) è un metallo di deidrogenazione. Questo, a parità di condizioni, non avviene su FVO perché manca una specie metallica con spiccata attività deidrogenante.

Il catalizzatore scaricato è di colore nero.

4.3.4 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 1

In questo caso vengono riportati risultati di caratterizzazione solo per le analisi Raman e XRD, in quanto dagli spettri IR registrati non si ottenuti dati comprensibili.

4.3.4.1 Raman

Il catalizzatore anche al microscopio risulta uniforme, infatti tutti gli spettri acquisiti sono identici.

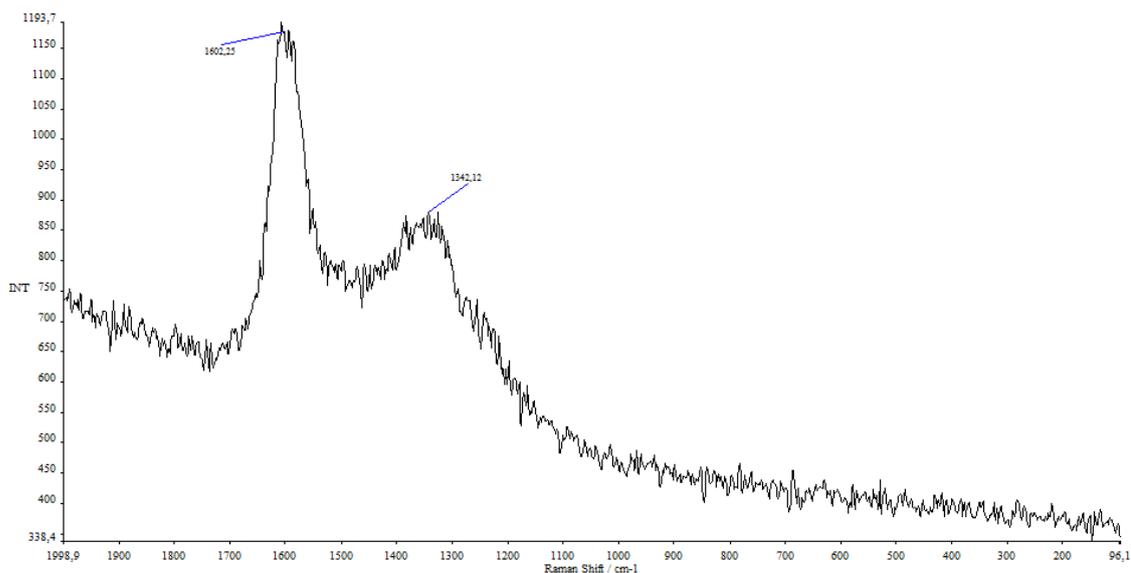


Figura 4.38: Raman *ct* Cu/V/O dopo reattività 1.

Lo spettro registrato è quello del coke, in questo caso quindi il catalizzatore post reazione risulta completamente ricoperto di coke.

4.3.4.2 XRD

Come nei casi precedenti il catalizzatore è stato ridotto in polvere per acquisire lo spettro, le polveri del catalizzatore come i pellet risultano di colore nero.

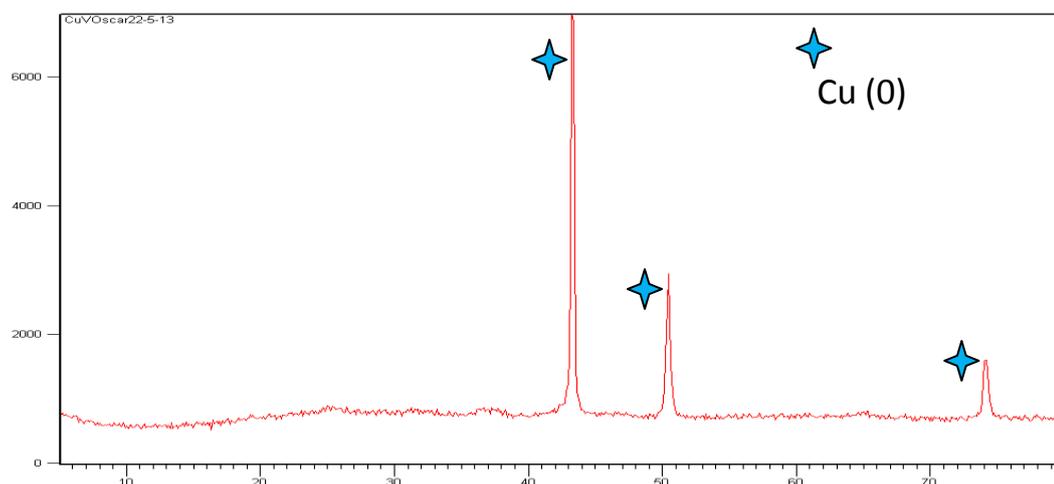


Figura 4.39: XRD *ct* Cu/V/O dopo reattività 1

Il diffratogramma registrato è semplice e chiaro, i riflessi sono facilmente attribuibili al rame metallico.

Al termine delle prove di reattività e caratterizzazione risulta chiaro che il catalizzatore dopo questa reattività risulta completamente ridotto almeno per quello che riguarda il

rame che si trova sotto forma di rame metallico. Il vanadio con le prove di caratterizzazione effettuate non è visibile, probabilmente è presente sotto una forma non cristallina che non è individuabile all'XRD, mentre dalle analisi Raman si vede solo il coke che ricopre la superficie dei catalizzatori. Vista la presenza di un'attività legata alla presenza di siti acidi e di siti basici (dedotta dalla presenza di etilene e prodotti di condensazione), più tipica di ossidi che di metalli, si può presumere che il vanadio sia segregato in forma di ossido.

4.3.5 Reattività 2: EtOH 5% O₂ 5% N₂90%

Nel caso del catalizzatore a base a rame, per le prove con ossigeno non è necessario cambiare il range di temperature, in quanto l'attività catalitica sebbene diversa non è molto superiore.

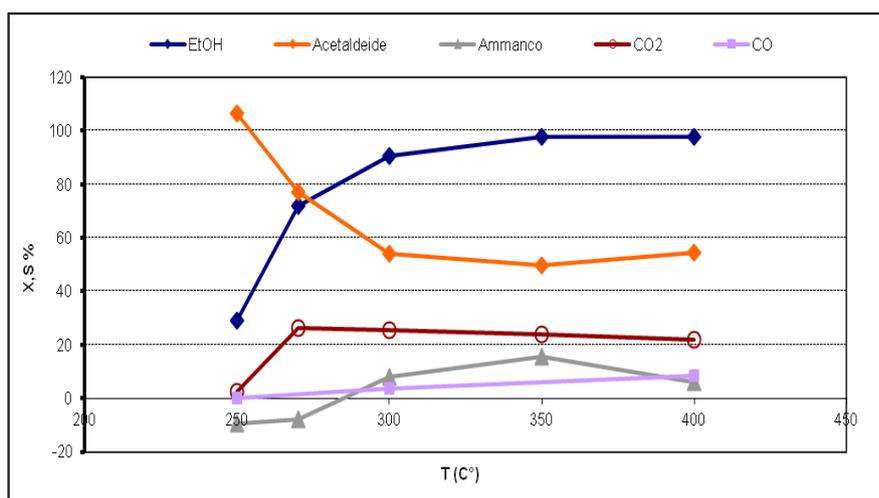


Figura 4.40: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti maggioritari

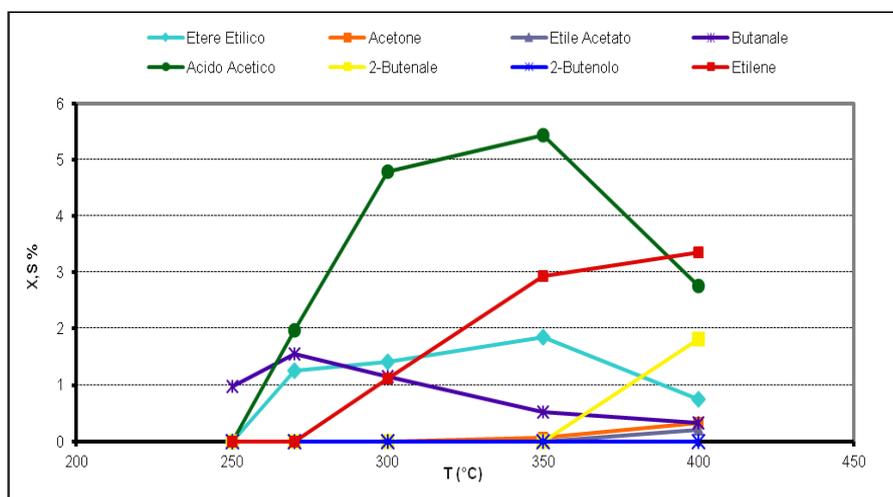


Figura 4.41: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti minoritari

La presenza di ossigeno aumenta leggermente la conversione di etanolo che raggiunge il 100% a valori superiori a 350°C.

L'acetaldeide ha una selettività molto elevata a bassa temperatura, aumentando la temperatura la selettività diminuisce in favore di CO_x e prodotti pesanti non identificati.

Come nel caso del catalizzatore precedente (FVO) è presente acido acetico, ma in quantità leggermente inferiore, infatti presenta una selettività massima attorno al 5%.

Il catalizzatore a fine reazione è di colore nero.

Si nota un calo di selettività in etilene e in prodotti di condensazione, spiegabile con una maggiore velocità delle reazioni di ossidazione rispetto alle reazioni di disidratazione e di condensazione.

In questo caso (come nel caso di FVO), l'attività catalitica è riconducibile in buona parte a reazioni di deidrogenazione ossidativa con formazione di acetaldeide, mentre le reazioni di ossidazione consecutiva hanno principalmente un effetto di ossidazione completa più che di produzione selettiva di acido acetico.

4.3.6 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 2

Anche in questo caso la spettroscopia IR non ha dato risultati utili a determinare la struttura del catalizzatore e i risultati non sono riportati.

4.3.6.1 Raman

Nonostante i pellet del catalizzatore scaricato risultino tutti di colore nero sono stati acquisiti 2 spettri differenti: uno è lo spettro del coke già visto nella reattività precedente che non viene riportato, l'altro presenta una fase differente ed è riportato e descritto qui di seguito.

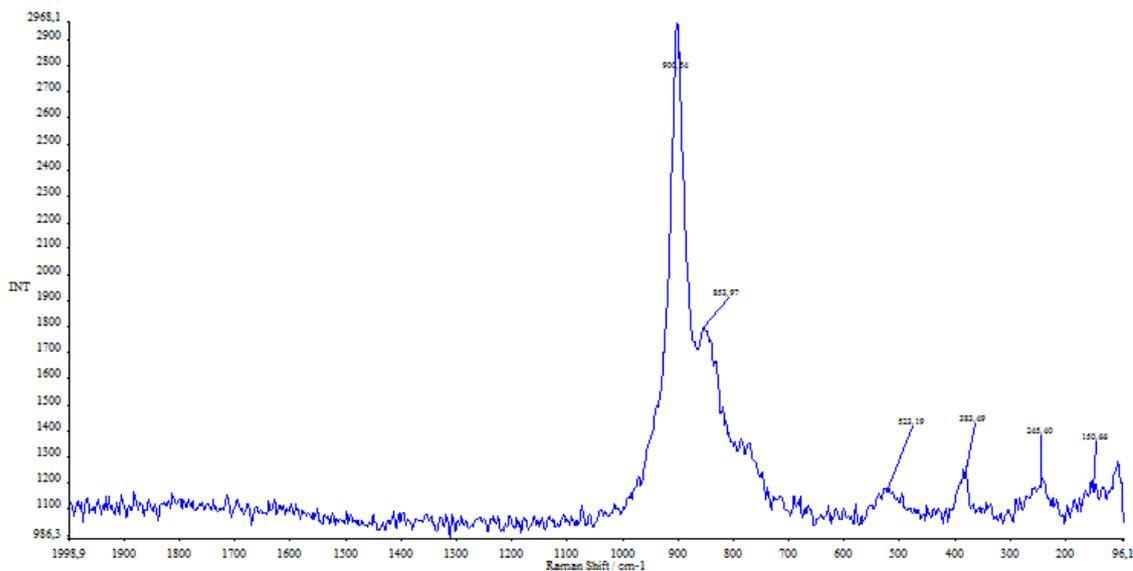


Figura 4.42: Raman ct Cu/V/O dopo reattività 2

Lo spettro è attribuibile all'ossido CuVO_3 [26] quindi sebbene il catalizzatore sia coperto di coke anche in presenza di ossigeno, questa fase mostra uno stato di ossidazione del catalizzatore intermedio tra quello fresco completamente ossidato e quello scaricato dal reattore dopo la prima reattività con il rame in forma metallica.

4.3.6.2 XRD

Il catalizzatore è stato ridotto in polvere per eseguire l'analisi e come i pellet la polvere risulta completamente nera.

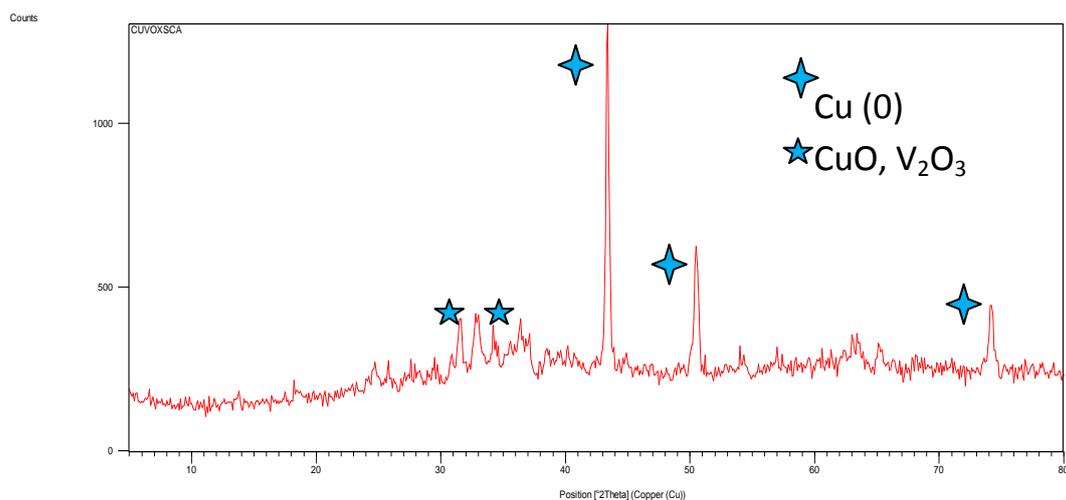


Figura 4.43: XRD ct Cu/V/O dopo reattività 2

In questo caso lo spettro XRD risulta più complesso rispetto a quello ottenuto dopo la reattività con solo etanolo. I tre riflessi più intensi sono come nel caso precedente

attribuibili al rame metallico, però in questo caso sono anche presenti riflessi meno intensi attribuibili a ossidi di rame e vanadio (CuO e V₂O₃) e all'ossido misto CuVO₃.

Le prove di reattività e caratterizzazione dimostrano che, nonostante non sia necessario un periodo di stabilizzazione del catalizzatore, questo è comunque ridotto a fine reazione. La presenza di ossigeno rallenta comunque la riduzione del catalizzatore. Sia nelle analisi Raman che XRD è stata rilevata la presenza di vari ossidi misti di rame e vanadio e di ossidi dei metalli segregati. Si può concludere che anche in presenza di ossigeno il catalizzatore si riduce e segregano fasi contenenti rame e vanadio; questa riduzione è più lenta e quindi non ha raggiunto il completamento nel tempo di reazione e si vedono prodotti a riduzione intermedia.

La presenza di ossigeno non elimina la formazione di coke sul catalizzatore, ma la rallenta in quanto le prove Raman hanno rilevato zone della superficie non ricoperte che hanno permesso l'acquisizione di spettri differenti.

4.3.7 Reattività 3: EtOH 5% O₂ 5% H₂O 20% N₂70%

Anche nelle prove con acqua e ossigeno per il catalizzatore Cu/V/O è stato mantenuto il range di temperature 250- 400 °C.

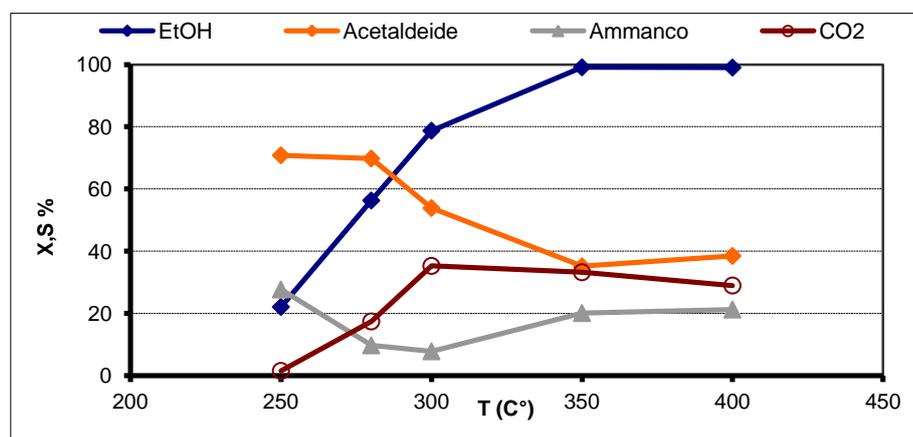


Figura 4.44: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti maggioritari

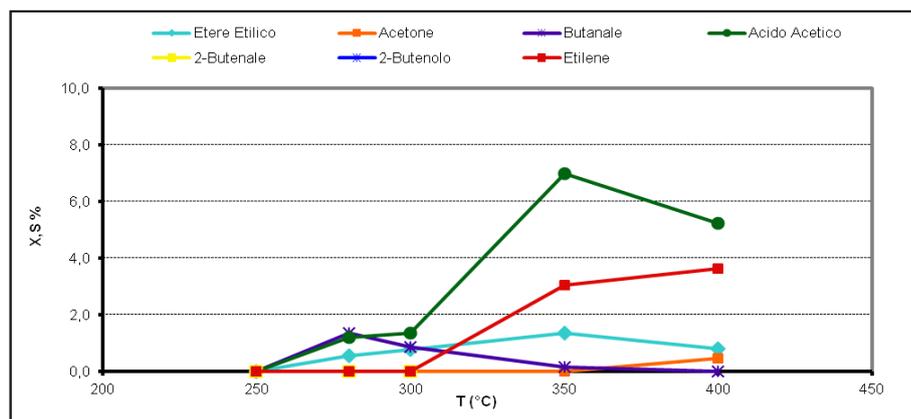


Figura 4.45: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti minoritari

La reattività è molto simile a quella in assenza di acqua, la conversione è simile così come è simile l'andamento della acetaldeide che presenta il massimo a basse temperature. Le principali differenze riguardano: la selettività a CO₂ che è maggiore, ma non si nota la presenza di CO, questo è probabilmente dovuto a una reazione di WGS tra acqua e CO. La presenza di prodotti minoritari di condensazione è decisamente minore in presenza di H₂O a favore di un leggero aumento di selettività in acido acetico, anche in questo caso, il fenomeno è spiegabile considerando l'adsorbimento di acqua sulla superficie che limita le reazioni bimolecolari, favorendo invece le monomolecolari.

Il catalizzatore a fine reazione è prevalentemente di colore nero.

4.3.8 Caratterizzazione Catalizzatore dopo Reattività 3

Come nei casi precedenti le prove di caratterizzazione IR non danno risultati utili all'analisi e non sono riportate.

4.3.8.1 Raman

Sono stati analizzati sia i pellet arancioni che quelli neri, sono stati ottenuti tre spettri differenti..

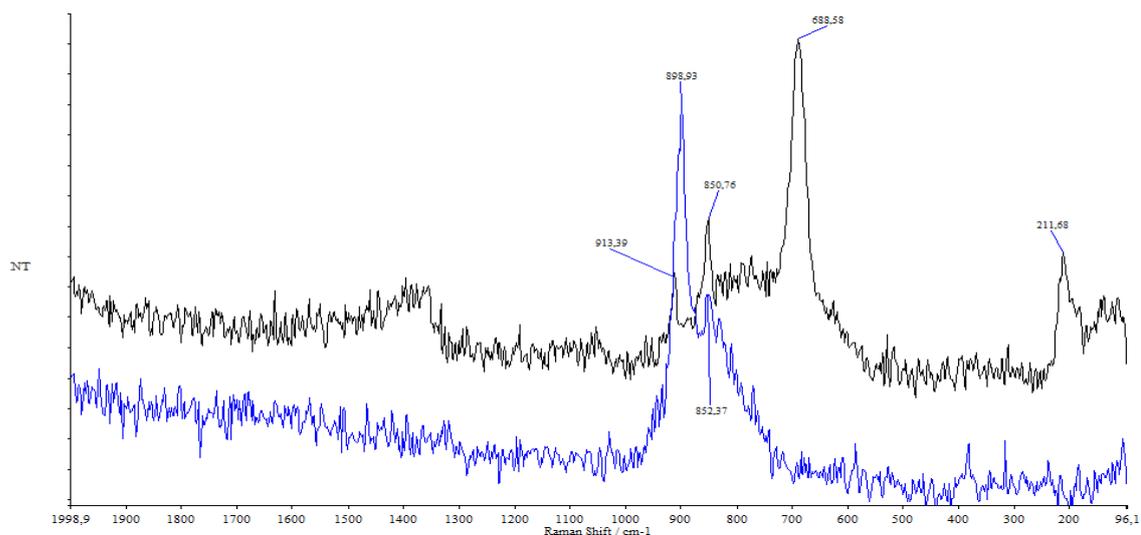


Figura 4.46: Raman ct Cu/V/O dopo reattività 3: pellet neri

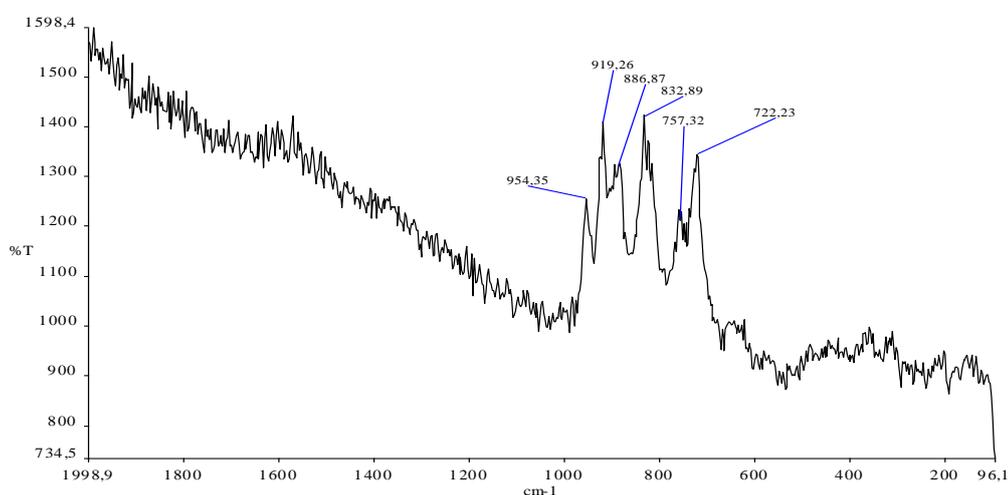


Figura 4.47: Raman ct Cu/V/O dopo reattività 3: pellet gialli

L'unico spettro a cui si può dare un'attribuzione sicura è lo spettro blu che è lo spettro della fase CuVO_3 [26], per quanto riguarda l'altro spettro riportato in figura 4.46, è riconducibile a ossidi di rame idrati. Lo spettro. In figura 4.47 non è di facile interpretazione a causa della scarsità di confronti in letteratura, si può comunque dire che non è relativo a fasi segregate, infatti non si notano bande attribuibili a ossidi di rame o vanadio. Si può dire che è probabilmente relativo ad una fase mista Cu – V non identificata, l'indizio principale a sostegno di questa ipotesi è la banda a 956 cm^{-1} , probabilmente dovuta ad uno shift rosso della banda di assorbimento del $\text{V}=\text{O}$ dovuto alla presenza del rame.

Non c'è evidenza di presenza di coke sulla superficie del catalizzatore.

4.3.8.2 XRD

Anche in questo caso il catalizzatore è stato macinato e sottoposto a analisi XRD.

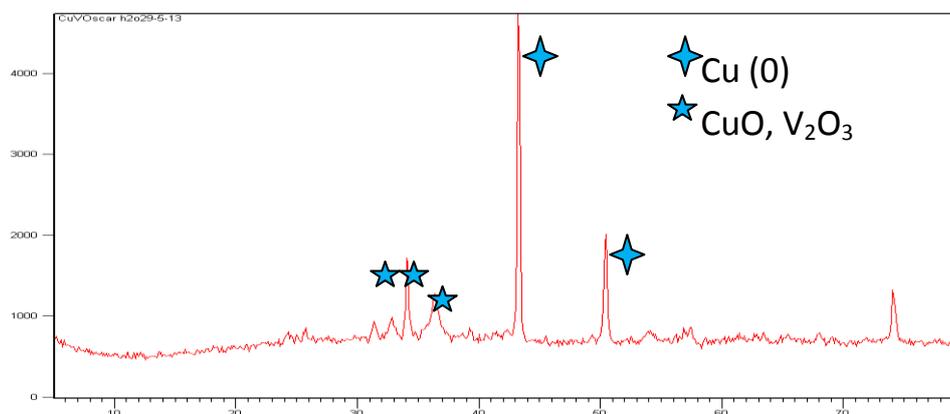


Figura 4.48: XRD cat Cu/V/O dopo reattività 3

Il diffrattogramma è molto simile a quello ottenuto nella reattività 2, l'unica differenza è che i riflessi che non sono riconducibili al rame metallico sono più intensi questo fa pensare a una maggiore presenza di fasi ossidate.

4.3.8.3 Conclusioni caratterizzazione dopo reattività 3

Il Catalizzatore di partenza è un ossido misto rame – vanadio, costituito maggiormente da $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ e $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Durante tutte le reattività il catalizzatore risulta ridotto, dopo la reattività 1 la sola fase riscontrata è rame metallico e non si riescono a individuare tracce di vanadio che probabilmente è presente in una forma non cristallina non visibili all'XRD. Nelle prove in cui è presente ossigeno si riescono a individuare grazie agli spettri Raman e XRD anche fasi in cui è presente ancora un ossido misto rame- vanadio parzialmente ridotto CuVO_3 che è probabilmente un punto di passaggio tra la fase iniziale ossidata e quella ridotta. Al contrario del catalizzatore contenente ferro, il CVO, durante la riduzione va incontro a segregazione dei metalli che lo formano, il catalizzatore a riduzione completa è formato da $\text{Cu}(0)$ e, probabilmente da V(III) in molte forme che però è difficile da individuare in particolare all'XRD probabilmente perché in forma amorfa.

Per quanto riguarda la formazione di coke questa avviene sempre nelle reattività in cui non è presente acqua, in particolare nella reattività con solo etanolo tutti gli spettri Raman acquisiti presentano solo le bande del coke. La presenza di acqua elimina il coke reagendo con esso a dare CO , CO_2 e H_2 ; come si può vedere dalla caratterizzazione del catalizzatore dopo reazione con etanolo e ossigeno, anche l'ossigeno contribuisce a

ridurre la formazione di coke, ma in misura nettamente inferiore rispetto al vapor d'acqua.

4.3.9 Reattività 4: EtOH 5% H₂O 20% N₂75%

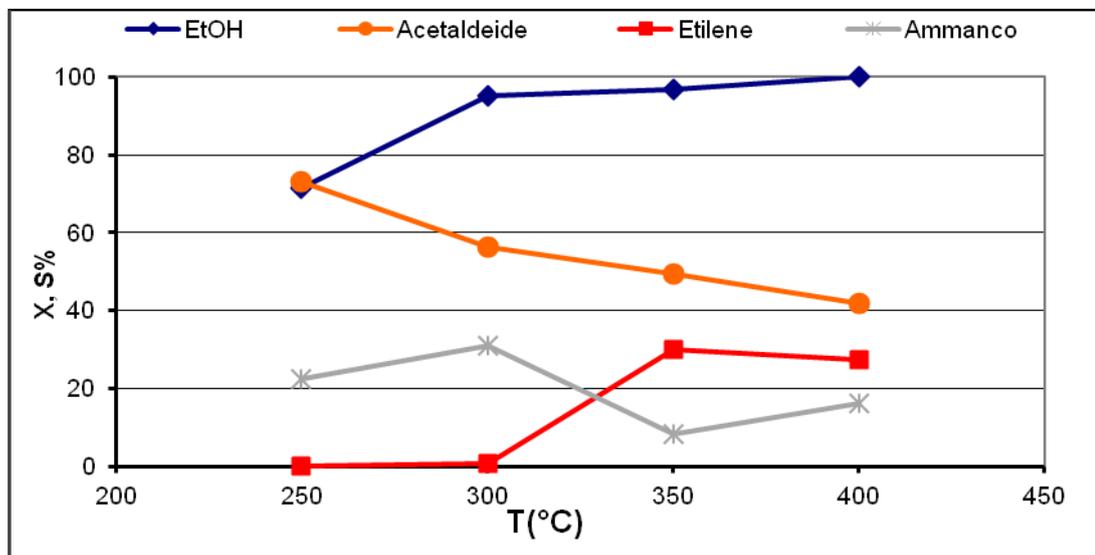


Figura 4.49: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti maggioritari

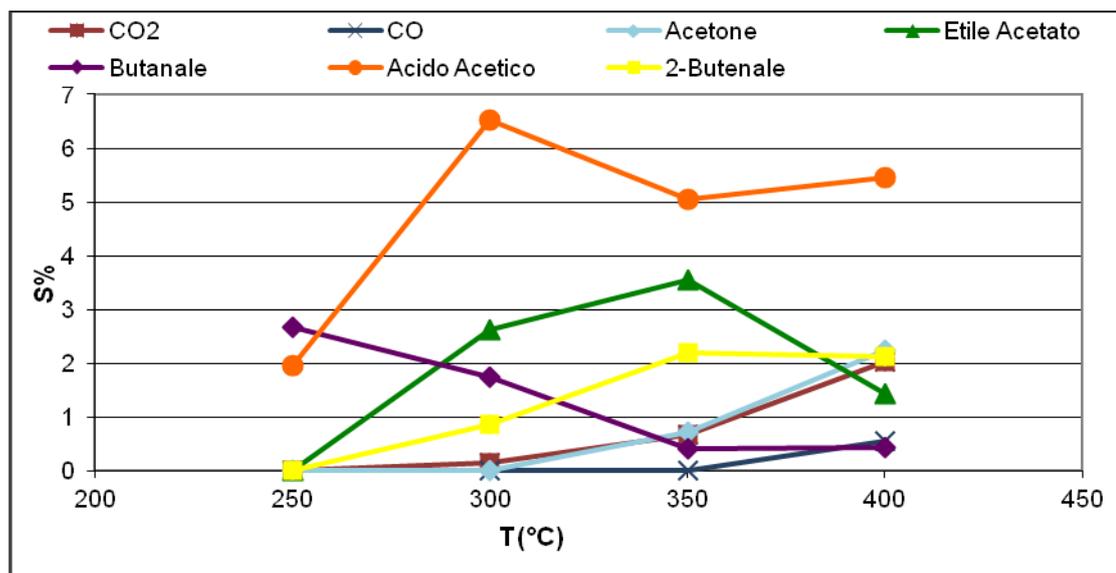


Figura 4.50: reattività ct Cu/V/O T variabile: prodotti maggioritari

La reattività è simile a quella in solo etanolo, ma ci sono alcune differenze.

A basse temperature si ha una selettività in etilene molto bassa, forse dovuta a una saturazione dei siti deidratanti da parte dell'acqua, fenomeno che viene probabilmente attenuato ad alta temperatura, in quanto l'alta temperatura favorisce il desorbimento.

Probabilmente questo fenomeno si riflette anche sulla conversione dell'etanolo, apparentemente più alta che in tutti i casi precedenti a bassa temperatura. Infatti parte

dell'etanolo può rimanere adsorbita sul catalizzatore falsando così il dato di conversione e aumentando il dato di mancanza al bilancio al carbonio (Ammanco).

Si nota anche una selettività in acido acetico maggiore rispetto alla prova in solo etanolo e questo è spiegabile come nel caso dell'altro catalizzatore e come mostrato nello schema di reazione attraverso un idratazione dell'acetaldeide e successiva deidrogenazione. La selettività ottenuta (6%) è anche decisamente superiore a quella ottenuta nelle stesse condizioni con FVO, questo mostra come il rame possieda nella sua forma ridotta capacità deidrogenanti decisamente superiori.

4.3.10 Caratterizzazione Cat dopo Reattività 3

Le prove di caratterizzazione eseguite in questo caso sono state IR e Raman XRD, come negli altri casi le prove IR non danno risultati utili all'analisi delle proprietà del catalizzatore scaricato.

Gli spettri Raman ottenuti sono del tutto simili a quelli ottenuti nelle reattività precedenti e si evidenzia la presenza di CuVO_3 come ossido misto ridotto. Dagli spettri si può vedere come non sia presente coke sulla superficie.

Le prove XRD mostrano il diffrattogramma, come nei casi precedenti, del rame metallico e solo poche tracce di ossidi come CuO e V_2O_3 .

4.3.11 Conclusioni Cat Cu/V/O

Lo schema di reazione ottenibile dalle prove di reattività effettuate su questo catalizzatore è lo stesso ottenute per le prove con il precedente, ci sono alcune differenze nella quantità in cui vengono ottenuti i vari prodotti, ma queste differenze sono discusse nel prossimo paragrafo di confronto.

4.4 Confronto Fe/V/O Cu/V/O

I catalizzatori analizzati sono per certi versi simili per altri molto diversi. Entrambi i catalizzatori hanno bisogno di un periodo di attivazione nella reattività con solo etanolo (ambiente riducente) e in entrambi i casi durante questo periodo l'attività del catalizzatore passa da principalmente ossidativa a deidrogenativa, con entrambi i catalizzatori che diminuiscono la loro capacità di convertire l'etanolo, perdono selettività in acetaldeide e ne guadagnano in etilene, indice che entrambi i catalizzatori in forma ridotta dispongono di siti acidi, anche se in misura diversa. Una volta stabilizzati i

catalizzatori però danno una reattività diversa, il catalizzatore Fe/V/O da una selettività in etilene elevata e che ad alte temperature supera quella in acetaldeide che tende a 0, mentre il catalizzatore Cu/V/O da una selettività in acetaldeide superiore e che rimane tale e una selettività in etilene a ogni temperatura minore rispetto all'altro catalizzatore, Cu/V/O produce anche una quantità di prodotti di condensazione maggiori; questo è spiegabile con le proprietà acido/base: proprietà acide che favoriscono la deidratazione e portano a etilene, proprietà basiche favoriscono invece la deidrogenazione e la condensazione, quindi portano a prodotti come aldeidi e alcoli C4 o a d acetato di etile.. In particolare, dai prodotti derivanti dai test di reattività, si può notare come FVO abbia caratteristiche acide nettamente superiori a CVO; in entrambi i catalizzatori si notano scarse caratteristiche basiche, infatti la selettività in prodotti di condensazione è sempre piuttosto bassa.

Quando alla miscela di reazione viene aggiunto ossigeno Fe/V/O aumenta nettamente la sua attività, tanto che per ottenere conversione inferiore al 100% si è dovuti scendere sotto i 250°C, mentre il catalizzatore a base di rame mantiene un'attività simile a quella in assenza di ossigeno con solo un lieve aumento in conversione . Per quanto riguarda la miscela dei prodotti, in entrambi i casi, diminuisce drasticamente la quantità di etilene prodotta e aumenta la selettività in acetaldeide, il prodotto minoritario principale è in entrambi i casi l'acido acetico che comunque non supera mai una selettività del 10%.

Entrambi i catalizzatori subiscono una riduzione e un cambiamento strutturale dopo tutte le reattività in questo la differenza principale è che nel catalizzatore Fe/V/O la struttura ridotta è sempre un ossido misto con struttura a spinello dove i metalli hanno uno stato di ossidazione inferiore a quello del catalizzatore di partenza, mentre nel caso di Cu/V/O durante la riduzione i 2 ossidi tendono a segregarsi e la struttura finale è formata da rame metallico con ossidi di vanadio in forma prevalentemente amorfa-

Entrambi i catalizzatori hanno la tendenza a formare uno strato di coke sulla superficie un'alimentazione di ossigeno equimolare non è sufficiente a impedire questa formazione, l'alimentazione di H₂O in entrambi i casi si è rivelata utile a impedire la copertura.

4.5 Confronto ossidi misti e semplici

Come accennato precedentemente oltre ai 2 ossidi misti sono stati provati anche gli ossidi semplici di Fe, Cu e V, la loro reattività è stata studiata prevalentemente per confronto. Di seguito sono riportati alcuni risultati dei tre catalizzatori solo per la reattività con solo etanolo e solo in relazione a similitudini e differenze rispetto agli ossidi misti.

I risultati della reattività dell'ossido di non sono riportati in quanto largamente influenzati dal tempo, infatti il catalizzatore cambia reattività tra un prova e l'altra probabilmente per motivi di facile attivazione/disattivazione e adsorbimento superficiale di prodotti poi rilasciati nei tempi morti tra una reattività e l'altra; la sua reattività comunque non è paragonabile a quella degli ossidi misti.

4.5.1 Fe_3O_4

Come catalizzatore è stata usata magnetite commerciale, il catalizzatore quindi viene messo nel reattore in una fase già parzialmente ridotta, nella forma appunto dello spinello che è una struttura analoga a quella finale del catalizzatore Fe/V/O.

Il catalizzatore commerciale è però un catalizzatore formato da nano particelle di magnetite di 50nm, questo potrebbe cambiare non poco la reattività.

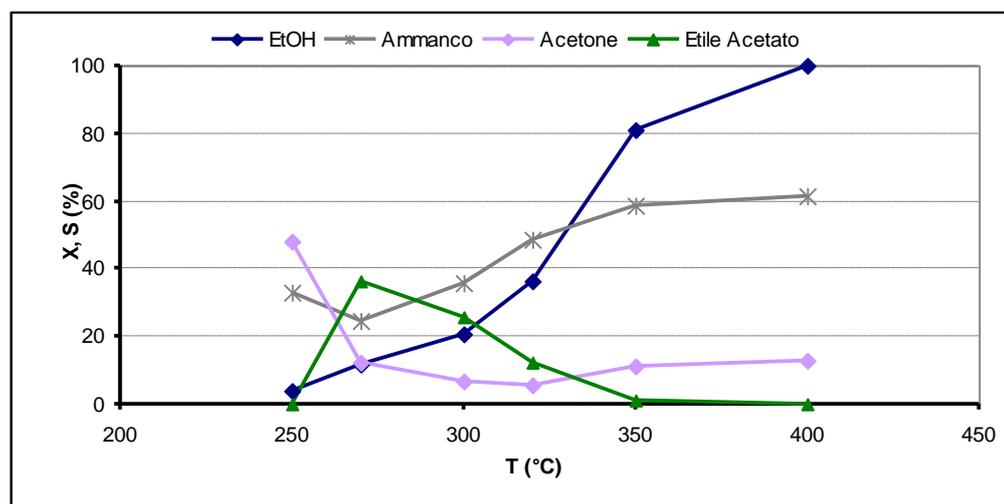


Figura 4.49: Reattività ct Fe/O T variabile: prodotti maggioritari.

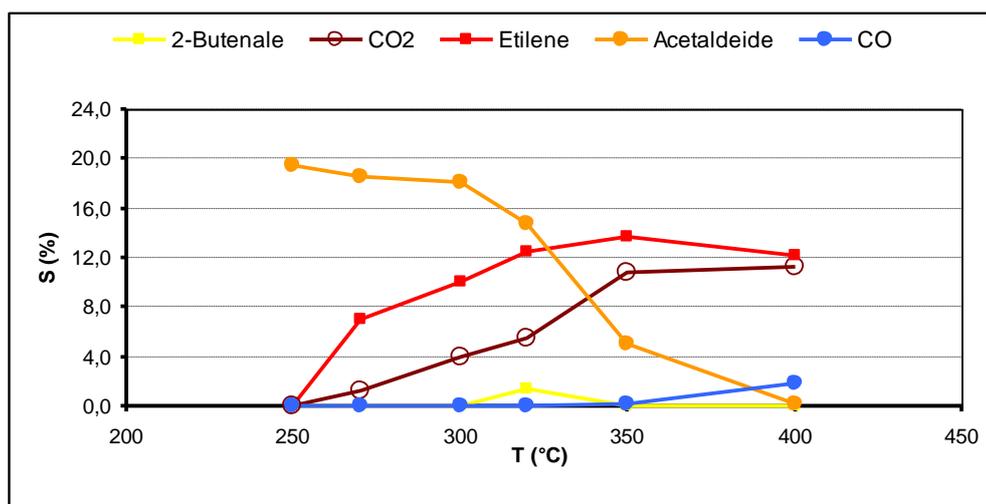


Figura 4.50: Reattività ct Fe/O T variabile: prodotti maggioritari.

Come si può vedere già i prodotti maggioritari sono completamente diversi da quelli degli ossidi misti, si nota una conversione che cresce con la temperatura e l'acetaldeide che diminuisce e l'etilene che sale, questo accade anche negli ossidi misti, ma i numeri sono completamente differenti.

La conversione a parità di temperatura è minore di quella di entrambi gli ossidi misti.

A basse temperature il catalizzatore produce grandi quantità di Acetone che diminuisce velocemente a temperature superiori.

La magnetite dà una selettività in etil acetato con un massimo del 38% a 280°C dove la conversione è ancora bassa.

La mancanza al bilancio al carbonio è decisamente elevata a tutte le temperature, questo è dovuto a prodotti difficilmente identificabili sistema d'analisi che è stato basato sulla reattività degli ossidi misti.

4.5.2 V₂O₅

Come catalizzatore è stato usato un ossido di vanadio commerciale con area superficiale pari a 4m²/g.

Il catalizzatore è in uno stato completamente ossidato, ma le prove di reattività hanno mostrato che al contrario degli ossidi misti per questo catalizzatore non è necessario un periodo di stabilizzazione.

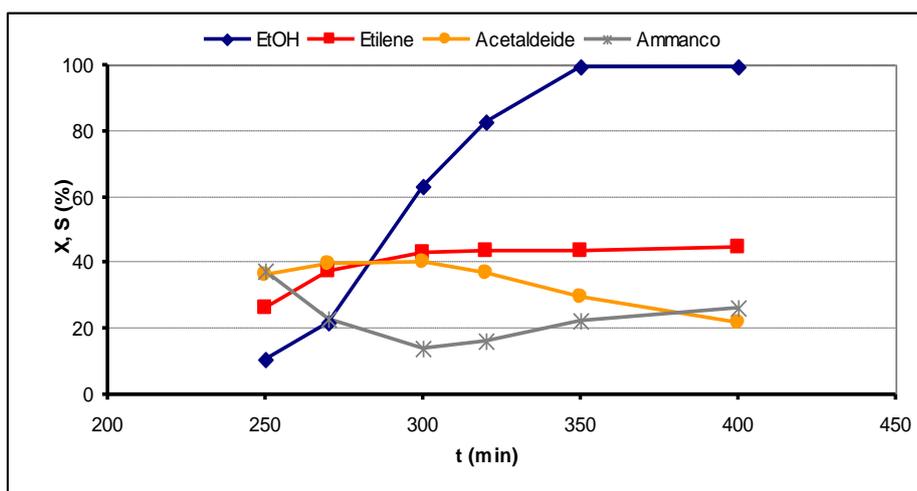


Figura 4.51: Reattività ct V/O T variabile: prodotti maggioritari

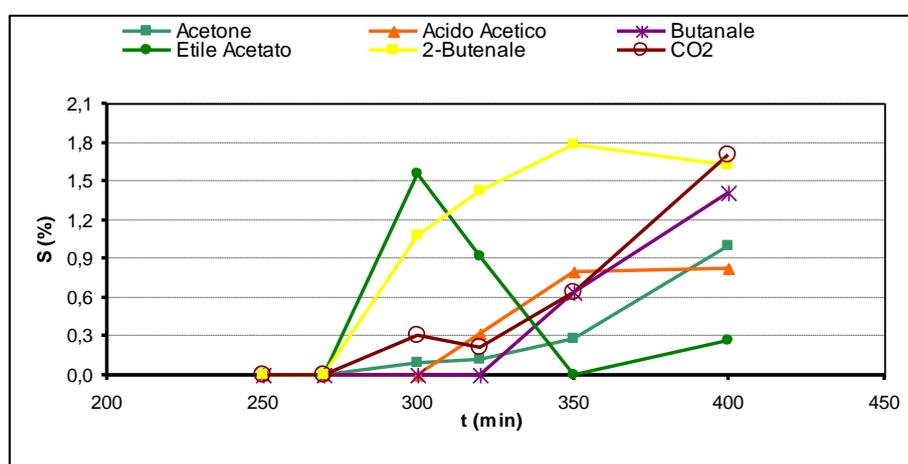


Figura 4.52: Reattività ct V/O T variabile: prodotti minoritari

Il catalizzatore presenta una reattività simile all'ossido misto Fe/V/O.

Per quanto riguarda i prodotti maggioritari sia gli andamenti che i valori delle selettività sono molto simili.

Per quel che riguarda i prodotti secondari gli andamenti sono differenti, per prima cosa le selettività nei prodotti di condensazione sono molto basse, e anche la selettività in etil acetato è decisamente minore.

Vista la somiglianza di reattività con Fe/V/O sono state anche effettuate prove in presenza di ossigeno, anche in questo caso si nota una reattività simile, infatti il prodotto minoritario principale è l'acido acetico. La principale differenza nelle prove con ossigeno stanno nel fatto che l'ossido di vanadio tende a formare una quantità maggiore di CO_x .

Concludendo la reattività dell'ossido di vanadio e dell'ossido misto ferro e vanadio sono simili, ma ci sono alcune differenze che attribuiscono al ferro un ruolo rilevante nella reattività.

5 Conclusioni

Lo studio effettuato è interessante perché ha permesso di studiare il comportamento dei catalizzatori in varie condizioni di reazioni nei confronti di una molecola potenzialmente interessante per una chimica che si basi su materiali rinnovabili.

L'intento iniziale, di indagare la possibilità di produrre e consumare acetaldeide per la sintesi di molecole di interesse per l'industria chimica, ha condotto a concludere che i catalizzatori indagati siano inadatti a questo tipo di reazione, infatti, a seguito dei test di reattività, si nota come nella maggior parte dei casi, si abbiano acetaldeide e etanolo come prodotti principali, mentre le reazioni consecutive che potenzialmente dovrebbero consumare l'acetaldeide, non sono di importanza rilevante. Perciò si può confermare ciò che è riportato in letteratura [3, 8, 9, 10], cioè che questi catalizzatori, FVO in primo luogo, siano principalmente catalizzatori di deidrogenazione dove le funzionalità secondarie come acidità o basicità non hanno grande peso.

Si nota inoltre, che in condizioni ossidanti, permane questa attività deidrogenativa, mentre, reazioni di ossidazione consecutive che potrebbero portare a d acido acetico, non sono selettive, anzi, è molto più facile che queste reazioni vadano a completamento portando a CO e CO₂, infatti selettività ottenuta in queste due molecole è nettamente più alta che quella ottenuta in acido acetico.

Nonostante ciò, lo studio condotto, è stato molto utile per comprendere a fondo il comportamento di questi due catalizzatori. In particolare si nota come entrambi siano facilmente riducibili, infatti, al termine di tutte le reattività che sono state condotte, si nota una trasformazione rispetto alla struttura iniziale verso una forma più ridotta.

In particolare, si nota che FVO porta a formare una struttura Fe – V spinello stabile, mentre CVO va incontro ad una riduzione molto più drastica e, si può dire, incontrollata, appare infatti dai dati di caratterizzazione che, al termine delle reazioni, CVO presenta la formazione di un gran numero di fasi ridotte, spesso difficilmente identificabili, tra cui spiccano la presenza di rame metallico e dell'ossido misto CuVO₃.

Si può quindi affermare che le reattività indagate non siano propriamente relative agli ossidi di partenza, ma relative alle fasi spinello per quanto riguarda FVO e alle varie fasi ridotte per quanto riguarda CVO.

Questo spiega anche la grande differenza di acidità dei due catalizzatori, dalle prove di stabilizzazione del catalizzatore ci si accorge subito come CVO sia meno acido rispetto a FVO, ma il primo, andando incontro a formazione di Cu metallico perde molto in fretta

qualsiasi eventuale capacità acida, mentre nel secondo, queste capacità sono conservate molto probabilmente dalla presenza di cationi di ferro trivalente.

Infine si può concludere che l'attività principale, come si può vedere dalla prova di confronto condotta con V_2O_5 , è esplicata principalmente dalle capacità deidrogenative/ossidative e di acidità del vanadio, infatti il prodotto maggioritario è l'acetaldeide (e l'etilene in assenza di ossigeno), questo discorso vale principalmente con FVO, mentre, per quanto riguarda CVO, non si può dire altrettanto a causa della forte separazione delle fasi, non è quindi del tutto comprensibile se l'attività deidrogenante sia dovuta principalmente al vanadio o anche al rame o il contributo sia sinergico.

Bibliografia:

- [1] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology "Ethanol"
- [2] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry ethanol
- [3] Oxidation of ethanol to acetaldehyde over Na-promo...ide catalysts
- [4] Bing-Shiun et al., Partial Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde over LaMnO₃ - Based Perovskites: A Kinetic Study: Department of Chemical Engineering and Materials Science, Yuan Ze University, Chungli, Taoyuan 2003, Taiwan
- [5] Vladimir I. Sobolev et al., Low temperature gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO₂: Applied Catalysis A: General 433–434 (2012) 88–95
- [7] Giuseppe carotenuto, Innovative processes for the production of acetaldehyde, ethyl acetate and pure hydrogen by Ethanol :tesi PHD NAPLES, NOVEMBER 2011
- [8] Mariano Massa et al., Oxydation of methanol to formadehide on cation vacant Fe-V-Mo Oxide: Applied Catalysis A: General 408 (2011) 63–72
- [9] Mariano Massa et al., Cation Vacant Fe-V Spinel for the Oxidation of Methanol to Formaldehide: Top Catal (2011) 54:685–697
- [10] Wachs ,Applied Catalysis A 391 - 2011 - 36-42
- [11] Priscila C. Zonetti, Johnatan Celnik et al., Chemicals from ethanol – The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis:
- [12] Kanichiro Inui, Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst:
- [13] André G. Sato et al., Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts:
- [14] C.D. Morton et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 (2010) 209-214
- [15] C.D. Morton et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 (2010) 209-214
- [16] M. Nohair et al., Vibrational Spectroscopy 9 (1995) 181 – 190
- [17] H.Tian, I.E. Wachs: J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 23491-23499
- [18] Klissurski D., Radev D., Iordanova R., Milanova M., Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences, vol. 56, 6-27
- [19] A. Surca Vuk et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology 23, 165 – 181, 2002
- [20] A. Surca Vuk et al., Monatshefte fur Chemie 133, 889 – 908 (2002)
- [21] V. Nivoix et al., Solid State Ionics 111 (1998) 17 – 25

- [22] Kamalakanda Routary et al., ACS Catalysis 2011, 1, 54 – 66
- [23] Can Li et al. Catalysis Today 33 (1997) 353 – 360
- [24] Bas M. Vogelaar et al. Fuel 86 (2007) 1122–1129
- [25] R.A. Nyquist, R.O. Kaelgel / Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press INC, 1971
- [26] Volkov et al. / Russian Journal of Inorganic Chemistry Vol.52 No.3 2007
- [27] Owen et al. / Journal of Molecular Catalysis 79 (1993) 265 – 284
- [28] Briand et al. / Catalysis Today 78 (2003) 257 – 2268
- [29] Machida et al. / Chemistry of Materials 2012 24 557 – 561
- [30] Gurulakshimi et al. / Applied Catalysis A 449 2012 31 – 46
- [31] Debicchi et al. / Journal of Physical Chemistry C 2012, 116, 10232 – 10237
- [32] Davis S.E., Zope B.N., Davis. R.J., Green Chem. 2012, 14, 143 – 147