

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio delle caratteristiche di catalizzatori per
la sintesi diretta di acido acrilico da glicerolo**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Puzzo

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORI

Dott.ssa Claudia Bandinelli

Dott. Alessandro Chierigato

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

1. INTRODUZIONE

1.1.	Le biomasse e la produzione di biodiesel:.....	1
1.2.	Il glicerolo e le sue applicazioni:.....	3
1.3.	L'acroleina e i suoi derivati:.....	10

2. STATO DELL'ARTE

2.1.	I processi industriali:	13
2.2.	Sintesi di acroleina da glicerolo in fase liquida:.....	14
2.3.	Sintesi di acroleina da glicerolo in fase gas:	14
2.4.	Il meccanismo della doppia disidratazione:	18
2.5.	Sintesi di acido acrilico a partire dall'acroleina:	22
2.6.	Il meccanismo dell'ossidazione:	23
2.7.	Il processo di sintesi one pot:	24

3. SCOPO DELLA TESI

3.1.	Lo scopo:	29
3.2.	I bronzi di Tungsteno:	30
3.3.	Gli alluminofosfati (AIPO):.....	31

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1.	Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori:.....	34
4.2.	L'impianto:.....	37
4.3.	Condizioni operative:	39
4.4.	Elaborazione dati:.....	40

5. RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1.	Caratterizzazione dei sistemi a base di W/O e W/V/O con struttura HTB:	42
5.2.	Caratterizzazione dei sistemi AlPO-5:	46
5.3.	Studio del catalizzatore AC-014:	49
5.4.	Studio dell'influenza della presenza di ioni H ⁺ nei catalizzatori a base di W/V/O con struttura HTB:	55
5.5.	Studio dell'influenza della coordinazione del V:	61
5.6.	Studi paralleli:	69

6. CONCLUSIONI.....74

7 BIBLIOGRAFIA.....76

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1. Le biomasse e la produzione di biodiesel:

Il continuo sfruttamento delle risorse petrolifere con il loro conseguente esaurimento, i cambiamenti climatici derivanti dalle emissioni di gas serra nell'atmosfera e altri fattori socio-economici, come l'incremento demografico mondiale e la continua crescita dei Paesi in via sviluppo come Cina e India, hanno portato gli Stati, le aziende, le comunità scientifiche, a sviluppare nuovi processi per la produzione energia, chemicals e materiali basati sulle fonti alternative, prime fra tutte quelle di tipo rinnovabile.

Tra le fonti rinnovabili di principale interesse, sono presenti le biomasse, cioè tutte quelle materie prime che possono essere ricostituite in tempi relativamente brevi, come per esempio piante, alberi, alghe, ma anche scarti delle lavorazioni industriali e i rifiuti solidi urbani.

Tra i differenti utilizzi, notevole importanza ricopre la possibilità di ottenere biocombustibili, i quali possono essere delle valide alternative ai fuels tradizionali derivanti da fonti fossili. Tra i principali biocombustibili spiccano il bioetanolo, possibile sostituto delle benzine, ottenuto dalla fermentazione di zuccheri semplici estratti da piante, alberi e altro materiale vegetale, e il biodiesel ottenuto dalla transesterificazione degli oli estratti da piante, semi, alghe, con un alto contenuto in oli.

Il biodiesel, a differenza del bioetanolo, può sostituire al 100% il diesel tradizionale e rispetto al quale possiede migliori proprietà quali, per esempio, l'elevata attitudine a poter essere biodegradato, l'alto punto di infiammabilità, l'alto numero di cetano, l'assenza di sistemi solforati e aromatici ed altri ancora. Il primo step nella produzione di biodiesel è l'estrazione dell'olio dalle biomasse, principalmente da colza, soja, alcune brassicacee, ma anche alghe mediante differenti tecniche. Dopo la preparazione dell'olio si procede alla sua trasformazione, mediante il processo di transesterificazione in fase liquida indicato in *Fig. 1.1*. La reazione viene catalizzata da acidi, basi o enzimi, dove i trigliceridi costituenti

1. Introduzione

l'olio vengono trasformati negli esteri metilici degli acidi grassi (F.A.M.E.), ottenendo come sottoprodotto glicerolo. Infine sul biodiesel grezzo vengono compiuti i processi di affinazione che permettono di ottenere il biodiesel denominato BD100.

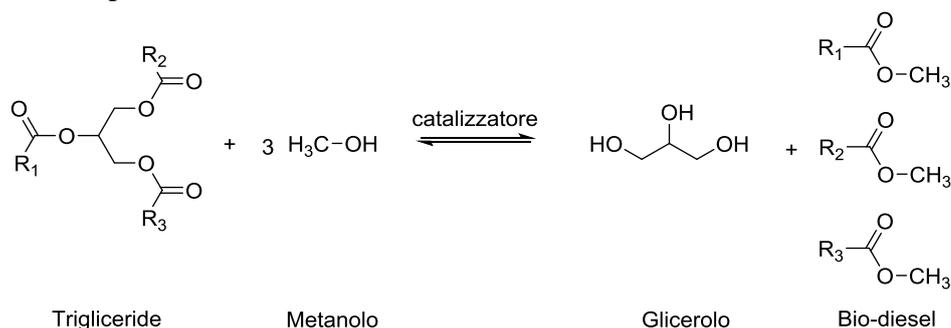
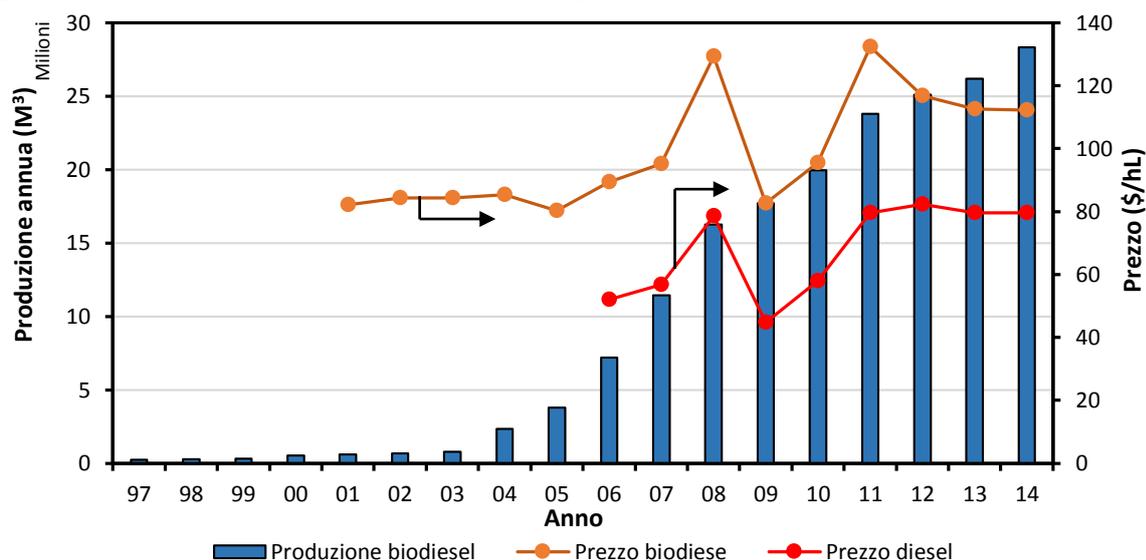


Fig. 1.1 Reazione di transesterificazione per l'ottenimento del biodiesel

Dal Graf. 1.1, si osserva come negli ultimi dieci anni si è avuto un notevole incremento nella produzione di biodiesel; ciò grazie allo sviluppo del processo produttivo sia nell'ambito delle materie prime che nel processo industriale. Il miglioramento delle materie prime riguarda l'utilizzo di biomasse di seconda generazione, come piante o alghe ad alto contenuto di oli non destinate all'alimentazione o coltivate su terreni non destinati a tale scopo. Il miglioramento del processo industriale ha riguardato, oltre ad una ottimizzazione impiantistica, anche una ottimizzazione dei catalizzatori utilizzati, permettendo così l'abbattimento dei costi di produzione.



Graf. 1.1 Andamenti della produzione mondiale del biodiesel, del prezzo del biodiesel e del diesel derivante dal petrolio. Fonte OECD e IndexMundi.

L'Europa occidentale è stata tra le prime zone economiche mondiali a produrre biodiesel, producendo fino al 80% della produzione mondiale nel 2003; ciò grazie anche alla direttiva europea 2009/28/CE con la quale è stata imposta la percentuale minima del 50%, da raggiungere entro dicembre 2017, di biocarburanti presenti nel mercato del diesel.

Seppur il processo produttivo sia stato notevolmente migliorato, il principale problema del biodiesel continua ad essere il costo di produzione e, conseguentemente, il suo prezzo sul mercato, nettamente superiore a quello del diesel da fonti fossili (*Graf. 1.1*). Per rendere l'intero processo più competitivo è necessario valorizzare tutti i sottoprodotti ottenuti; poiché il glicerolo è il sottoprodotto ottenuto in maggiore quantità, per tonnellata di biodiesel prodotto si ottengono 100 Kg di glicerolo¹, i principali studi si sono incentrati su di esso.

1.2. Il glicerolo e le sue applicazioni:

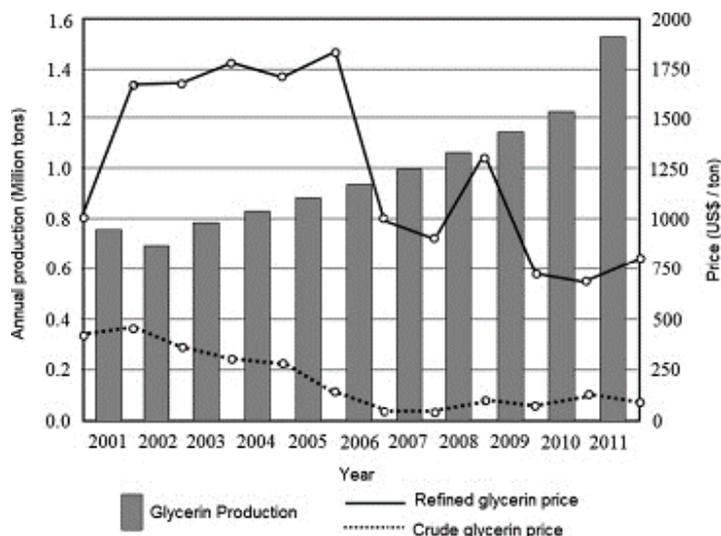
Il glicerolo è un triolo che, a temperatura ambiente, si presenta di liquido incolore e inodore, molto viscoso, con una densità relativamente elevata ed un alto punto di ebollizione, dovuto dall'instaurazione di legami idrogeno inter-catena.

E' solubile in tutti i rapporti con l'acqua con la quale non forma azeotropi e presenta un'ottima miscibilità con alcoli a catena corta, sistemi contenenti eteroatomi come ammine, fenoli, ma anche composti eterociclici, mentre è insolubile in paraffine e olefine, alcoli a catena lunga e solventi alogenati².

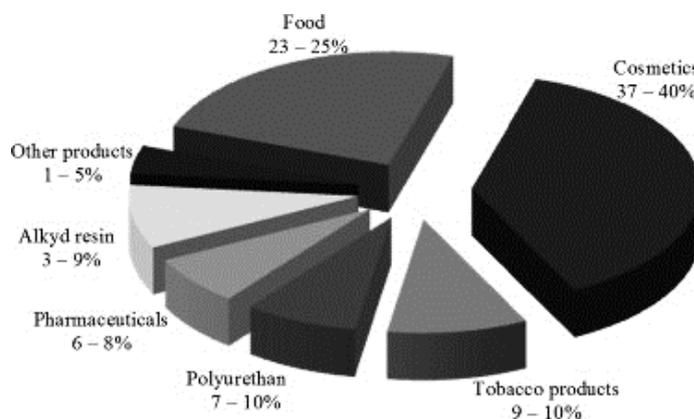
Il glicerolo viene prodotto principalmente mediante il processo di transesterificazione visto precedentemente, dal quale si ottiene con una purezza compresa tra il 60% e il 80%, poiché sono presenti sali, alcol non reagito, acqua, acidi grassi e altre specie. Tale composizione rende necessario compiere su di esso dei processi purificativi, che prevedono una distillazione sottovuoto e ulteriori passaggi di affinaggio.

Fino al 2004, sia la produzione che il prezzo del glicerolo hanno avuto andamenti abbastanza costanti, attestandosi rispettivamente su 800.000 ton/y e 1700 USD/ton; successivamente però il mercato ha subito dei notevoli cambiamenti derivanti da differenti fattori, primo fra tutti l'incremento della produzione di biodiesel. Tale incremento ha portato al crollo del suo prezzo (*Graf. 1.2*) e alla saturazione del mercato del glicerolo, basato sullo sfruttamento delle sue proprietà fisiche (*Graf. 1.3*). Negli ultimi anni però si è avuto una inversione di tendenza grazie allo sviluppo di processi che lo vedono come materia prima per l'ottenimento di molecole ad elevato valore aggiunto². La presenza di tre gruppi ossidrilici rende il glicerolo una molecola molto versatile sulla quale possono essere effettuati differenti processi di trasformazione; considerandola così una dei bio-based building block³.

1. Introduzione



Graf. 1.2 Andamento della produzione del glicerolo e del prezzo del glicerolo grezzo e raffinato².



Graf. 1.3 Mercati del glicerolo²

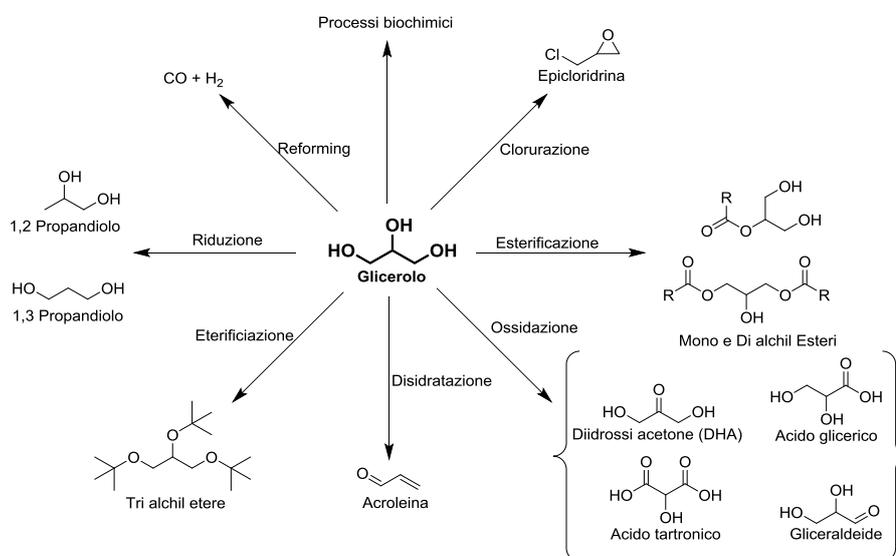


Fig. 1.2 Principali molecole di interesse economico ottenibili dal glicerolo

Poiché, come mostrato in Fig. 1.2, è possibile compiere differenti trasformazioni sul glicerolo, di seguito vengono elencate alcuni dei principali processi di interesse.

- Prodotti di riduzione:

I principali prodotti di riduzione sono il 1,2 e 1,3 propandiolo (1,2 PDO e 1,3 PDO) (Fig. 1.3); il primo trova impiego come agente refrigerante, disinfettante e nell'industria farmaceutica, mentre il secondo trova il suo principale impiego come monomero e come sostituto "green" del glicole etilenico.

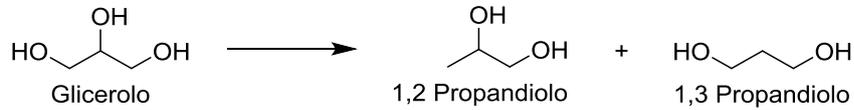


Fig. 1.3 Principali prodotti di riduzione del glicerolo

Entrambi i dioli possono essere ottenuti dal glicerolo o per via catalitica classica o mediante processi fermentativi; quest'ultimo metodo permette di ottenere ottime selettività in uno dei due mediante l'utilizzo diversi ceppi batterici⁴. I processi che sfruttano catalizzatori, sia omogenei che eterogenei, prevedono reazioni di idrogenolisi con H₂, esse però presentano una bassa selettività nei due isomeri. Tra i catalizzatori che presentano le migliori selettività si hanno i sistemi a base di nanoparticelle di Ir/SiO₂ drogate con ReO_x⁵, con in quali è possibile ottenere selettività del 50% in 1,3 PDO.

- Prodotti di ossidazione:

I processi ossidativi del glicerolo sono tra i più importanti poiché, variando il grado di ossidazione è possibile ottenere un elevato numero di molecole, alcune delle quali di notevole rilevanza economica.

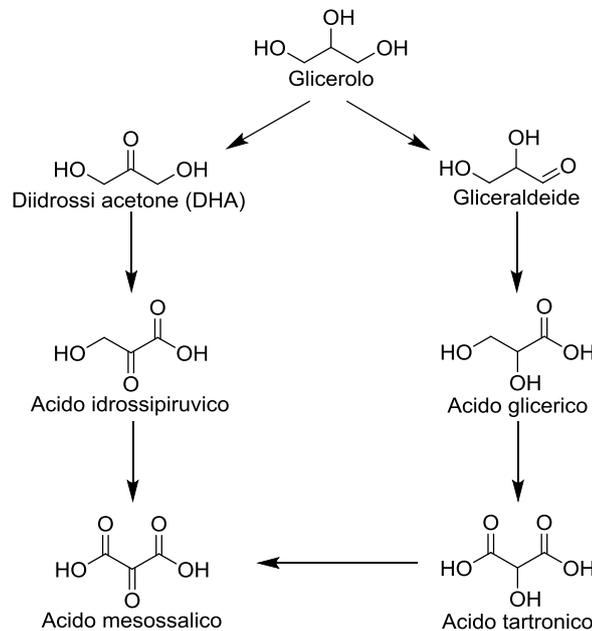


Fig. 1.4 Molecole di maggiore interesse ottenibili mediante processi ossidativi del glicerolo

1. Introduzione

Le principali molecole ossidate del glicerolo ad avere un elevato interesse economico sono il diidrossi acetone (DHA), l'acido tartronico e l'acido messossalico.

Il DHA trova il principale impiego in cosmesi e nell'industria conciante, è possibile ottenerlo o mediante processi fermentativi, o mediante processi catalitici con l'utilizzo di TEMPO o H_2O_2 come agenti ossidanti. I catalizzatori utilizzati prevedono sistemi bi-metallici a base di metalli nobili⁶ supportati su carboni.

L'acido tartronico è utilizzato nei farmaci contro l'osteoporosi e l'obesità, ma anche come agente anti ossidante e assorbitore di ossigeno. Può essere ottenuto mediante differenti processi tra i quali mediante l'utilizzo di catalizzatori a base Au/Pd depositati su carboni⁷.

L'acido mesossalico è la molecola più ossidata che può essere ottenuta dal glicerolo, trova impiego in diversi campi come quello polimerico dove viene utilizzato monomero. Può essere ottenuto o per diretta ossidazione del glicerolo a pH basico, utilizzando come agente ossidante il TEMPO sia tal quale che supportato su SiO_2 ⁸, o in alternativa, mediante l'ossidazione di acido tartronico con l'utilizzo di sistemi di metalli nobili supportati su carbone⁹.

Visto l'elevato costo dei catalizzatori o delle specie ossidanti, tali processi non hanno avuto ancora un adeguato sviluppo industriale.

- Prodotti di alogenazione:

Il processo di alogenazione per l'ottenimento dell'epicloridrina è uno dei pochi che ha trovato completamente con l'applicazione industriale da parte della Solvay col nome di EPICEROL[®]. Il processo EPICEROL ha un impatto ambientale inferiore rispetto al processo via propilene in quanto, vede l'utilizzo di HCl come agente clorurante, rispetto a Cl_2 evitando così il problema della produzione e smaltimento di HCl.

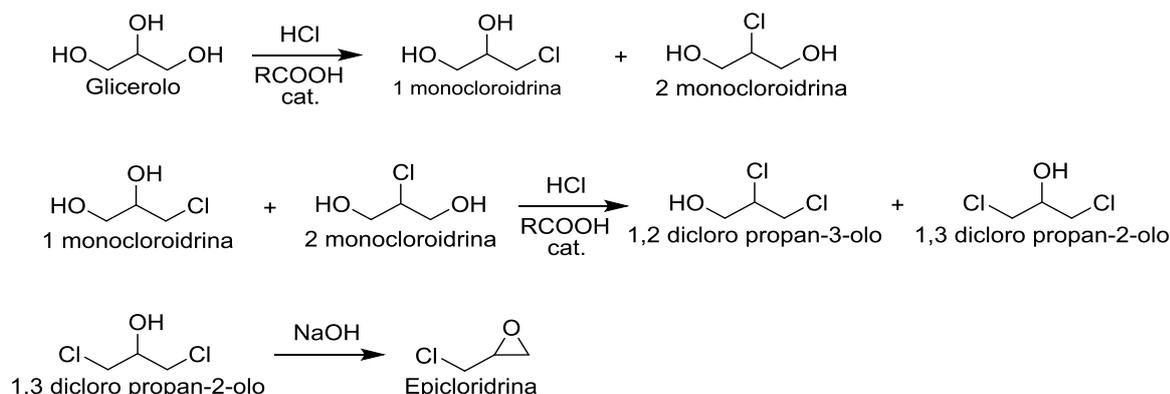


Fig. 1.5 Processo per la produzione di epicloridrina da glicerolo

Il processo prevede due step, il primo porta alla formazione del 1,2 dicloro-3-olo propano e del 1,3-dicloro-2-olo propano, mediante l'utilizzo di HCl gassoso differenti acidi carbossilici¹⁰ come catalizzatori. Il secondo step è la declorurazione del 1,3 dicloro-3-olo con NaOH con l'ottenimento dell'epicloridrina.

- Prodotti di eterificazione:

Il processo di eterificazione compiuto sul glicerolo viene condotto per l'ottenimento di eteri terz-butilici e di poliglicoli. I primi (*Fig. 1.6*) trovano impiego come additivi nei diesel ed è possibile ottenerli facendo reagire il glicerolo sia con alcoli (alcol isobutilico) o con alcheni in fase liquida mediante catalizzatori di tipo acido come le zeoliti o resine acide¹¹.

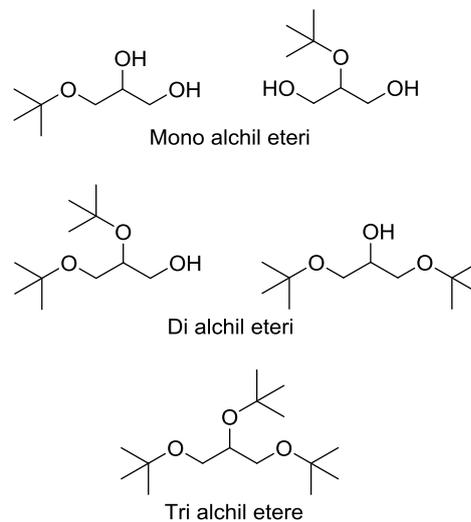


Fig. 1.6 Terz butil eteri del glicerolo

I poliglicoli (*Fig. 1.7*) vengono utilizzati sia tal quali (PG) sia esterificati (PGE) e trovano impiego nel campo farmaceutico e dell'industria alimentare, come agenti surfattanti non ionici. Essi sono ottenuti preferenzialmente mediante catalisi acida mediata da zeoliti o da materiali mesoporosi come il MCM-41¹².

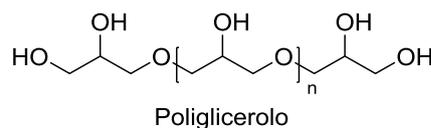


Fig. 1.7 Struttura tipica del poliglicerolo

1. Introduzione

- Prodotti di esterificazione:

La presenza dei tre gruppi ossidrilici permette molteplici processi di esterificazione mediante l'utilizzo di differenti specie, principalmente acidi carbossilici, carbonati, CO, CO₂, ma anche acidi inorganici.

L'utilizzo di acidi carbossilici porta all'ottenimento di mono e di-gliceridi, impiegati in differenti campi, in funzione dell'acido utilizzato. Un esempio sono i mono e di-acetati (Fig. 1.8), i quali vengono utilizzati come additivi nei carburanti¹³.

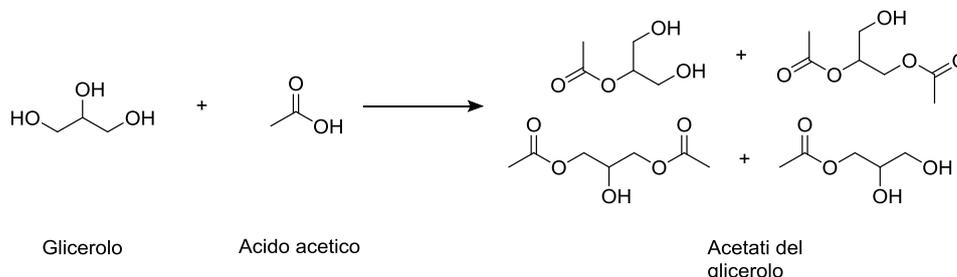


Fig. 1.8 Acetali ottenibili dall'esterificazione del glicerolo con acido acetico

Operando un processo di carbonatazione mediante l'utilizzo di carbonati, CO, CO₂ o altre specie (Fig. 1.9) è possibile ottenere il glicerol carbonato. Tale molecola ha un notevole interesse poiché i suoi utilizzi spaziano dall'industria farmaceutica all'utilizzo come molecola piattaforma per l'ottenimento di altri sistemi, oppure come solvente per i VOC (Volatile Organic Compound).

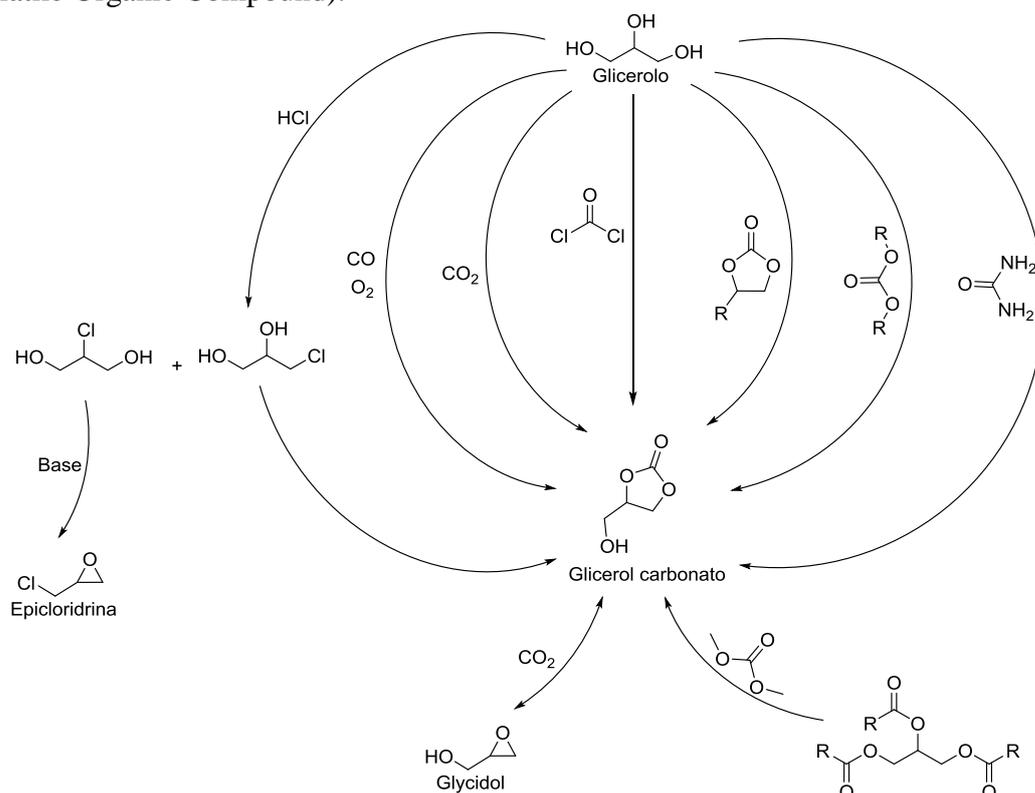


Fig. 1.9 Principali vie di sintesi del glicerol carbonato

Come osservato in *Fig. 1.9*, è possibile compiere il processo di carbonatazione mediante differenti molecole, sono stati studiati molteplici processi catalitici, anche se il maggiormente studiato ed approfondito è quello utilizzando CO_2 ¹⁴.

Il principale processo di esterificazione mediante l'utilizzo di un acido inorganico è la nitratura che porta all'ottenimento della nitroglicerina, potente esplosivo ma usato anche in farmacologia per la cura dell'angina pectoris. L'elevata labilità dei legami presenti nella molecola e la capacità di sviluppare notevoli quantità di gas in brevissimo tempo, la rendono molto pericolosa, tale per cui il processo di sintesi viene condotto in ambienti altamente controllati, facendo reagire il glicerolo con una miscela solfonitrica a basse temperature.

- Prodotti di disidratazione:

I prodotti di disidratazione del glicerolo sono l'idrossiacetone (acetolo) e l'acroleina, entrambi fungono da intermedi in altri processi per l'ottenimento di molecole ad elevato valore aggiunto.

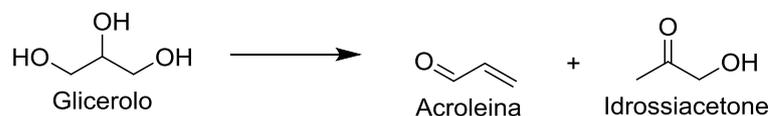


Fig. 1.10 Prodotti di disidratazione del glicerolo

L'idrossiacetone trova principale impiego nella sintesi del glicole propilenico; è ottenuto mediante la perdita del gruppo ossidrilico del carbonio primario con reazioni condotte sia in fase liquida che in fase gas catalizzate da sistemi acidi o base^{15,16}.

L'acroleina è la più semplice aldeide insatura e viene utilizzata principalmente come intermedio per la produzione di acido acrilico o metionina (*Fig. 1.14*). L'acroleina è ottenuta da un processo di doppia disidratazione dove la prima perdita di acqua porta all'ottenimento della 3 idrossilpropionaldeide, mentre la seconda all'ottenimento della molecola. Come per la produzione dell'idrossiacetone, anche in questo la reazione è possibile condurla sia in fase liquida che in fase gas utilizzando catalizzatori di tipo acido.

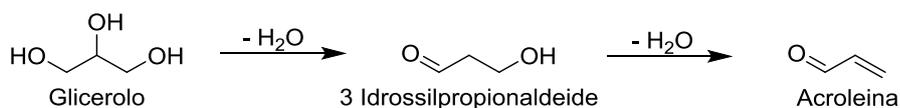


Fig. 1.11 Processo per l'ottenimento dell'acroleina dal glicerolo

1. Introduzione

1.3. L'acroleina e i suoi derivati:

- L'industria dell'acroleina:

L'acroleina si presenta come un liquido incolore e con un odore molto acre, ha una temperatura di ebollizione relativamente bassa, è infiammabile, molto tossica ed irritante. Industrialmente viene prodotta mediante il processo di ossidazione allilica di propilene in fase gas (Fig. 1.12).

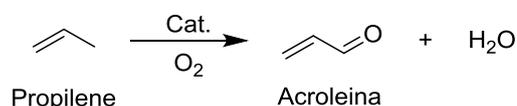


Fig. 1.12 Reazione di ossidazione del propilene per l'ottenimento dell'acroleina

La sintesi viene condotta in reattori tubolari operanti a una temperatura da 250 a 400 °C, con differenti tempi di contatto. L'alimentazione è composta da una miscela gas di propilene, specie ossidante, che può essere O₂ o aria, ma anche vapor d'acqua. La presenza dell'acqua ha un duplice effetto, compete con il propilene nei siti a maggiore carattere redox evitando l'ossidazione totale a CO_x, genera nuovi siti attivi specifici per l'ossidazione selettiva sulla superficie del catalizzatore.

I catalizzatori industriali più utilizzati sono a base di ossidi misti di metalli di transizione, principalmente Bi e Mo, come per esempio il Mo₁₂W_{0,3}BiFeZn_{0,1}Co_{4,5}K_{0,06}Al_{0,1}Si₅O_x con il quale sono stati ottenuti elevati valori di conversione e selettività¹⁷.

Negli anni si sono susseguiti differenti studi incentrati sul meccanismo con il quale operi il catalizzatore, raggiungendo alla conclusione che il processo catalitico segue un meccanismo di tipo Mars Van-Krevelen. Il meccanismo prevede l'ossidazione del substrato organico da parte dell'ossigeno della struttura del catalizzatore (ossigeno di tipo nucleofilo) e non del O₂ (ossigeno elettrofilo). Il passaggio dell'ossigeno dalla struttura del catalizzatore al substrato comporta la riduzione del primo che, per poter continuare ad esplicare la sua attività, viene riossidato dal O₂.

In Fig. 1.13 è presentato il ciclo catalitico del sistema a base di Bi-Mo-O, dove è possibile osservare il differente ruolo del Bi e del Mo. Il Bi, presente come Bi³⁺ ha la funzione di allontanare l'idrogeno del C in α al doppio legame, riducendosi a Bi²⁺, così da generare l'intermedio allilico. Il Mo, presente come Mo⁶⁺, coordina l'intermedio allilico dal quale acquista il secondo idrogeno e cede l'atomo di ossigeno, permettendo così la formazione dell'acroleina. Dopo queste fasi il catalizzatore si presenta nella sua forma ridotta, ed è quindi necessario che venga riossidato per ripetere il ciclo catalitico, e ciò avviene mediante l'ossigeno molecolare¹⁸.

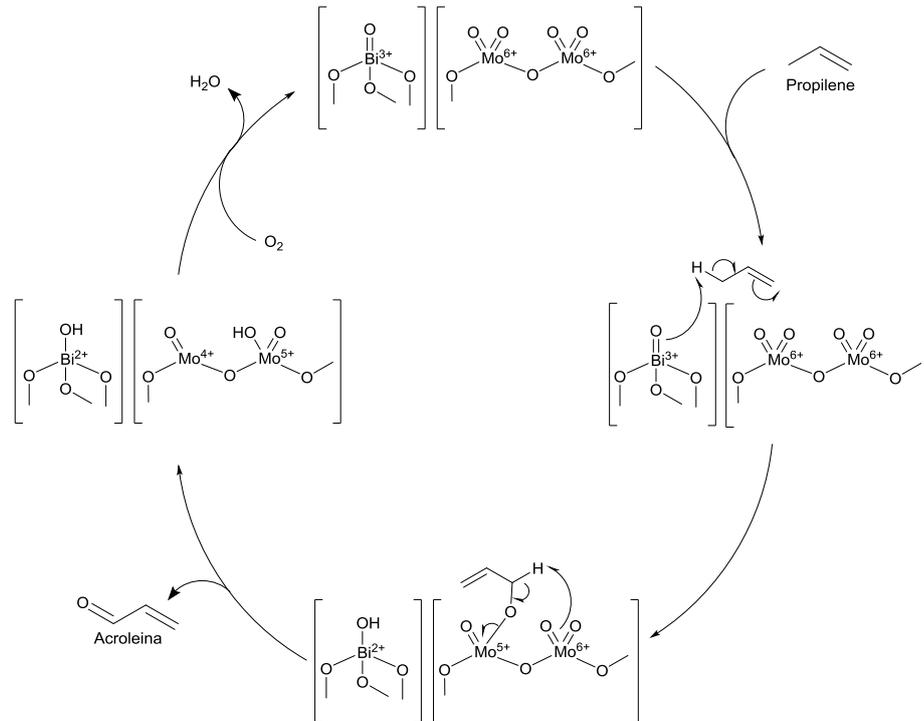


Fig. 1.13 Ciclo catalitico del sistema Bi-Mo-O per l'ossidazione del propilene ad acroleina

Il principale utilizzo dell'acroleina è come intermedio per l'ottenimento di specie ad elevato valore aggiunto (*Fig. 1.14*) quali metionina e acido acrilico.

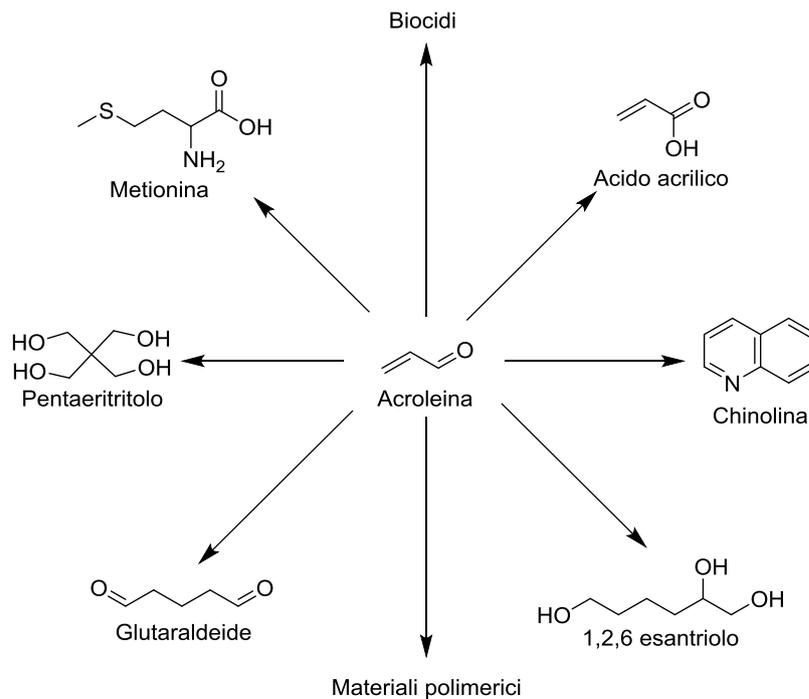


Fig. 1.14 Principali molecole ottenibili dall'acroleina

1. Introduzione

La metionina è uno degli amminoacidi essenziali per l'organismo ma non viene prodotta dall'organismo, è necessario che essa venga reintegrata con l'alimentazione, a tal motivo la sua produzione annua si aggira attorno a 500.000 tonnellate.

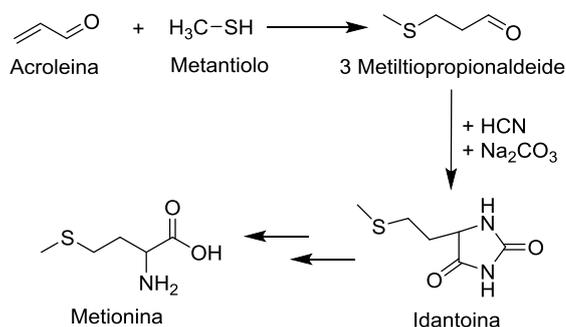


Fig. 1.15 Processo di sintesi della metionina dall'acroleina

Di ancor più interesse è l'acido acrilico in quanto la sua produzione mondiale, che si attesta su 6 MLN tonn/y, è in continua crescita. Circa metà della produzione di acido acrilico è impiegata come monomero per l'ottenimento di polimeri ad elevato interesse economica, come per esempio i polimeri super assorbenti (SAB); mentre l'altra metà viene trasformata in esteri, ammidi, nitrili per l'ottenimento di altri monomeri.

- L'acido acrilico

L'acido acrilico è ottenuto mediante un processo di ossidazione parziale del gruppo aldeidico dell'acroleina (*Fig. 1.16*).

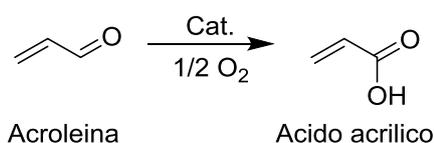


Fig. 1.16 Processo di ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico

L'ossidazione viene condotta in reattori tubolari operanti ad alte temperature, utilizzando come alimentazione una miscela di acroleina, ossigeno e acqua; i catalizzatori sono a base di ossidi misti di Mo, V e W.

Esistono altri processi produttivi dell'acido acrilico non basati sull'acroleina, alcuni dei quali oramai in disuso come il processo Reppe, basato sulla reazione di carbonilazione dell'acetilene. Altri processi invece prevedono l'ossidazione diretta del propano mediante ossidi di MoVTeNb¹⁹. Anche in questi sistemi si sono compiuti notevoli studi, tra i quali l'influenza del Nb nella struttura²⁰, come la temperatura di calcinazione influenza l'attività²¹ e su alcuni parametri operativi, come il tempo di contatto e la composizione dell'alimentazione²²

CAPITOLO 2

STATO DELL'ARTE

2.1. I processi industriali:

L'incremento del prezzo del propilene, l'aumento della produzione di glicerolo e la diminuzione del suo prezzo, hanno portato allo studio del processo che prevede la sua trasformazione in acido acrilico secondo lo schema di reazione in *Fig. 2.1*.

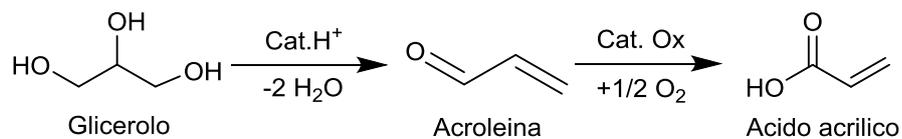


Fig. 2.1 Processo per l'ottenimento di acido acrilico da glicerolo

Il processo avviene mediante due atti catalitici, la disidratazione catalizzata da sistemi acidi e l'ossidazione catalizzata da sistemi redox; tale schema di reazione ha portato allo studiare differenti configurazioni sia impiantistiche che di progettazione del catalizzatore. Le possibili configurazioni impiantistiche prevedono l'utilizzo di due reattori in serie (*Fig. 2.2 (a)*) o di un unico reattore (*Fig. 2.2 (b), (c)*).

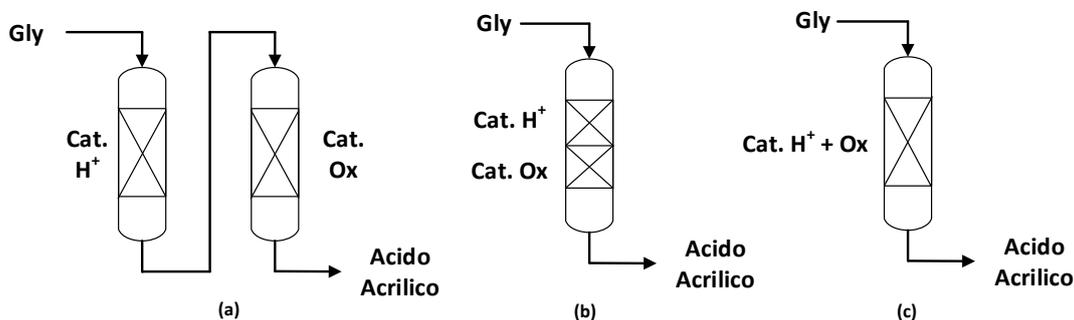


Fig. 2.2 Possibili configurazioni impiantistiche e approcci catalitici per il processo ossididratativo del glicerolo. (a) Configurazione two-step; (b) Configurazione one-step di tipo a cascata; (c) configurazione one-step di tipo one-pot.

Il primo caso (a) è un sistema two-step dove la disidratazione e l'ossidazione avvengono in due reattori distinti che operano con differenti catalizzatori e nelle rispettive migliori condizioni operative. Il secondo caso (b, c) è un sistema di tipo one-step nel quale le due reazioni avvengono all'interno dello stesso reattore; tale configurazione permette di

2. Stato dell'arte

sfruttare il calore prodotto dall'ossidazione per compiere la disidratazione poiché la prima ha un ΔH° di -225 kJ/mol mentre la seconda di +19,8 kJ/mol.

La configurazione di tipo one-step è implementabile con due differenti approcci catalitici, il primo (*Fig. 2.2 (b)*) cosiddetto a “cascata”²³ dove sono presenti due letti catalitici distinti in serie, utilizzati rispettivamente per la disidratazione e per l'ossidazione. Il secondo (*Fig. 2.2 (c)*) è detto “one-pot” e prevede un solo letto catalitico costituito da un catalizzatore multifunzionale.

Ciascuna delle tipologie di processi viste in *Fig. 2.2* presentano vantaggi e svantaggi; il processo two-step è il più semplice da ottimizzare ma ha elevati costi sia di progettazione che di manutenzione, inoltre presenta notevoli problemi di sicurezza. I processi one step presentano il vantaggio di poter operare in maggior sicurezza e di avere un risparmio economico. Presentano lo svantaggio della difficoltà della messa a punto del processo in quanto, nel sistema a cascata si ha una difficile gestione del profilo termico dei due letti, mentre il processo one-pot presenta il problema dell'ottimizzazione del catalizzatore multifunzionale.

Seppur il processo two-step presenti notevoli problemi, è quello maggiormente studiato in quanto è un sistema molto semplice, anche se negli ultimi anni anche i processi one-step hanno suscitato notevole interesse.

Di seguito sono riportati i principali studi condotti sia per lo sviluppo dei due processi separatamente, sia sui sistemi one-step.

2.2. Sintesi di acroleina da glicerolo in fase liquida:

I primi studi sul processo disidratativo del glicerolo sono stati effettuati in fase liquida con l'ausilio di differenti specie acide. I principali acidi utilizzati sono stati H_2SO_4 , H_3PO_4 , sia tal quali che supportati su argille o Al_2O_3 , ottenendo rese che si attestano dal 50% al 70%²⁴. Sono stati inoltre condotti studi sull'utilizzo di K_2SO_4 operando con glicerolo ed acqua in condizioni supercritiche, ottenendo una selettività in acroleina del 76%²⁵.

2.3. Sintesi di acroleina da glicerolo in fase gas:

Gli studi condotti sul processo in fase liquida hanno evidenziato la difficile scalabilità del processo a causa delle proibitive condizioni operative o dei processi separativi necessari per la purificazione dell'acroleina; a tal scopo gli studi si sono spostati verso la conduzione del processo in fase gas.

Il processo in fase gas prevede l'utilizzo di catalizzatori eterogenei permettendo di snellire tutti i processi purificativi che si trovano a valle del reattore.

Negli anni sono stati condotti numerosi studi su differenti tipologie di catalizzatori, in particolare su quattro categorie:

- Eteropoliacidi (HPA) supportati:

Gli HPA maggiormente studiati sono quelli con struttura tipo Kegging ed in particolare il $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW) e il $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SW), supportati su ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 . Dai risultati riportati in letteratura si evince come il comportamento catalitico sia notevolmente influenzata dal tipo di supporto (*Fig. 2.3*). Il cambiamento della tipologia di supporto (zirconia/silice) o le dimensioni dei pori (silice Q6/silice Q10) causa un cambiamento dell'acidità e della dispersione della fase attiva, modificando sensibilmente la selettività in acroleina ²⁶.

Catalyst	T_{react} (°C)	m_{cat} (g)	TOS (h)	C (%)	$S_{acrolein}$ (%)	S_{acetol} (%)	$Y_{acrolein}$ (%)
15 wt% PW/SiO ₂	315	0.3	10	18	57	7	10
15 wt% PW/ZrO ₂	315	0.63	10	76	76	12	58
10 wt% SiW/AC	330	0.38	5	93	67	8	62
20 wt% PW/Al ₂ O ₃	275	0.3	5	99	52	8	51
20 wt% SiW/Al ₂ O ₃	275	0.3	5	98	64	8	63
30 wt% PMO/Q6	325	0.3	5	98	65	7	64
30 wt% PW/Q6	325	0.3	5	100	33	5	33
30 wt% SiW/Q6	325	0.3	5	100	74	7	74
30 wt% SiW/Q10	275	0.3	5	98	86	7	84
CsPW	275	0.3	1	100	98	nc	98

Fig. 2.3 Risultati dei test catalitici compiuti su differenti HPA su differenti supporti²⁵

Di particolare interesse è il risultato ottenuto dal sale di Cs del PW; lo ione Cs⁺ genera dei siti Brønsted molto forti e migliora la tolleranza dell'anione Keggin all'acqua incrementando così la selettività in acroleina, raggiungendo un valore del 98% ²⁷.

E' dunque possibile concludere che gli HPA tipo Kegging posseggono una buona capacità disidratativa, che può essere modificata variando supporto e catione. Essi presentano però il problema della formazione di coke sulla superficie causato dai processi di condensazione e polimerizzazione sia del glicerolo che dell'acroleina. Al contrario di altri sistemi, in questi sistemi la rimozione del deposito, mediante trattamento termico, danneggia la struttura della fase attiva. Sono stati studiati anche HPA supportati su materiali contenenti dei metalli nobili quali Pt, Pd, Ru²⁷ poiché, oltre a svolgere un'azione promotrice riescono, in presenza di H₂, a mantenere la superficie del catalizzatore pulita.

2. Stato dell'arte

- Zeoliti:

Tra i materiali con proprietà acide, di notevole interesse sono le zeoliti; su di esse sono stati condotti differenti studi sul processo disidratativo del glicerolo ad acroleina, in quanto è possibile modificare la loro acidità, variando sia la struttura che il rapporto Si/Al.

Catalyst	T_{react} (°C)	m_{cat} (g)	TOS (h)	C (%)	S_{acrolein} (%)	S_{acetol} (%)	Y_{acrolein} (%)	STY (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
β-Zeolite	300	4.2	1.5	100	57	10	57	5.8
HZSM-5	300	6.4	1	79	49	6	39	2.6
MFI+Ga	360	9	nc	96	62	nc	59	4.6
MFI (28) ^b	360	9	nc	92	69	nc	63	4.8
MFI (200)b	360	9	nc	100	61	nc	61	4.6
ZSM-5 (30)b	315	0.3	2	52	42	7	22	17.0
ZSM-5 (150)b	315	0.3	2	76	64	5	49	37.9
ZSM-5 (500)b	315	0.3	2	39	44	4	17	13.4
HZSM-5 without Na	320	1.2	10	100	60	5	60	0.3

Fig. 2.4 Risultati dei test catalitici compiuti su differenti zeoliti²⁵

Dai risultati riportati in Fig. 2.4 è possibile osservare come la struttura, ma soprattutto il rapporto Si/Al, influenzino notevolmente l'attività catalitica; in particolare si nota come rapporti troppo elevati o troppo bassi comportino una minore selettività in acroleina. Gli studi effettuati si sono incentrati anche sull'ottimizzazione di alcuni parametri operativi come temperatura e composizione dell'alimentazione. Tale studio è incentrato particolarmente sull'influenza dell'acqua nell'alimentazione²⁸; ciò hanno indicato che l'incremento della frazione di acqua generi, oltre un incremento della selettività dell'acroleina a discapito degli altri sottoprodotti, una diminuzione dei processi disattivativi del catalizzatore che, come per gli HPA supportati, è molto pronunciato.

- Ossidi dei metalli:

I principali ossidi studiati sono quelli a base di Nb e W in quanto, il primo possiede una elevata facilità nella modifica della tipologia e della quantità di siti acidi, mentre il secondo presenta le proprietà migliori per il processo, portando così ad ottenere ottimi risultati (molti dei catalizzatori brevettati ed usati per il processo sono a base di WO₃).

I primi studi hanno riguardato il Nb₂O₅ tal quale, incentrandosi sull'influenza della temperatura di calcinazione sul numero e sulla forza dei siti acidi²⁹. E' stato osservato che l'incremento della temperatura, porta ad una progressiva diminuzione del numero di siti acidi con un abbassamento dell'attività catalitica. Tale diminuzione si esplica anche in un calo della selettività in acroleina 51% al 28% ma anche in una minore formazione di pesanti.

E' stato condotto anche uno studio supportando la fase attiva su SiO₂³⁰ indagando l'influenza della quantità di fase attiva e la temperatura di calcinazione. I risultati hanno

indicato come incrementando la quantità della fase e la temperatura si ha la diminuzione dell'area specifica e della dimensione dei pori, ripercuotendosi così sull'acidità sull'attività. Anche in tali sistemi sono stati osservati i fenomeni di disattivazione che hanno un effetto negativo sulla conversione, intaccando solo leggermente la selettività in acroleina.

Sono stati studiati anche i sistemi bicomponenti Nb/Zr³¹, in differenti forme, ossidi misti, fasi pure e Nb₂O₅ supportato su ZrO₂. Le prove sui vari sistemi hanno indicato che il migliore risulta essere l'ossido misto, ed in particolare il sistema avente un rapporto Zr/Nb pari a 12. L'ossido misto presenta sia una elevata selettività in acroleina, circa del 70%, ma anche un tempo di vita relativamente lungo, di circa 200 ore; operando un trattamento termico in aria tale da allontanare i depositi carboniosi, il comportamento catalitico del sistema torna ad essere quello iniziale. Infine sono stati testati anche ossidi di Niobio supportati su Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, od ossidi misti Nb/W sempre sui medesimi supporti^{32,33}, ottenendo però basse selettività.

Gli studi sul WO₃ sono stati incentrati principalmente sui sistemi supportati su ZrO₂, in quanto hanno dimostrato essere degli ottimi sistemi catalitici con l'ottenimento di elevati valori in selettività che di conversione.

Gli studi condotti³⁴ hanno dimostrato come la differente quantità di WO₃ depositata, influenza le caratteristiche del supporto che, avendo un ruolo attivo nel processo, porta ad una variazione del comportamento catalitico. E' stato osservato che l'incremento della fase attiva comporta la diminuzione dei siti basici presenti sulla ZrO₂ e incrementi la quantità di siti debolmente acidi, i quali sono i principali artefici del processo disidratativo.

E' stato anche determinato come il processo di calcinazione porti ad una diminuzione sia dell'area superficiale che della dimensione dei pori, questo però si ripercuote positivamente sull'attività, ottenendo così una selettività in acroleina del circa il 70% con conversioni del 90%.

- Sali dei metalli:

I principali studi sui sali dei metalli di transizione sono stati incentrati sui loro fosfati e solfati, dei primi sono stati studiati quelli a base di lantanidi, Fe e V, mentre dei secondi il principale è la zirconia solfatata. Dei fosfati dei lantanidi³⁵ è stata determinata principalmente l'influenza dei parametri di sintesi del catalizzatore come pH e temperatura di calcinazione. E' stato osservato che il miglior catalizzatore sia il Nd₄(P₂O₇)₃, ottenuto a

2. Stato dell'arte

pH 6 e ad una temperatura di calcinazione di 500°C, in quanto presenta una selettività in acroleina del 82%. Come nel caso dell'ossido misto di Nb/Zr, anche in tali sistemi si osserva un processo di disattivazione che si ripercuote solo sulla conversione, diminuendo solo in maniera minima la selettività in acroleina.

I fosfati di ferro ($Fe_x(PO_4)_y$) sono stati studiati poiché catalizzano differenti processi ossididratativi³⁶. Di essi è stata studiata l'influenza del processo di sintesi, che si ripercuote sulla cristallinità e sull'acidità³⁷. I dati riportati indicano che il catalizzatore ottenuto mediante sintesi idrotermale, abbia le migliori prestazioni in quanto si è ottenuta una selettività in acroleina del 92% ed una conversione unitaria.

Lo studio dei fosfati di vanadio (VPO) deriva dal loro utilizzo nel processo di sintesi dell'anidride maleica dal butanolo. Dei VPO è stata determinata l'influenza composizione ($VOPO_4 \cdot 2 H_2O$; $VOPO_4 \cdot 0,5 H_2O$ e $(VO)_2P_2O_7$)³⁸, l'influenza di alcuni parametri operativi quali temperatura, composizione dell'alimentazione e infine del tempo di contatto. Dai dati raccolti si può osservare che il sistema emi-idrato sia il migliore e che l'alimentazione aerobica sfavorisce la formazione di pesanti incrementando la selettività in acroleina fino al 66%. Su tale sistema è stato condotto inoltre uno studio sull'influenza della temperatura di calcinazione³⁹; lo studio ha indicato che l'incremento della temperatura porta ad un aumento sia della cristallinità che dell'acidità del sistema riuscendo così ad ottenere una selettività massima in acroleina del 64%.

Il sale solfato studiato è quello di Zr^{40,41} supportato su ZrO₂, sul quale è stata determinata l'influenza dei parametri operativi quali temperatura, tempo di contatto, velocità lineare dei gas e la differente tipologia di alimentazione (aerobica o anaerobica)⁴⁰. Essi hanno indicato che l'ambiente aerobico favorisce sia il processo disidratativo, ottenendo una selettività in acroleina del 20%, sia la stabilità del sistema nel tempo. In quest'ultimo caso l'ossigeno agisce diminuendo sia la deposizione di coke sulla superficie, sia la riduzione dei gruppi SO₄ e il loro allontanamento dalla superficie⁴¹.

2.4. Il meccanismo della doppia disidratazione:

In tutti gli studi descritti precedentemente si vede come, non solo la presenza di siti acidi, ma anche la tipologia e la forza influenzino notevolmente il processo disidratativo.

I primi studi sull'influenza dell'acidità⁴² hanno focalizzato l'attenzione sulla forza dei siti, studiando differenti sistemi catalitici classificati alla loro acidità di Hammett (H_0). Le prove catalitiche hanno indicato che:

- I sistemi basici ($H_0 > +7,2$) come CeO_2 e MgO_2 presentano una capacità, seppur debole, nella disidratazione per l'ottenimento di idrossilacetone, ma nessuna nella formazione di acroleina.
- I sistemi debolmente acidi ($-3,0 < H_0 < +6,8$) come SiO_2 e Nb_2O_5 presentano oltre che una bassa conversione, anche una bassa selettività nei prodotti di disidratazione.
- I sistemi abbastanza acidi ($-8,2 < H_0 < -3,0$) come alcuni HPA supportati e WO_3 supportato su ZrO_2 , presentano un'elevata attività nella disidratazione ottenendo selettività in acroleina del 70%; di contro però è presente una selettività in pesanti che minimizzano il tempo di vita del catalizzatore (in alcuni casi dopo 9-10 ore di reazione, la conversione cala del 40%).
- I sistemi fortemente acidi ($H_0 < -8,2$) come la zeolite $H\beta$, presentano invece una selettività in acroleina inferiore rispetto ai precedenti ed un incremento nella formazione di pesanti.

Dai risultati ottenuti si deduce che l'acidità influisce sia sulla selettività in acroleina, che sulla formazioni di pesanti sulla superficie; in particolar modo è osservabile come la selettività della prima cresca all'aumentare dell'acidità per poi diminuire, mentre la seconda è in continua crescita. Tali andamenti possono essere spiegati considerando che i siti acidi catalizzano il processo disidratativo ma, se in notevole quantità, attivano le reazioni di condensazione delle varie specie sulla superficie stessa generando i pesanti.

L'influenza della tipologia dei siti acidi è stata dimostrata confrontando due differenti catalizzatori, gli HPA tipo Kegging, in particolare il sale di Cs, e gli ossidi misti di Sn e Zn²⁷. La scelta dei due sistemi deriva dalla tipologia di siti presenti, in quanto il primo presenta una forte acidità secondo Brønsted, mentre gli ossidi misti presentano una elevata acidità secondo Lewis. I risultati hanno indicato come le due tipologie di siti interagiscono in maniera differente col glicerolo portando a due differenti percorsi di reazione con l'ottenimento rispettivamente di acroleina e di idrossiacetone.

I siti di Brønsted compiono la disidratazione mediante un processo di tipo ionico con la protonazione dell'ossidrile secondario, la successiva eliminazione dello ione idronio, che rigenera il sito acido di Brønsted, e l'ottenimento della 3 idrossipropionaldeide, la quale viene nuovamente disidratata per dare acroleina (*Fig. 2.5*).

2. Stato dell'arte

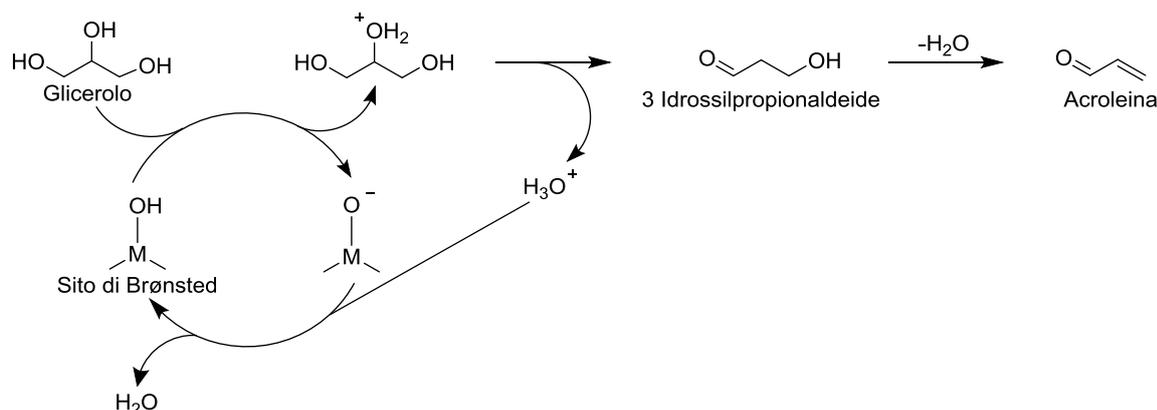


Fig. 2.5 Ciclo catalitico dei siti acidi di Brønsted nel processo di disidratazione del glicerolo ad acroleina

Mentre i siti di Lewis coordinano la molecola di glicerolo strappando sia il gruppo ossidrilico primario che uno degli idrogeni del carbonio secondario con l'ottenimento dell'enolo; quest'ultimo instaura una tautomeria cheto-enolica ottenendo così l'idrossiacetone. L'idratazione dei siti di Lewis genera due pseudo siti di Brønsted che, dopo disidratazione, si riconvertono nuovamente nei siti di Lewis (Fig. 2.6).

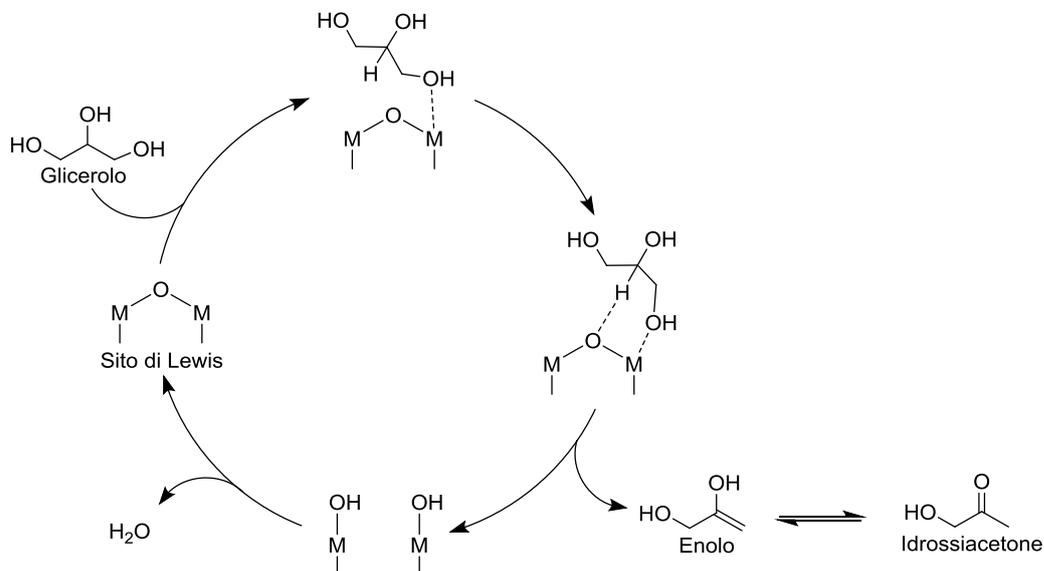


Fig. 2.6 Ciclo catalitico dei siti acidi di Lewis nel processo di disidratazione del glicerolo ad idrossiacetone

Dai test catalitici si osserva inoltre che, sia l'acqua che l'ossigeno favoriscono il processo disidratativo; in particolare è possibile osservare come l'acqua influenzi, non tanto la reazione principale, ma le reazioni secondarie⁴³; la sua presenza diminuisce la formazione di pesanti, migliorando inoltre la stabilità del catalizzatore e la sua acidità⁴⁴. L'ossigeno invece ha un effetto molto più marcato sul processo in quanto, nel caso del WO_3 ³⁴, la sua presenza incrementa la selettività in acroleina e diminuisce la selettività in idrossiacetone. Nel caso del $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ ³⁸ l'effetto è nettamente superiore poiché l'assenza

dell'ossigeno rende inattivo il catalizzatore. L'ossigeno non ha solo effetti positivi nel processo ma, se presente in elevate quantità favorisce i processi ossidativi, con l'incremento della selettività di acetaldeide, acido acetico, acido acrilico, CO_x ³⁸.

La determinazione delle molecole ottenute nei processi condotti in condizioni sia condizioni aerobiche che anaerobiche, e l'effettuazione di test catalitici con le medesime molecole^{37,38,45}, è stato possibile ipotizzare il meccanismo di reazione generalmente accettato per la disidratazione del glicerolo (Fig. 2.7).

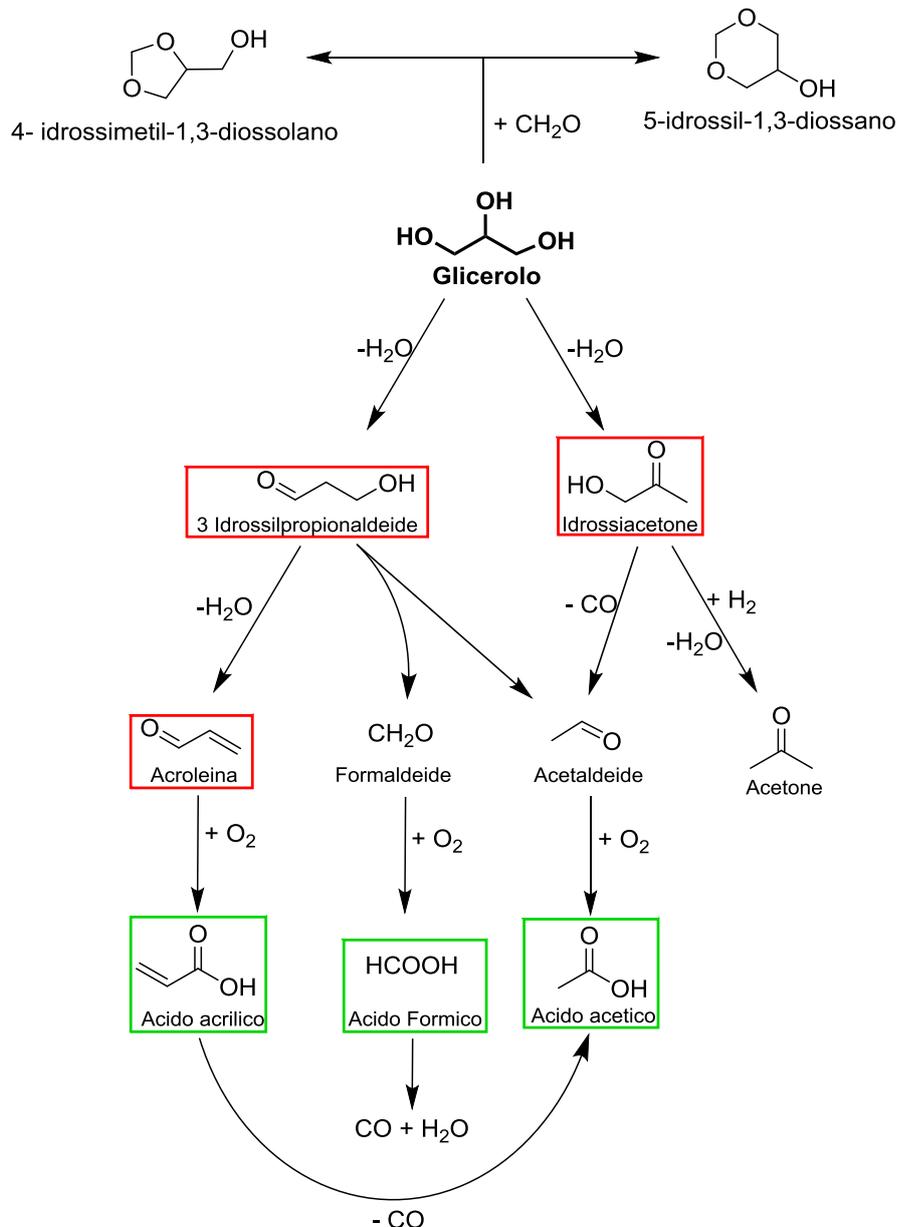


Fig. 2.7 Meccanismo di reazione generalmente accettato della disidratazione in ambiente aerobico. Le molecole cerchiare in rosso sono ottenute dai processi disidratativi, le molecole cerchiare in verde sono ottenute dai processi di ossidazione delle precedenti.

2. Stato dell'arte

Lo schema riporta soltanto le reazioni osservate in tutti gli studi, poiché sono state ipotizzate altre reazioni non generalmente confermate, come per esempio l'ottenimento dell'alcol allilico e del metilgliossalato.

2.5. Sintesi di acido acrilico a partire dall'acroleina:

Il processo di ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico è noto da molto tempo, esistono infatti brevetti industriali degli '60 nei quali vengono impiegati catalizzatori a base di Mo/V/O.

Nei vari anni gli studi su tali sistemi hanno riguardato fondamentalmente due punti:

- La composizione del catalizzatore e la correlazione tra struttura/ attività:

La correlazione tra composizione, struttura ed attività del catalizzatore è stata studiata su differenti sistemi, principalmente sugli $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{W}_z\text{O}_j$. Tale studio deriva dalla capacità del Mo ad assumere differenti fasi cristalline, più o meno attive nel processo.

Le prime indagini sulla correlazione struttura/comportamento catalitico sono state condotte sul $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ ⁴⁶. Gli studi hanno indicato che tale fase, nella parte iniziale del processo, sia inattiva presenta una bassa selettività in acido acrilico ma, dopo alcune ore di attività, lo diventi; ciò ha fatto quindi ipotizzare che durante la prima parte avvenga una trasformazione della fase. L'ipotesi è stata confermata grazie ai diffrattogrammi XRD del catalizzatore fresco e scaricato, nel cui ultimo si osserva una fase tipo Mo_5O_{14} che nel fresco non è presente, facendo presumere che essa sia la fase attiva processo.

Studiando i cambiamenti che subisce il catalizzatore con la temperatura, è possibile osservare come sia possibile ottenere la stessa fase, ma a temperature nettamente superiori a quelle di reazione. Questo risultato ha fatto presupporre che l'acroleina, durante la sua ossidazione, generi delle vacanze di atomi di O sulla superficie del catalizzatore, facendolo riorganizzare nella fase Mo_5O_{14} e che, mediante un meccanismo di nucleazione e crescita, tale fase si propaghi nel bulk.

Altri studi hanno indagato l'influenza della quantità di W e del metodo di sintesi che hanno sulla struttura e quindi sul comportamento catalitico. Gli studi sono stati condotti su sistemi aventi una composizione $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_x\text{O}_y$ ⁴⁷ ($0 < x < 5$), ed hanno indicato che lo spray drying sia migliore rispetto alla cristallizzazione, per l'ottenimento della fase Mo_5O_{14} . Studiando l'influenza del contenuto di W, è stato notato che esso influenza la quantità di fasi presenti. E' stato osservato che l'incremento della quantità di W comporta il passaggio di fase da cristallina a nanocristallina o amorfe di strutture tipo MoO_3 e Mo_5O_{14} , le quali permettono di

ottenere la migliore resa in acido acrilico. E' stato infine determinato che, effettuando una riduzione delle fasi con acroleina, esse evolvano in fasi termodinamicamente più stabili come MoO₂, MoO₃, VO₂.

- L'influenza dell'acqua nell'alimentazione:

E' stato osservato che in tutti i processi ossidativi selettivi, la presenza di vapore acqueo nell'alimentazione migliora decisamente le prestazioni del catalizzatore.

Sono stati dunque effettuati degli studi nel processo da acroleina ad acido acrilico^{48,49} con l'utilizzo di catalizzatori a base di Mo/V/W, i quali hanno indicato che l'acqua:

- Compete con i siti fortemente ossidanti favorendo il desorbimento delle specie parzialmente ossidate, evitando l'ossidazione totale.
- Ha una forte influenza sulla struttura del catalizzatore; essa incrementa in alcuni sistemi la cristallinità del sistema, mentre in altri l'acidità di Brønsted mediante il suo adsorbimento sui siti acidi di Lewis.
- Previene la formazione di coke sulla superficie del catalizzatore.
- Velocizza la riossidazione del catalizzatore.
- Incrementa il numero di siti attivi.
- Favorisce l'adsorbimento dell'acroleina.

2.6. Il meccanismo dell'ossidazione:

Il completamento della determinazione del meccanismo dell'ossidazione dell'acroleina è stato concluso soltanto negli ultimi anni grazie a nuove tecniche sperimentali. I primi studi⁵⁰ sono riusciti a constatare che lo stadio cineticamente determinante del processo non fosse l'ossidazione del gruppo aldeidico, bensì la riossidazione del catalizzatore. Gli studi recenti, grazie a nuove tecniche d'analisi come la SSITKA⁵¹⁻⁵⁴ (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis), hanno indicato che:

- L'acroleina viene chemisorbita sulla superficie del catalizzatore permettendo così lo scambio di ossigeni tra le due specie.
- Il bulk del catalizzatore partecipa attivamente al processo ossidativo.
- L'aggiunta del W incrementa la mobilità dell'ossigeno strutturale.

Grazie alle informazioni ottenute è stato possibile dedurre e confermare che il processo ossidativo segue il meccanismo di reazione di tipo Mars-Van Krevelen (*Fig. 2.8*). Esso prevede il chemisorbimento dell'acroleina sulla superficie del catalizzatore generando un

2. Stato dell'arte

addotto acetalico, il quale desorbe portando via con sé l'atomo di ossigeno del catalizzatore ottenendo così l'acido acrilico. La superficie del catalizzatore, presentandosi nella sua forma ridotta, viene riossidata o mediante una migrazione di atomi di ossigeno dal bulk alla superficie o mediante l'ossidazione diretta del sito da parte dell'ossigeno molecolare. Nel caso dell'ossidazione della superficie da parte dell'ossigeno di bulk, viene generato un movimento di altri atomi di ossigeno, tale da riportare in superficie la lacuna così da poter essere riossidata.

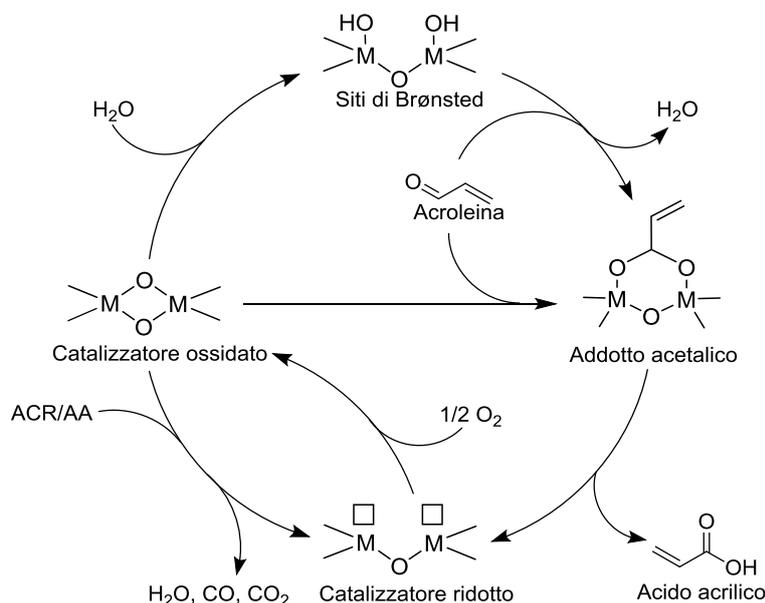


Fig. 2.8 Meccanismo di reazione di tipo Mars-Van Krevelen dell'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico

2.7. Il processo di sintesi one pot:

Parallelamente allo sviluppo del processo two-step, sono stati condotti studi sui processi one-step, sia nella configurazione a cascade che nella configurazione one-pot.

Gli studi sulla configurazione a cascade sono stati incentrati su due coppie di catalizzatori, HZSM-5(13)/VMO-SiO₂⁵⁵ e Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-Nb₂O₅/VMO-SiC⁵⁶ poiché, dai risultati visti precedentemente, sono risultati essere i più attivi nei rispettivi processi.

Lo studio del sistema HZSM-5(13)/VMO-SiO₂ ha visto dapprima l'ottimizzazione dei due catalizzatori singolarmente con la determinazione del tempo di contatto e della temperatura ottimali. Successivamente è stata confrontata l'attività di due possibili differenti configurazioni, la prima è il sistema con due letti catalitici distinti mentre la seconda è il sistema con un solo letto catalitico composto dalla miscela fisica dei due catalizzatori. I risultati hanno indicato che la prima configurazione permette di ottenere risultati migliori in quanto appunto il processo prevede due reazioni consecutive. Infine è stato ottimizzato il processo determinando il migliore tempo di contatto, la migliore composizione dei

sistemi e la migliore percentuale di O₂ nell'alimentazione. L'ottimizzazione ha portato all'ottenimento di rese in acido acrilico attorno al 40% con selettività del 80%.

Lo studio del sistema Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-Nb₂O₅/VMO-SiC ha riguardato dapprima l'analisi dei due catalizzatori singolarmente, determinando la migliore quantità di HPA da depositare su Nb₂O₅, le migliori temperature e composizioni dell'alimentazione. Infine sono state effettuate le prove con la configurazione con uno e due letti ed è stato osservato, anche in questo caso, che la migliore configurazione è il sistema a cascata con due letti.

L'ottimizzazione dei parametri ha permesso di ottenere rese in acido acrilico superiori al 65%.

L'approccio di tipo one-pot mediante l'utilizzo di un unico catalizzatore multifunzionale ha avuto uno studio un po' più limitato a causa del complesso sviluppo rispetto agli altri sistemi; tale approccio però che permette di avere maggior risparmio economico e maggiore sicurezza²³.

I primi studi sul processo one-pot hanno riguardato il sistema Fe/V⁵⁷, in particolar modo su sistemi costituiti da domini di FeO_x incorporati su FeVO₄. È stato scelto tale sistema poiché il vanadato possiede una relativa acidità mentre i domini di FeO_x hanno proprietà di tipo redox.

Gli studi hanno indicato che il miglior rapporto Fe/V sia pari a 1,2; inoltre che le due fasi hanno un effetto sinergico l'una con l'altra in quanto, i risultati ottenuti operando con FeVO₄ e Fe₂O₃ in differenti configurazioni, abbiano un comportamento catalitico nettamente inferiore al sistema multifunzionale.

I restanti studi sono incentrati su catalizzatori a base di W/O con struttura di tipo HTB drogati con differenti elementi tali da migliorare sia le proprietà acido/base che redox.

Il primo studio ha visto l'utilizzo di sistemi a base di W/V/O³ poiché il solo sistema W/O possiede esclusivamente proprietà acide e quindi inadatto al processo ossididratativo. La capacità del V di instaurare un ciclo redox mediante la coppia redox V⁺⁴/V⁺⁵ ha permesso di migliorare le proprietà ossidative. Le prove catalitiche hanno avuto lo scopo di determinare il miglior rapporto W/V, sul cui migliore sono stati ottimizzati i principali parametri operativi quali la temperatura e il tempo di contatto. Lo studio della composizione del catalizzatore ha indicato che l'incremento del V in struttura favorisce dapprima l'ossidazione selettiva ad acido acrilico, raggiungendo il massimo di selettività del 26%, ma successivamente le ossidazioni non selettive con il conseguente incremento

2. Stato dell'arte

dei CO_x . La presenza del V, incrementando i processi ossidativi, porta ad una drastica diminuzione della formazione di pesanti prolungando così il tempo di vita del catalizzatore. Il risultato dello studio ha indicato che migliore rapporto W/V è compreso tra 1/0,14 e 1/0,26; gli ulteriori studi sono stati condotti sul sistema $\text{W}_1\text{V}_{0,14}$ ottimizzando la temperatura e il tempo di contatto. La determinazione della temperatura ottimale ha permesso di osservare che l'incremento di quest'ultima favorisce le ossidazioni non selettive a scapito degli altri processi; mentre l'incremento tempo di contatto favorisce principalmente il processo ossidativo. L'aumento delle ossidazioni deriva dal maggior tempo di permanenza delle molecole sulla superficie che hanno così la possibilità di interagire pienamente con le specie ossidanti. A tempi di contatto molto elevati vengono favorite le ossidazioni totali a CO_x a scapito dei vari prodotti.

Infine è stato condotto lo studio del tempo di vita, il quale ha indicato che il catalizzatore subisce un leggero processo di disattivazione che favorisce l'ossidazione totale rispetto a quella selettiva. Dalle analisi XPS è possibile imputare la disattivazione alla modifica delle specie presenti sulla superficie del catalizzatore, si osserva che in il catalizzatore scaricato presenta una maggiore quantità di specie V^{5+} rispetto al catalizzatore fresco.

Successivamente gli studi hanno visto la determinazione dell'attività dei sistemi W/V con struttura HTB drogati con il Nb^{58,59} poiché, sottoforma di ossido, ha mostrato buone capacità disidratative. Come nel caso precedente, è stata inizialmente determinata la composizione ottimale del catalizzatore⁵⁸, osservando che la presenza del Nb in struttura incrementa le proprietà acide. È stato visto che elevate quantità di Nb, incrementando l'acidità, favoriscono i processi di condensazione e polimerizzazione delle varie specie con la formazione di pesanti. La migliore composizione è risultata essere $\text{W}_1\text{V}_{0,16}\text{Nb}_{0,17}$, sulla quale è stata effettuato lo studio di temperatura e tempo di contatto⁵⁸. L'incremento della temperatura e del tempo di contatto si ripercuotono negativamente sulla sintesi di acido acrilico, in quanto ad alte temperature vengono favorite le ossidazioni non selettive, mentre ad alti tempi di contatto viene favorita la formazione di pesanti.

Sullo stesso catalizzatore è stata studiata anche l'influenza che ha la composizione di alimentazione sul processo ossidisidratativo⁵⁹. È stato osservato che la pressione parziale di ossigeno è fondamentale nel processo in quanto il suo incremento ha un duplice effetto; favorisce i processi ossidativi aumentando la selettività in acido acrilico e reprime la formazione di pesanti. Dagli andamenti delle selettività è possibile anche confermare l'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante di tutto il processo sia la riossidazione

del catalizzatore. L'eccessiva presenza di ossigeno però non favorisce più le ossidazioni selettive bensì quelle totali, facendo incrementare la selettività in CO_x .

E' stato condotto infine lo studio del tempo di vita del catalizzatore nel quale è stata osservata una leggera disattivazione dei siti redox pur mantenendo la medesima composizione superficiale.

Gli ultimi studi riguardanti i sistemi a base di W/V/O con struttura HBT sono stati incentrati sull'implementazione del potere redox mediante il drogaggio di tali sistemi con Mo. La scelta di tale elemento è stata quasi obbligata in quanto, come detto precedentemente, tutti e tre i metalli fanno parte del catalizzatore per l'ossidazione selettiva dell'acroleina ad acido acrilico.

Lo studio, come nei precedenti sistemi, è stato svolto determinando inizialmente la composizione ottimale⁶⁰, per poi ottimizzare i parametri operativi su quest'ultimo⁶¹.

Il confronto dei test catalitici condotti con sistemi a differente composizione, ha indicato che la presenza del Mo, soprattutto se in alte concentrazioni, comporta una modifica della struttura del sistema, passando da HTB a pseudo cristallino fino al raggiungimento della morfologia laminare di tipo Mo_5O_{14} .

Dai medesimi test catalitici è possibile notare inoltre come gli elementi costituenti il catalizzatore abbiano un effetto sinergico nel processo catalitico. Analizzando i risultati dei catalizzatori a base di W/Mo si nota ha una scarsa selettività sia in acroleina che in acido acrilico, mentre nei sistemi W/V/Mo si ha un notevole incremento di entrambi. Infine, confrontando i range ottimali di temperatura dei catalizzatori con struttura HTB e pseudo cristallina siano leggermente differenti; nel primo caso la temperatura migliore attesta attorno 310°C mentre nel secondo si attesta sopra i 330°C , ciò fa intuire l'importanza della struttura cristallina sul processo.

Confrontando i risultati è possibile affermare che il miglior catalizzatore è il sistema $\text{W}_1\text{V}_{0,04}\text{Mo}_{0,45}$; tale risultato indica che il Mo, rispetto al V, ha un potere ossidante inferiore, in quanto è presente in elevate quantità, ma nettamente più selettivo poiché la selettività in CO_x è inferiore al sistema W/V³.

Su tale sistema è stata determinata l'influenza della composizione dell'alimentazione⁶¹, in particolare lo studio è stato svolto analizzando l'influenza della pressione parziale di O_2 e l'influenza della diluzione dell'alimentazione. I risultati dello studio della pressione parziale hanno indicato che il suo incremento comporta l'aumento dei prodotti di ossidazione; favorendo dapprima l'acido acrilico, raggiungendo una selettività massima

2. Stato dell'arte

del 51%, e poi dei CO_x . L'iniziale incremento della concentrazione di glicerolo e di O_2 nell'alimentazione non ha alcuna ripercussione sulla selettività, ma passando dalla composizione in frazioni molare 4/8 alla 6/12, si osserva un incremento della selettività in acido acrilico.

I risultati riportati confermano ulteriormente che lo stadio lento dell'intero processo ossidisidratativo sia l'ossidazione dell'acroleina e in particolar modo la riossidazione del catalizzatore.

CAPITOLO 3

SCOPO DELLA TESI

3.1. Lo scopo:

Alla luce di tutte le principali nozioni evidenziate nei capitoli precedenti, lo studio da me svolto durante il periodo di tirocinio all'interno del gruppo di ricerca del Prof. F. Cavani del Laboratorio di Sviluppo di Processi Industriali del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università degli Studi di Bologna, ha riguardato lo sviluppo del processo ossididratativo di tipo one pot in fase gas di glicerolo ad acido acrilico. In particolare mi sono occupato dello studio dell'influenza dell'acidità su tutto il processo catalitico e del ruolo della coordinazione del V all'interno del catalizzatore.

Lo studio dell'influenza dell'acidità è stato effettuato confrontando il comportamento catalitico di differenti sistemi a base di W/V con struttura HTB nei quali, pur mantenendo lo stesso rapporto W/V, è stato modificato il contenuto degli ioni H⁺. La modifica è stata compiuta sostituendo gli ioni NH₄⁺ presenti nel sistema non trattato termicamente con ioni K⁺ mediante differenti tecniche.

Il ruolo della coordinazione è stato determinato utilizzando due differenti categorie di catalizzatori, i bronzi esagonali di W e W/V con struttura HTB e gli alluminofosfati. I primi contengono gli ioni di V sia in coordinazione tetraedrica che in coordinazione ottaedrica, mentre gli alluminofosfati con struttura di tipo AFI contengono V in coordinazione tetraedrica.

Parallelamente a tali studi sono state condotte prove riguardanti la possibilità di adoperare la doppia alimentazione glicerolo+acroleina, e la determinazione del comportamento catalitico del bronzo esagonale W/V drogato con Nb e Mo.

Di seguito sono riportate le informazioni inerenti alle due classi principali di catalizzatori utilizzati, i bronzi di W con struttura HBT e gli alluminofosfati (di seguito rinominati AIPO).

3. Scopo della tesi

3.2. I bronzi di Tungsteno:

I bronzi di tungsteno sono una classe di composti aventi formula $M^I_xW^V_xW^{VI}_{(1-x)}O_3$ ($0 < x < 0,33$) (M: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) nei quali il tungsteno presenta due differenti stati di ossidazione, che conferiscono particolari proprietà al materiale. Le principali caratteristiche sono il colore e la conducibilità elettrica, quest'ultima derivante dalla possibilità di trasportare sia cariche positive, grazie allo spostamento dei cationi M^+ all'interno dei canali, che elettroni grazie ai processi ossido-riduttivi degli atomi di W^{62} .

E' stato osservato che gli ossidi di tungsteno possono assumere differenti strutture cristalline⁶³, ma di particolare interesse è quella esagonale denominata HTB.

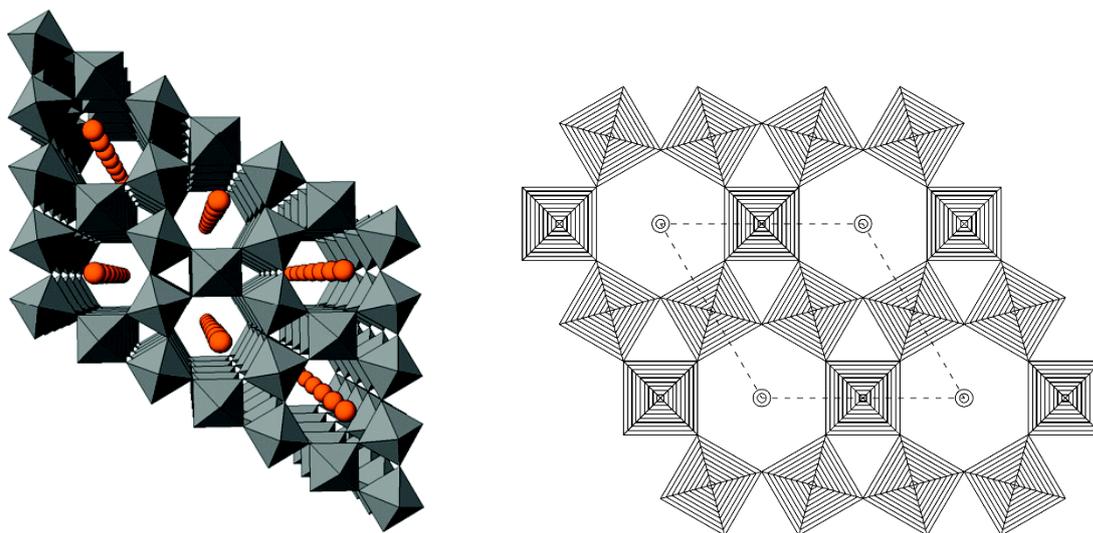


Fig. 3.1 Struttura cristallina dei bronzi di tungsteno esagonali⁶⁴

Dalla Fig. 3.1 si osserva che la struttura è costituita da ottaedri di WO_6 i quali condividono esclusivamente i vertici, generando così delle cavità sia triangolari che esagonali, nelle cui ultime si posizionano gli ioni che controbilanciano la presenza dei atomi di W^V .

La sintesi di tali sistemi può essere effettuata mediante differenti processi, alcuni dei quali prevedono il processo di riduzione del paratungstato d'ammonio tetraidrato (ATP) $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$ sia in ambienti riducenti che non^{65,66}. Tale processo permette di ottenere una struttura denominata α -HATB dove M è lo ione NH_4^+ . Valid alternativa alla riduzione è la sintesi idrotermale³ utilizzando come precursore $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ e utilizzando come acidificante acido ossalico. Operando un trattamento termico sulla struttura α -HATB è stata osservata la modifica dei cationi presenti dovuta alla fuoriuscita di NH_3 dalla struttura, lasciando come controione la specie H^+ ottenendo la struttura h- WO_3 ⁶⁷. Le caratteristiche principali dei bronzi sono sia l'acidità, generata dalla presenza

di siti acidi di Lewis e di Brønsted⁶⁸, sia la possibilità di essere drogati con altri elementi. I siti acidi di Lewis hanno la capacità di poter essere trasformati nei siti acidi di Brønsted mediante il processo di idratazione visto in *Fig. 2.6*. La possibilità di compiere un drogaggio con differenti elementi permette di modificare alcune proprietà, per esempio il V e Mo modificano le proprietà redox mentre il Nb l'acidità. L'elevata sostituzione degli atomi di W con elementi gli droganti comporta una distorsione della struttura cristallina, come accade nel caso del Mo⁶⁰ il quale porta alla formazione di strutture tipo Mo₅O₁₄. Grazie alla mobilità dei cationi presenti all'interno dei canali, è possibile effettuare anche un drogaggio in tali posizioni con differenti elementi^{64,69}; ciò è stato possibile dimostrarlo grazie sia alla variazione dei parametri di cella della struttura cristallina ma anche grazie alla variazione dei segnali dei termogrammi⁶⁹.

3.3. Gli alluminofosfati (AIPO):

Gli alluminofosfati sono una classe di composti aventi formula generale AlPO₄; essi sono in grado di generano strutture micro e meso-porose costituite da unità di AlO₄ e PO₄ le quali condividono i vertici. Le possibili strutture assumibili dagli AIPO sono svariate, alcune delle quali uguali a quelle assunte dalle zeoliti, poiché il sistema AlPO₄ è isoelettronico al (SiO₂)₂ (*Fig. 3.2*).

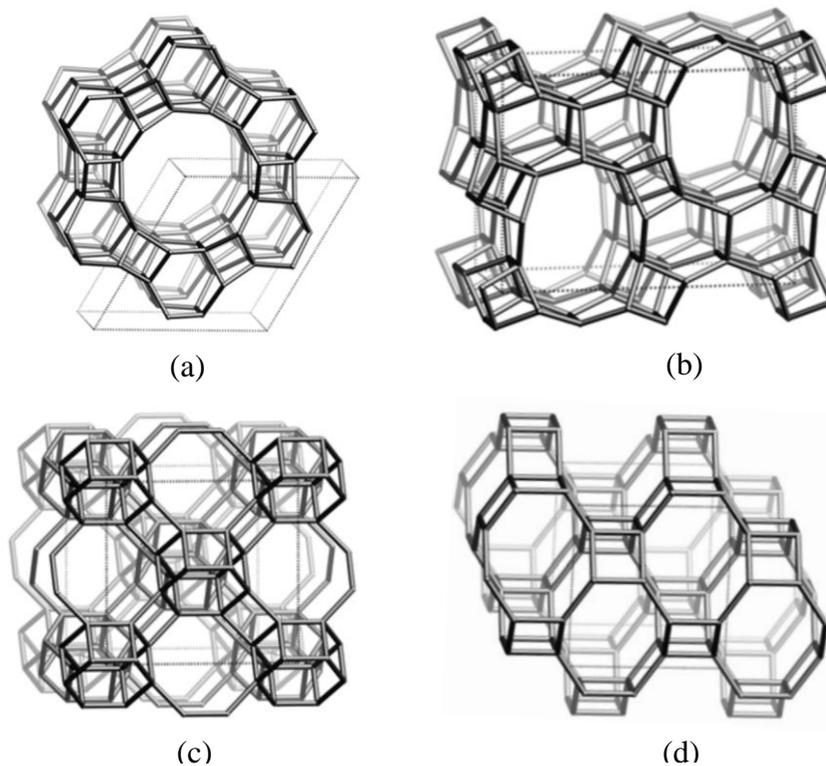


Fig. 3.2 Strutture di alcuni AIPO. (a) AIPO-5 (AFI); (b) AIPO-11 (AEL); (c) AIPO-18 (AEI); (d) AIPO-43 (GIS)⁷⁰

3. Scopo della tesi

La sintesi degli AlPO viene effettuata per via idrotermale in autoclave, nella quale viene posto un gel ottenuto utilizzando H_3PO_4 , Al_2O_3 e differenti templanti, come la diisopropil ammine o la trietil ammina, che permettono di generare la struttura voluta.

Gli AlPO possiedono siti acidi sia di Brønsted che di Lewis, la loro quantità può essere modificata variando sia la struttura ma anche la composizione dell'alluminofosfato. La composizione può essere effettuata mediante il drogaggio con elementi quali Co, Mg, V, Cr, Mn, alcuni dei quali migliorano anche le proprietà redox come per esempio il V.

Di particolare interesse sono gli AlPO-5 drogati con V e Co in quanto il primo incrementa le proprietà redox, mentre il secondo l'acidità. Sui sistemi contenenti V è ancora aperto il dibattito su come tale elemento sia presente in struttura, in particolar modo sulla presenza o meno del sistema $\text{V}=\text{O}^{71}$ (Fig. 3.3).

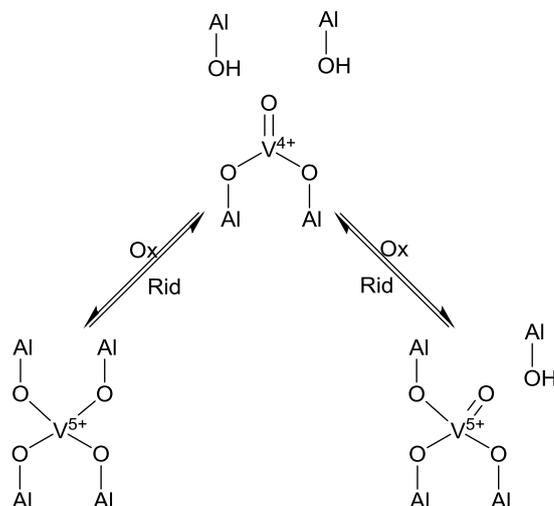


Fig. 3.3 Possibili strutture assunte dal V^{5+} all'interno del AlPO-5

Tali sistemi hanno trovato applicazione nel processo di deidrogenazione ossidativa di alcani leggeri ad olefine in quanto tali sistemi possiedono sia proprietà acido/base sia redox.⁷²

Anche nel caso degli AlPO-5 contenenti Co, gli studi si sono incentrati su come tale elemento si presenti all'interno della struttura. È stato osservato che il processo di calcinazione non influisce sullo stato di ossidazione dello ione Co^{2+} , il quale resta tale⁷³, ma subisce una distorsione della coordinazione tetraedrica. La sostituzione degli ioni Al^{3+} con gli ioni Co^{2+} e la distorsione della coordinazione comportano una variazione delle proprietà acido/base del sistema in quanto vengono generati sia nuovi legami P-OH, che incrementano i siti acidi Brønsted, sia delle vacanze vicine agli atomi di Co, che incrementano l'acidità secondo Lewis⁷⁴.

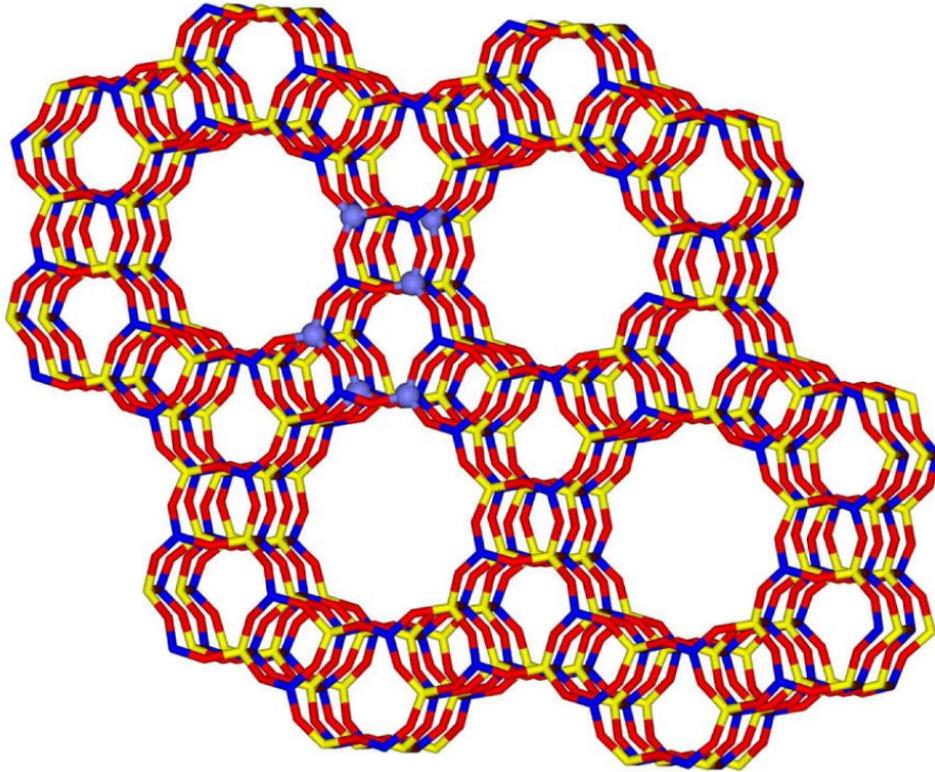


Fig. 3.4 Struttura del Co-ALPO-5. Gli atomi in *blu* indicano il P, gli atomi in *giallo* indicano l'Al, gli atomi in *rosso* indicano l'O, mentre le *sfere blu* indicano il Co⁷⁵

CAPITOLO 4

PARTE SPERIMENTALE

4.1. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori:

I catalizzatori studiati durante il mio periodo di tirocinio per il processo di ossididratazione in fase gas del glicerolo mediante processo one-pot sono raggruppabili nelle due classi di catalizzatori visti precedentemente. Essi sono stati sintetizzati e caratterizzati in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. J.M. Nieto dell'*Instituto de Tecnologia Quimica* dell'Università Politecnica di Valencia.

- Sintesi dei catalizzatori a base di W/O e W/V/O con struttura HTB:

I catalizzatori con struttura HTB utilizzati sono:

CAMPIONE	BASE	TRATTAMENTO
AC-014	W ₁ V _{0,2}	
AC-018	W ₁ V _{0,2}	Scambio ionico HCl 1M
AC-009	W ₁ V _{0,2}	Scambio ionico KHCO ₃ 0.1 M
AC-017	W ₁ V _{0,2}	Impregnazione KHCO ₃ 0.1 M
AC-008	W ₁ V _{0,2}	Scambio ionico KHCO ₃ 0.5 M
DO-263	W ₁ V _{0,15}	In sintesi KCl
DO-316	W ₁ V _{0,15}	In sintesi KCl
J-03	WO ₃	Scambio ionico con VOSO ₄

Tab. 4.1 Tabella riassuntiva dei catalizzatori utilizzati aventi struttura HTB.

Il catalizzatore AC-014, utilizzato come base per i successivi, è stato sintetizzato mediante processo idrotermale compiuto sul gel ottenuto dalle soluzioni acquose dei precursori di W e V, rispettivamente (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O (Sigma Aldrich, > 85% wt di WO₃) e VOSO₄ (Sigma Aldrich, ≥ 99,99% wt), in rapporto W: V pari a 1:0.3 insieme ad una soluzione di HCl tale da avere un pH pari a 1. Il gel così ottenuto è stato posto all'interno di una autoclave in acciaio inox rivestita in Teflon e riscaldata a 175°C per 48 ore a pressione autogena. Dopo tale periodo, il solido presente dentro l'autoclave è stato prelevato mediante

filtrazione, lavato e asciugato a 100°C per tutta la notte, dopo la quale viene compiuto un trattamento termico a 600°C per 2 ore in flusso di N₂.

I catalizzatori “SCAMBIATI” sono stati ottenuti ponendo il gel già asciutto, all’interno della soluzione presente in *Tab. 4.1*, per 4 ore sotto agitazione, dopo le quali il solido è stato lavato, asciugato per tutta la notte e trattato termicamente a 600°C per due ore in flusso di N₂.

Il catalizzatore “IMPREGNATO” è stato ottenuto mediante un processo di wet-impregnation sul gel già asciutto, il quale è stato posto all’interno di 10 mL di una soluzione di KHCO₃ 0,1 M per 10 minuti, dopo i quali è stata allontanata l’acqua mediante rotavapor e infine il solido è stato seccato a 100°C per tutta la notte e trattato termicamente a 600°C per due ore in flusso di N₂.

I catalizzatori DO-316 e DO-263 sono stati ottenuti partendo dai precursori (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O e VOSO₄, in rapporto W: V pari a 1:0.2 insieme ad una soluzione di KCl a differente concentrazione e di HCl tale da avere un pH pari a 1. Il gel ottenuto ha subito successivamente gli stessi trattamenti del AC-014.

Il catalizzatore J-03 è stato sintetizzato dal gel ottenuto utilizzando (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O e acido ossalico in rapporto molare W:acido pari a 1:3 e successivamente effettuando il trattamento idrotermale. Il solido ottenuto ha subito il processo di scambio ionico ponendolo all’interno della soluzione di VOSO₄ per sei ore dopo le quali è stato filtrato e lavato. Il suo trattamento termico è stato condotto a 450°C in azoto in quanto è stato osservato che a 600°C la struttura passa da esagonale a monoclina.

Il catalizzatore AC-002 è stato ottenuto mediante trattamento idrotermale del gel ottenuto dai precursori (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O (Sigma Aldrich, > 85% *wf* di WO₃), VOSO₄ (Sigma Aldrich, ≥ 99,99% *wf*), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O (GR per analisi, MERCK) e Nb(C₂O₄H)₅ (ABCR) posti in acqua con rapporto W:V:Mo:Nb pari a 1:0,1:0,5:0,15 insieme ad HCl tale da avere un pH pari a 1. Il gel ottenuto ha avuto il medesimo trattamento del catalizzatore AC-014.

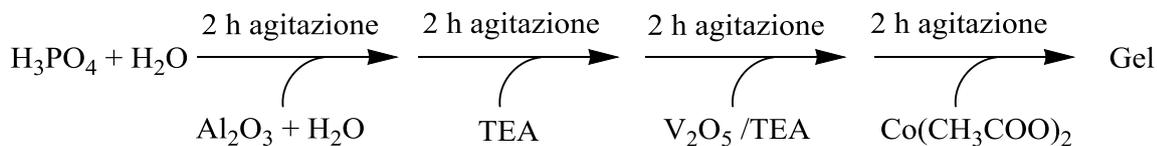
- Sintesi dei catalizzatori AIPO-5:

Gli AIPO-5 utilizzati sono:

- DO-378: CoAIPO;
- DO-370: VCoAIPO;
- DO-383: VCoAIPO + 1% V;

4. Parte sperimentale

La sintesi è stata condotta mediante trattamento idrotermale del gel ottenuto utilizzando come precursori H_3PO_4 (Riedel, 85% wt), Al_2O_3 sottoforma di pseudoboemite (Capatal B Vista, 90% wt), TEA (Aldrich, 99% wt), V_2O_5 (Merch Pro analisi) e $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e si procede secondo lo schema:



Campione	Gel		
	V_2O_5	CoO	TEA
DO-378	0	0.03	1.2
DO-370	0.05	0.02	1.3
DO-383	0.05+1%	0.02	1.3

Tab. 4.2 Quantità utilizzate per la preparazione dei gel per l'ottenimento dei vari AlPO-5 utilizzati

Il gel così ottenuto ha una composizione: $1\text{P}_2\text{O}_5 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{V}_2\text{O}_5 : y\text{CoO} : z\text{TEA} : 35\text{H}_2\text{O}$ dove x, y, e z corrispondono alle quantità presenti in Tab. 4.2, il quale subisce un trattamento idrotermale in autoclave in acciaio inox rivestita in Teflon riscaldata a 200 °C per 16 ore a pressione autogena. Dopo tale periodo il solido viene recuperato mediante centrifugazione a 10000 r.p.m., lavato con acqua distillata, asciugato a 100 °C per una notte e successivamente calcinato "in situ" all'interno del reattore a 550°C per 6 ore.

Il catalizzatore DO-383 è stato ottenuto mediante wet-impregnation sul DO-370 non calcinato, ponendo quest'ultimo all'interno di una soluzione di vanadil acetilacetato in metanolo. Il liquido è stato allontanato mediante rotavapor e il solido ottenuto è stato asciugato a 100°C per una notte e calcinato "in situ" all'interno del reattore a 550°C per 6 ore.

- Caratterizzazione dei catalizzatori:

La caratterizzazione dei catalizzatori è stata effettuata mediante l'ausilio di differenti tecniche d'indagine quali:

- Analisi SEM-EDX per la determinazione della morfologia e della composizione esatta, mediante l'utilizzo un microscopio JEOL 6300 operando a 20 kV, con una corrente di fascio pari a 2×10^{-9} A e 15 mm di distanza di lavoro. L'analisi quantitativa EDX è stata

effettuata utilizzando un sistema LINK ISIS Oxford con il programma SEMQUANT, che introduce la correzione ZAF. Il tempo di conteggio è stato di 100 s per gli elementi maggiori e minori.

- Analisi XRD per la determinazione della struttura mediante diffrattometro PANalytical X'Pert PRO con radiazioni $\text{CuK}\alpha$ e rivelatore X'Celerator in geometria Bragg-Brentano.
- Analisi BET per la determinazione dell'area superficiale utilizzando un Micromeritics ASAP 2000 e operando il degassaggio dei campioni sottovuoto a 130 °C.
- Analisi IR effettuata mediante spettrofotometro FT-IR PERKIN ELMER Spectrum One utilizzando il campione in pastiglia di KBr.
- Analisi RAMAN effettuata mediante REMSHAW RAMAN SYSTEM RM 1000 con microscopio confocale Leica DLML con obiettivo 5x, 20x e 50x, videocamera, rivelatore CCD e laser agli ioni di Argon a 514nm con potenza di 25mW. Il campione è stato posto all'interno di una cella Raman Linkam TS1500, in quanto permette l'acquisizione degli spettri quando il campione è sottoposto ad un flusso di gas variabile, oppure quando riscaldato o raffreddato mediante riscaldamento termoelettrico.

4.2. L'impianto:

L'impianto utilizzato per effettuare i test catalitici è riportato in *Fig. 4.1* ed è composto da tre zone:

- Zona di alimentazione:

L'alimentazione viene iniettata in linea mediante una pompa per siringhe a portata variabile, e spinto all'interno del reattore, nel quale vaporizza, mediante un flusso di N_2 regolato mediante una valvola a spillo (V-1). L' O_2 e la restante parte di N_2 necessaria vengono inviati in testa al reattore previo riscaldamento mediante una fascia termoelettrica (E-1). Le portate dei due gas vengono controllate mediante due mass-flow meter (FC) collegati ad un centralina e misurati mediante un flussimetro a bolle (F).

- Zona di reazione:

Il reattore (R-1) è costituito da un tubo in quarzo, con un diametro interno di 11 mm nel quale è presente un setto poroso dove viene posto il catalizzatore. Il reattore si trova all'interno di un forno verticale (E-2) ad una altezza tale da porre il letto catalitico nella zona isoterma. La temperatura del forno viene impostata tale da mantenere il letto catalitico

4. Parte sperimentale

alla temperatura desiderata, la quale viene letta mediante una termocoppia posta all'interno del reattore.

L'uscita del reattore è collegata a due gorgogliatori in serie contenenti acqua distillata e posti in un bagno di ghiaccio ad una temperatura di 0-2 °C (E-3), così da separare le specie condensabili dalle incondensabili. Gli incondensabili uscenti dal E-3 vengono inviati una parte al GC con rivelatore TCD, e un'altra flussimetro e quindi al vent.

L'intero sistema opera a pressioni leggermente superiori a quella atmosferica, circa 1,2-1,3 atm, così da garantire che tutti i gas vengano inviati al GC. La leggera sovrappressione viene generata mediante il set di valvole V-4 e V-5 poste a valle del reattore, mentre la valvola VS-1 è una valvola di emergenza a molla che è settata ad una pressione di 5-6 atm.

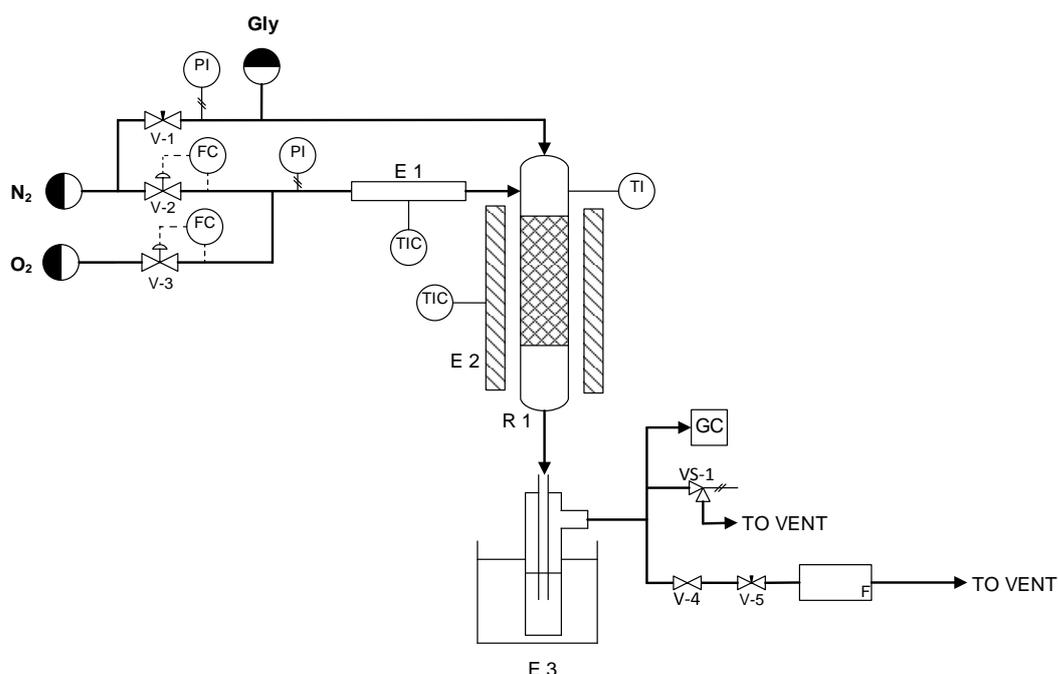


Fig. 4.1 Schema dell'impianto utilizzato per i test catalitici

- Il sistema di analisi:

L'analisi dei prodotti di reazione viene effettuata sia on-line per la determinazione della composizione della miscela di gas uscenti dal reattore, sia off-line per l'analisi del condensato presente all'interno dei gorgogliatori. Entrambe le analisi vengono effettuate mediante tecnica GC effettuate con l'ausilio del gascromatografo HP-5890 collegato ad un computer per la manipolazione dei dati. Tutte le tipologie di analisi utilizzano come carrier Ar, mentre il campionamento viene compiuto con l'ausilio di un loop gestito da valvole pneumatiche automatizzate. L'analisi on-line dei gas viene effettuata utilizzando due colonne in parallelo, una Silica Plot per separare l'aria e CO₂ e una Molecular Sieve per separare N₂, O₂ e CO. Gli eluiti vengono inviati al sistema di rivelazione di tipo TCD, nel

quale viene sfruttata la differente conducibilità termica del carrier derivante dalla presenza degli eluiti.

L'analisi off-line sul condensato viene effettuata previa preparazione del campione, in quanto la determinazione delle quantità viene compiuta mediante l'ausilio di uno standard interno, l'acido valerico, di cui ne viene aggiunta una quantità nota all'interno del campione. Il campione così preparato, viene iniettato mediante una microsiringa all'interno della camera di vaporizzazione del GC ed eluito in colonna grazie al carrier. La colonna utilizzata per l'analisi è una semi capillare OV-351 che permette di separare alcoli, aldeidi e acidi carbossilici. Gli eluiti vengono rivelati mediante il detector a ionizzazione di fiamma (FID), il quale sfrutta la corrente ionica che viene a generarsi quando l'eluito viene bruciato mediante una fiamma.

La quantificazione delle specie prodotte viene effettuata mediante l'utilizzo di fattori di risposta ottenuti dalle rette di taratura analizzando quantità note delle specie prodotte, in particolar modo sono state effettuate le tarature delle specie:

- CO;
- CO₂;
- Acetaldeide;
- Acido acetico;
- Propionaldeide;
- Acido propionico;
- Idrossiacetone;
- Acroleina;
- Acetone;
- Acido acrilico;
- Glycerol Formal (4-idrossimetil 1,3 diossolano+5 metil 1,3 diossano);
- Glicerolo.

Inoltre sono state condotte delle analisi ESI-MS su alcune fasi condensate per determinare la presenza di alcune specie non rivelabili con le tecniche precedentemente presentate.

4.3. Condizioni operative:

I test catalitici sono stati condotti utilizzando come alimentazione soluzioni acquose di glicerolo in concentrazioni tali da poter avere un'alimentazione che abbia le frazioni molarie Gly/O₂/H₂O/N₂ in un range 2-6/4-12/40/42-54.

4. Parte sperimentale

Le temperature a cui sono state condotte le prove sono comprese tra 270°C e 330°C in maniera tale da garantire sia la vaporizzazione della soluzione di glicerolo ma anche di sfavorire le reazioni parassite, in quanto è stato osservato che a temperature superiori i 330°C prevalgono le ossidazioni che portano ai CO_x.

I tempi di contatto calcolati come time factor ($\frac{m_{cat}}{\dot{V}_{gas}}$) a temperatura ambiente, sono compresi tra 0,0014 $\frac{g \cdot min}{mL}$ e 0,026 $\frac{g \cdot min}{mL}$ poiché, sia da studi precedenti che dalle prove effettuate, è stato osservato che in tale range si ottengono i migliori risultati.

I test per la determinazione del potere ossidante dei catalizzatori è stata effettuata utilizzando come reagente acroleina. L'alimentazione in questo caso avviene iniettando in linea, mediante due pompe per siringhe, H₂O e acroleina pura in quanto con tale sistema si evita la polimerizzazione dell'acroleina e quindi una modifica della composizione dell'alimentazione.

La durata di ogni test catalitico è stata di 60 minuti in quanto il processo catalitico si stabilizza in pochi minuti.

4.4. Elaborazione dati:

Dopo aver ottenuto i cromatogrammi e quindi le aree delle specie è possibile risalire alle loro quantità.

Nel caso della determinazione degli incondensabili il calcolo delle moli è:

$$moli_i^{out} = \frac{Area_i}{F.R._i}$$

Dove $F.R._i$ è il fattore di risposta della specie determinato mediante la costruzione della retta di taratura.

Mentre nel caso della determinazione delle specie condensate nei gorgogliatori, il calcolo compiuto è:

$$moli_i^{out} = \frac{Area_i * moli_{s.i.}}{F.R._i * Area_{s.i.}}$$

Rispetto alla formula precedente, in questa sono presenti le moli e l'area dello standard interno aggiunti al campione prima di effettuare l'analisi.

Avendo così ottenuto le moli di tutte le specie è possibile calcolare i principali parametri caratteristici del processo quali conversione, selettività e resa.

Poiché le specie ottenute hanno un numero differente di atomi di C, le moli delle specie vengono riportate in moli di C:

$$\text{moli } C_i^{\text{out}} = \text{moli}_i^{\text{out}} * n^{\circ}C_i$$

Il calcolo della conversione viene effettuato:

$$X = \frac{\text{moli } C_{gly}^{\text{in}} - \text{moli } C_{gly}^{\text{out}}}{\text{moli } C_{gly}^{\text{in}}} * 100$$

Dove le moli in ingresso di glicerolo sono calcolate misurando la variazione di peso della siringa utilizzata per l'iniezione della soluzione.

Il calcolo della resa delle singole specie è:

$$Y_i = \frac{\text{moli } C_i^{\text{out}}}{\text{moli } C_{gly}^{\text{in}}} * 100$$

Mentre la selettività di ogni singolo composto si ottiene:

$$S_i = \frac{Y_i}{X}$$

E' necessario calcolare anche la quantità di pesanti formati, cioè tutti quei prodotti altobollenti o non eluiti durante l'analisi GC-FID o depositati sulla superficie del catalizzatore o nelle pareti del reattore.

Essi vengono determinati per differenza dalla somma delle selettività o dal bilancio al carbonio:

$$S_{pes.} = 100 - \sum_i S_i$$

$$\text{Bilancio al C} = \frac{\sum_i Y_i}{X}$$

Oltre ai prodotti di cui è stata costruita la retta di taratura, durante la reazione, vengono ottenuti altri prodotti i quali però si presentano in quantità molto basse tali da non poter essere determinati singolarmente, di cui però è necessario tenerne conto, per far ciò sono stati calcolati il numero di moli della specie "altri" utilizzando come area la somma delle singole aree e come fattore di risposta e atomi di carbonio una media dei fattori di risposta e di atomi di carbonio noti.

CAPITOLO 5

RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1. Caratterizzazione dei sistemi a base di W/O e W/V/O con struttura HTB:

Le caratterizzazioni sui catalizzatori hanno permesso di ottenere i seguenti risultati:

Campione	Trattamento	Struttura	Composizione	BET (m ² /g)	FA/DME
AC-014	/	HTB	W ₁ V _{0,2}	20	1
AC-018	S. HCl 1M	HTB	W ₁ V _{0,19}	30	n.d
AC-009	S. K ⁺ 0,1M	HTB	W ₁ V _{0,22} K _{0,11}	16	10,9
AC-017	I. K ⁺ 0,1M	HTB	W ₁ V _{0,2} K _{0,08}	16,5	8,4
AC-008	S. K ⁺ 0,5M	HTB	W ₁ V _{0,2} K _{0,21}	12	14,5
DO-263	Sint K ⁺ 0,33	HTB	W ₁ V _{0,15} K _{0,05}	5	2,5
DO-316	Sint. K ⁺ 2	HTB	W ₁ V _{0,15} K _{0,1}	6	11
J-03	(WO ₃ +V)	h-WO ₃	W ₁ V _{0,15}	26	n.d.
AC-002	/	Ps-C	W ₁ V _{0,03} Mo _{0,44} Nb _{0,14}	30	n.d

Tab. 5.1 Tabella con le principali proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori a base di W/O e W/V/O

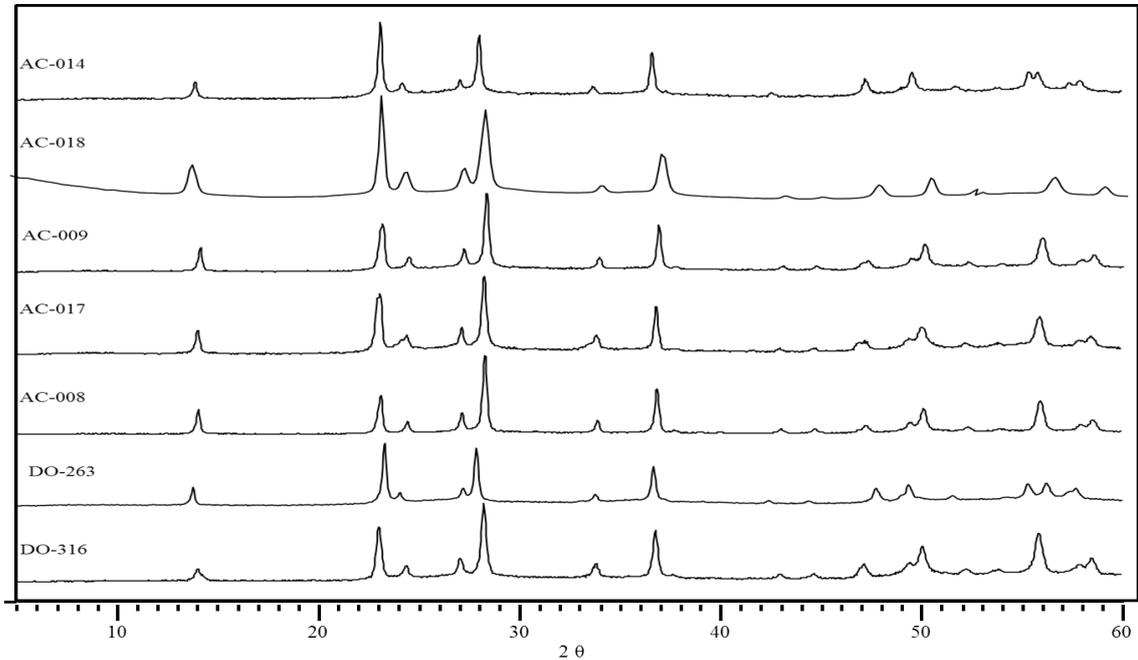
-Analisi strutturale:

La struttura dei catalizzatori, elencati in *Tab. 5.1*, è stata determinata mediante diffrazione a raggi X (XRD), i cui diffrattogrammi sono riportati in *Graf. 5.1*, *Graf. 5.2*, e *Graf. 5.3*. In *Graf. 5.1* sono riportati i diffrattogrammi dei catalizzatori a base di W/V/O contenenti ioni K⁺; si evince che tutti i diffrattogrammi presentano i medesimi riflessi i cui principali a 2θ 23°, 28° e 36° sono riconducibili ai piani (001), (200) e (202) del WO₃ con struttura esagonale³. L'unica variazione è nella differente percentuale di cristallinità. Il *Graf. 5.2* riporta il diffrattogramma del catalizzatore J-03 il quale presenta anch'esso una struttura esagonale con i medesimi riflessi visti precedentemente.

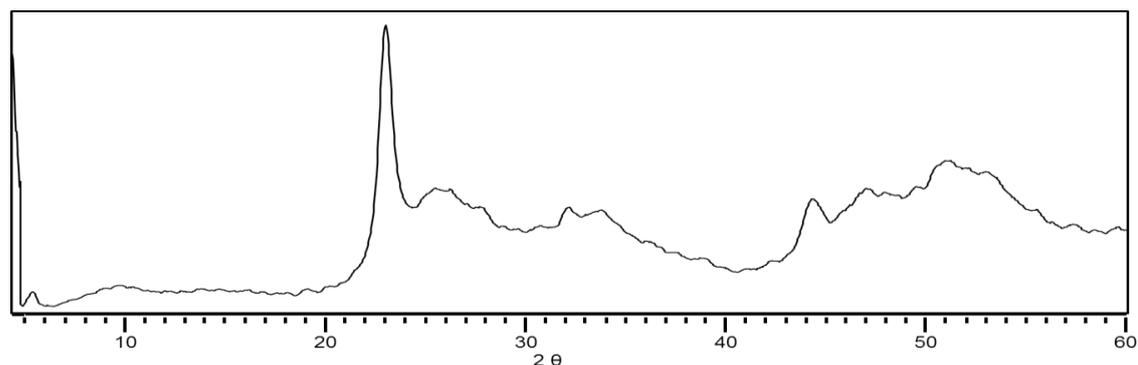
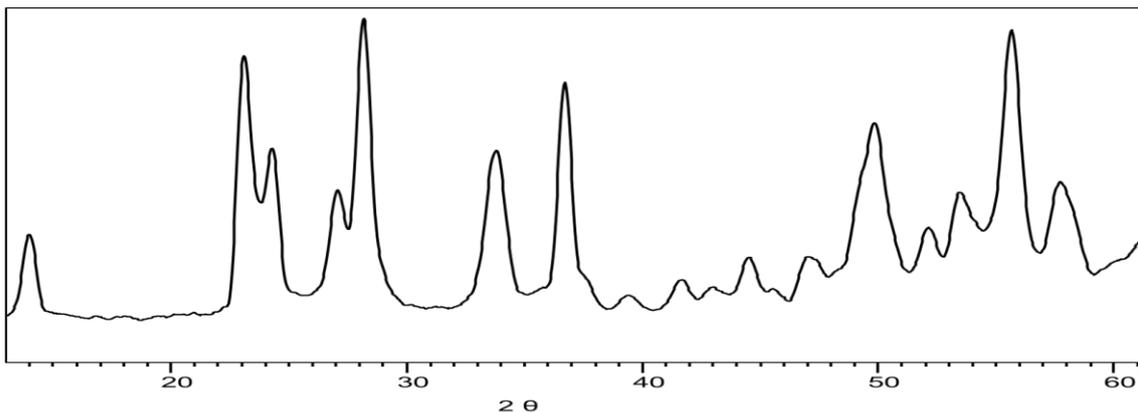
Il *Graf. 5.3* riporta il diffrattogramma del catalizzatore AC-002; in questo caso gli unici riflessi interessanti sono a 23° e 46° che sono riconducibili ai piani (001) e (002) della struttura esagonale.

5. Risultati e discussioni

Il diffrattogramma indica che la struttura ha una continuità nel piano c , mentre i piani a e b non possiedono un ordine ben definito o, per lo meno, possiedono una periodicità a corto raggio. Medesimo risultato è stato ottenuto nei sistemi che possiedono un elevato contenuto in $\text{Mo}^{60,76}$.



Graf. 5.1 Diffrattogrammi XRD dei sistemi a base di W/V/O con struttura HTB



5. Risultati e discussioni

- Analisi morfologica e della composizione:

Grazie alle analisi SEM-EDX è stato possibile determinare sia la morfologia che la composizione dei catalizzatori sintetizzati. Le immagini SEM riportate in *Fig. 5.1* e *Fig. 5.2* mostrano che i catalizzatori si presentano morfologicamente come nano-fili con una lunghezza media di 2-3 μm , in accordo con i risultati riportati in letteratura⁵⁸. Confrontando le immagini SEM dei catalizzatori con struttura HTB, è possibile affermare che i differenti trattamenti, quali lo scambio ionico e l'impregnazione, non ne modificano la morfologia.

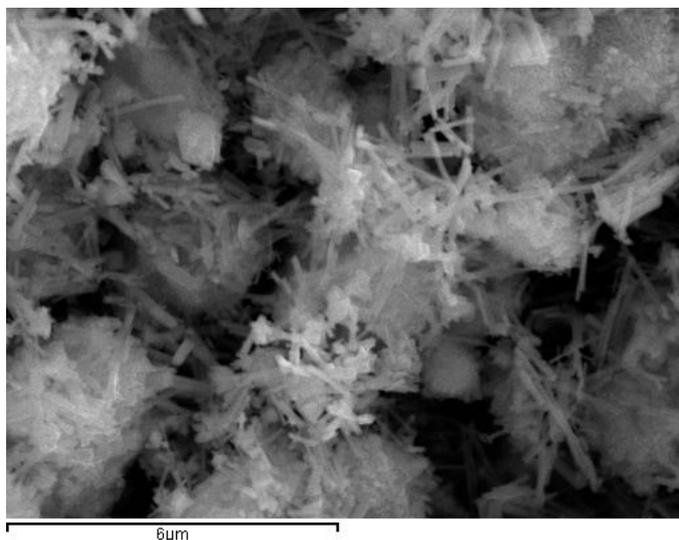


Fig. 5.1 Immagine SEM del catalizzatore AC-014

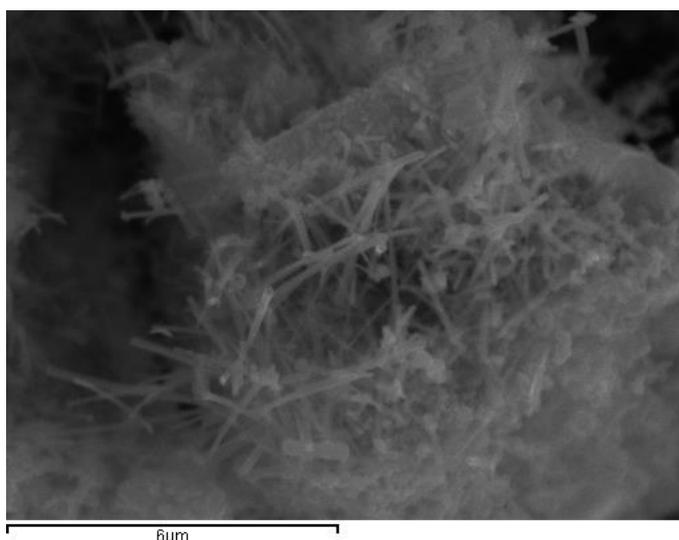


Fig. 5.2 Immagine SEM del catalizzatore DO-263

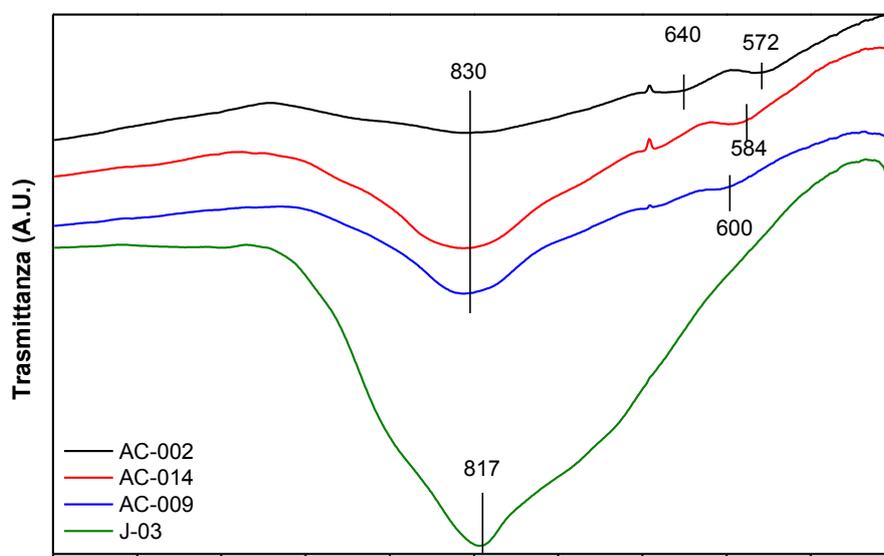
I risultati ottenuti dalle analisi EDX indicano che i differenti trattamenti condotti per l'ottenimento dei catalizzatori contenenti gli ioni K^+ , oltre a non modificare la morfologia, non modificano la composizione del sistema base W/V/O.

- Analisi delle proprietà acide:

Lo studio delle proprietà acide dei catalizzatori è stato effettuato tramite prove di reattività, utilizzando come molecola sonda metanolo poiché, come riportato in letteratura⁷⁷, è stato osservato che in funzione della tipologia di sito catalitico (acido o redox), la molecola viene trasformata in formaldeide (FA) o dimetil etere (DME). La FA viene ottenuta mediante ossidazione del metanolo sui siti redox, mentre il DME viene ottenuto mediante condensazione di due molecole di metanolo grazie ai siti acidi. La caratteristica principale di questo processo è l'assenza di ulteriori reazioni parallele; mentre per evitare le reazioni consecutive è necessario operare a basse conversioni di metanolo. I risultati riportati in *Tab. 5.1* sono stati calcolati effettuando il rapporto delle selettività di FA e DME a conversione in metanolo del 30%. Confrontando i risultati ottenuti con i diversi catalizzatori si evince che la presenza del potassio porta ad un notevole cambiamento sia delle proprietà acido/base che redox; è possibile osservare un netto incremento del rapporto FA/DME, generato dalla diminuzione del numero di siti acidi. Questa è tanto più marcata quanto maggiore è la quantità di ioni potassio presenti.

- Analisi FT-IR:

In *Graf. 5.4* è riportata la regione degli spettri FT-IR di alcuni dei sistemi catalitici compresa tra 1200 e 450 cm^{-1} . La zona compresa tra 4000 e 1200 cm^{-1} presenta soltanto una banda a circa 3400 cm^{-1} correlabile alla transizione vibrazionale di stretching del legame O-H generato sia dalla presenza di acqua adsorbita.



Graf. 5.4 Spettri FT-IR di alcuni catalizzatori a base di W/V

5. Risultati e discussioni

Lo spettro del catalizzatore J 03 mostra una unica banda a 817 cm^{-1} riconducibile allo stretching del legame W-O. Gli spettri dei sistemi AC-014 e AC-009 mostrano le medesime bande a 830 cm^{-1} e circa 590 cm^{-1} riconducibili rispettivamente allo stretching del legame W-O ed al rocking dei legami W-O-W e W-O-V. Molto simile ai precedenti è lo spettro del catalizzatore AC-002 il quale, oltre a presentare la banda a 830 cm^{-1} , presenta due bande a 640 e 572 cm^{-1} riconducibili al rocking dei legami W-O-X, con X=Mo, Nb e V⁵⁸.

5.2. Caratterizzazione dei sistemi AlPO-5:

La caratterizzazione dei sistemi AlPO-5 ha permesso di ottenere i seguenti risultati:

Campione	Struttura	Composizione	BET (m ² /g)	NH ₃ (μmol/g)	NH ₃ (μmol/m ²)
DO-378 (Co-AlPO)	AFI	Co _{0,022} Al _{0,46} P _{0,52}	264	330,6	1,1
DO-370 (VCo-AlPO)	AFI	V _{0,005} Co _{0,031} Al _{0,47} P _{0,53}	298	240,7	0,9
DO-383(VCo-AlPO+V)	AFI	V _{0,008} Co _{0,019} Al _{0,49} P _{0,51}	192	248,6	1,3

Tab. 5.2 Tabella riassuntiva dei risultati delle caratterizzazioni degli alluminio fosfati utilizzati

-Analisi per la determinazione dell'area superficiale e delle proprietà acide:

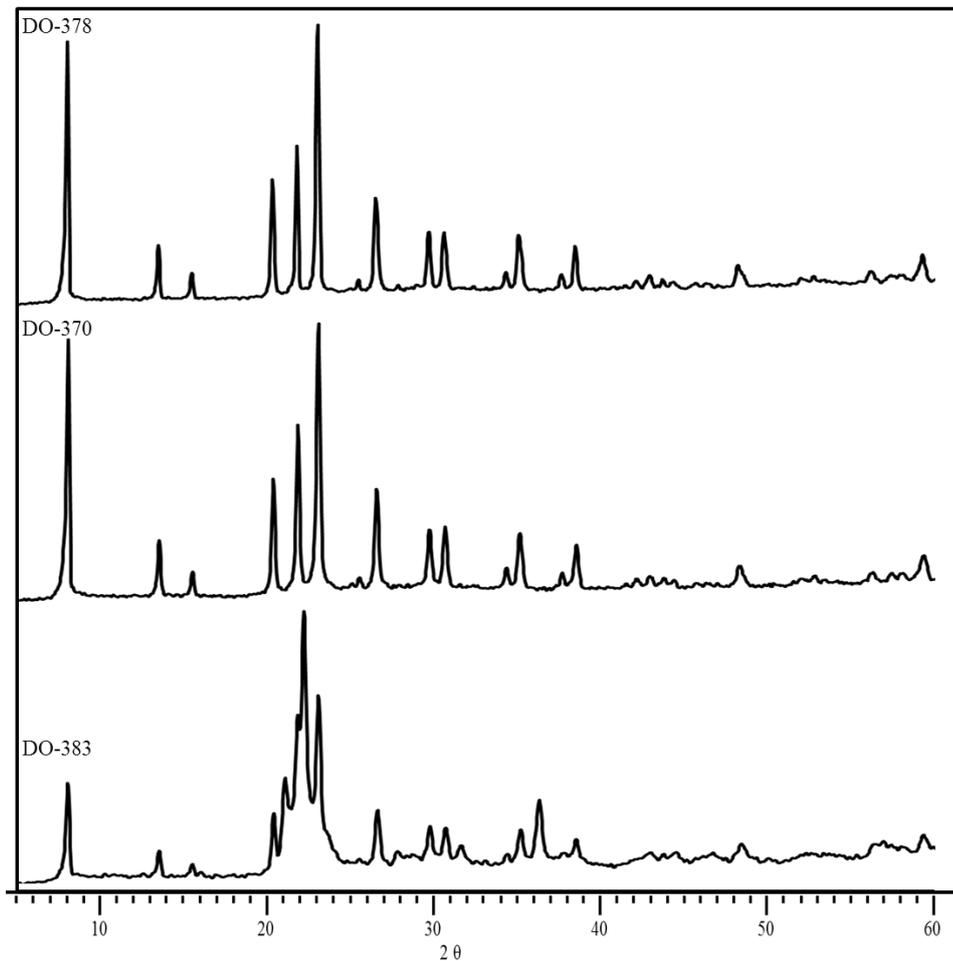
La determinazione dell'area superficiale specifica mediante tecnica BET, indica che i catalizzatori possiedono un'elevata area superficiale, riconducibile alla mesoporosità della struttura. E' possibile anche osservare che la deposizione di specie di vanadio sul catalizzatore DO-383 ne diminuisce l'area superficiale; ciò è ipotizzabile in quanto esse vadano ad occluderne i canali.

Lo studio delle caratteristiche di acidità, effettuata mediante tecnica TPD con NH₃, ha mostrato che i catalizzatori possiedono un'elevata acidità totale, riconducibile all'elevata area superficiale specifica.

-Analisi strutturale:

L'analisi diffrattometrica a raggi X ha permesso di determinare la struttura cristallina dei catalizzatori. I diffrattogrammi riportati in *Graf. 5.5* mostrano che i catalizzatori DO-378 e DO-370 presentano i medesimi riflessi, i cui principali a 2θ 7° , 20° , 21° e 22° sono riconducibili ai piani (100), (210), (002) e (211) della struttura zeolitica di tipo AFI. Inoltre, è possibile osservare che è presente una sola fase; questo dimostra che gli ioni di Co e V sono stati incorporati all'interno della struttura. Il catalizzatore DO-383 presenta invece un

diffattogramma leggermente differente dai precedenti, suggerendo l'esistenza di un'altra fase; non è stato però ancora possibile determinarne la natura.



Graf. 5.5 Diffattogrammi dei catalizzatori AlPO-5

-Analisi morfologica e della composizione:

L'analisi della morfologia e della composizione è stata eseguita mediante tecnica SEM-EDX. Le immagini SEM mostrano che i tre catalizzatori presentano la medesima morfologia, costituita da aggregati laminari che formano delle microsfele. L'analisi EDX ha permesso di determinare la composizione del sistema finale, riportate in Tab. 5.2. Si può osservare che le quantità di V contenute nel sistema finale sono molto inferiori rispetto a quelle presenti nel gel di sintesi, indicando una scarsa capacità del V di essere incorporato in struttura e sostituire gli atomi di Al e P.

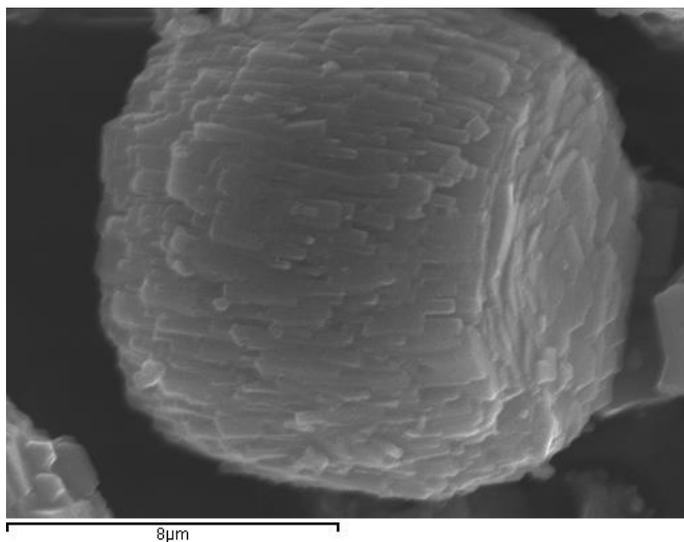


Fig. 5.3 Immagine SEM del catalizzatore DO-378

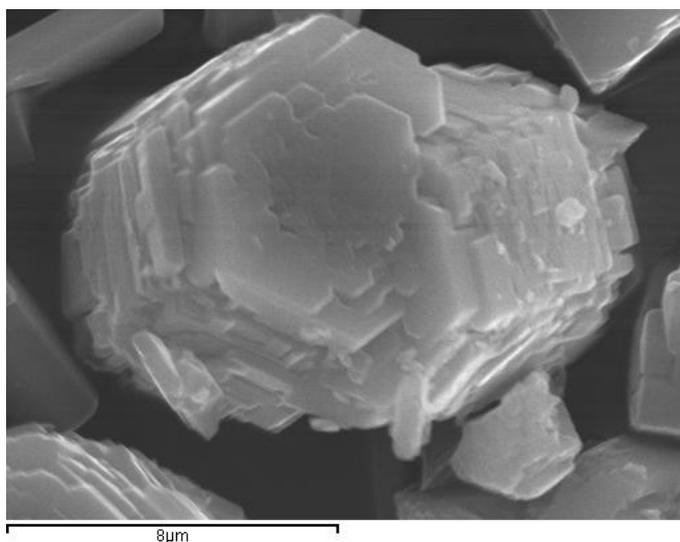


Fig. 5.4 Immagine SEM del catalizzatore DO-370

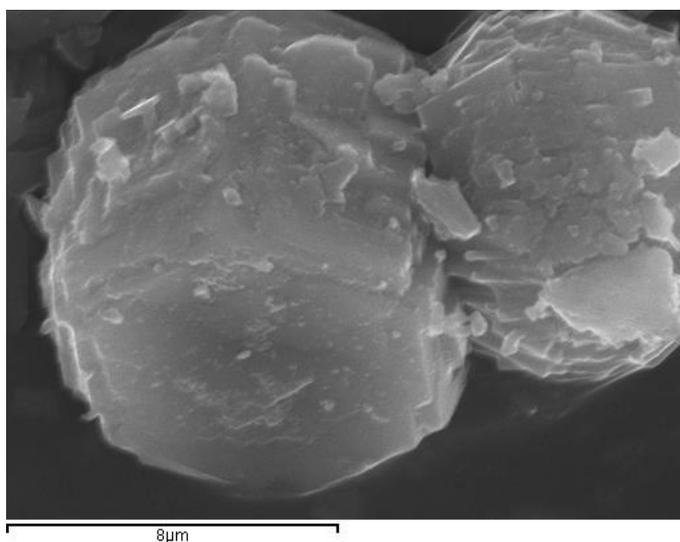


Fig. 5.5 Immagine SEM del catalizzatore DO-383

5.3. Studio del catalizzatore AC-014:

Preliminarmente allo studio dell'influenza degli ioni H⁺ sul processo ossididratativo, è stato completato l'analisi inerente il catalizzatore usato come base per i successivi sistemi, il catalizzatore AC-014. Su tale sistema, sono già stati condotti degli studi^{3,58} che hanno permesso di determinare l'influenza temperatura sul suo comportamento catalitico.

La prima prova è stata effettuata per indicare la capacità del AC-014 a riprodurre i dati già presenti in letteratura, in quanto proveniente da un differente batch di sintesi. In *Tab. 5.3* sono riportati i dati di selettività e conversione ottenuti col catalizzatore AC-014 e i dati del catalizzatore riportato in letteratura, indicato con la sigla "WV-3".

Camp.	Conv. Gly	Conv.Ox	SELETTIVITA' (%)									Bil. C
			ACD	ACR	ACT	AA	CO ₂	CO	OTH	ACR+AA	CO _x	
WV-3 ⁵⁸	100	-	2,6	9,8	4,3	25,8	22,6	24	3,8	35,6	46,7	92,9
Pellett	94,2	57,7	4,4	16,7	9,7	24,8	19,2	18,5	2,2	41,5	37,7	95,5

Tab. 5.3 Riproducibilità dei dati del catalizzatori AC-014 rispetto al WV-3. Le prove sono state condotte a 290°C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di 0,011 $\frac{g \cdot min}{mL}$ utilizzando il catalizzatore sottoforma di pellett con dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

Il confronto delle due serie di dati dimostra che il catalizzatore AC-014 permette di riprodurre i dati già esistenti.

Successivamente è stata studiata l'influenza della forma fisica del catalizzatore, andando a determinare quale tra pellett e polvere sia la migliore. In *Tab. 5.4* sono riportati i risultati ottenuti; essi indicano che la forma non influenza il processo catalitico, permettendo così di utilizzare entrambe le forme.

Camp.	Conv. Gly	Conv. Ox	SELETTIVITA' (%)									Bil. C
			ACD	ACR	ACT	AA	CO ₂	CO	OTH	ACR+AA	CO _x	
Polvere	100	53,9	5,4	22,4	9,3	23,1	17,5	17,5	1,6	45,5	35	96,8
Pellett	100	62,4	5,2	20,6	8,7	25,4	17,7	16,2	3,7	46	33,9	97,4

Tab. 5.4 Influenza della forma del catalizzatore. Le prove sono state condotte a 290°C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di 0,011 $\frac{g \cdot min}{mL}$. I pellett hanno dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

Dai risultati riportati in letteratura si osserva che i sistemi a base di W con struttura HTB presentino un miglioramento delle proprietà catalitiche dopo alcune ore di attività. Per determinare se il processo di attivazione è funzione della sola temperatura o del processo catalitico, come osservano nei sistemi a base di Mo/V/W per l'ossidazione selettiva dell'acroleina, si è pensato di studiare un possibile processo di attivazione, che prevede il solo trattamento termico. Il processo di attivazione prevede il trattamento termico "in situ"

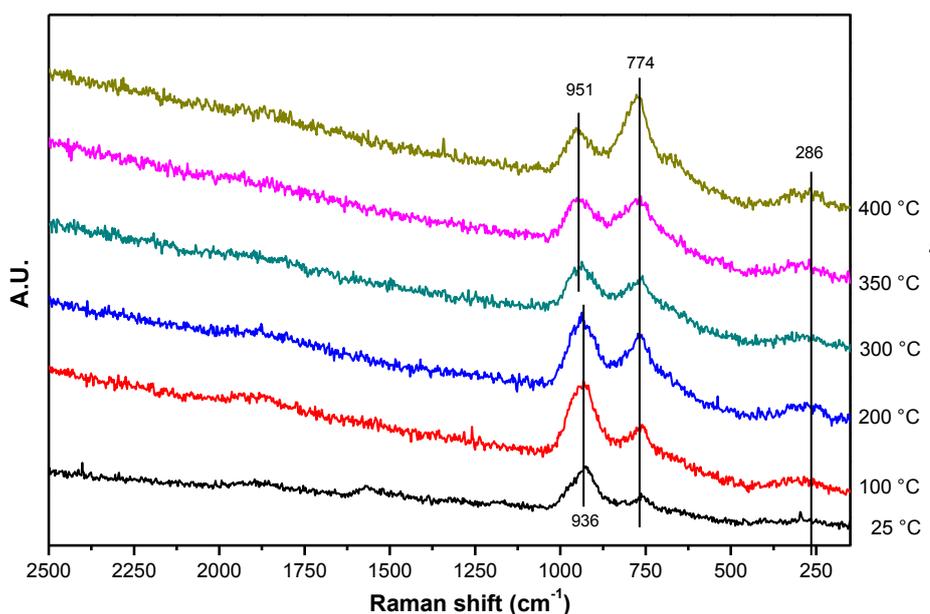
5. Risultati e discussioni

del catalizzatore a 350°C per 2 ore in flusso di N₂. Dai dati riportati in *Tab. 5.5*, ottenuti utilizzando il catalizzatore attivato e non attivato, si osserva che il processo di attivazione ha un notevole effetto sul processo catalitico. In particolare si nota che il trattamento porta all'incremento della selettività in acroleina e alla diminuzione della selettività in CO_x.

Camp.	Conv. Gly	Conv. Ox	SELETTIVITA' (%)									Bil. C
			ACD	ACR	ACT	AA	CO ₂	CO	OTH	ACR+AA	CO _x	
Non attivato	94,2	57,7	4,4	16,7	9,7	24,8	19,2	18,5	2,2	41,5	37,7	95,5
Attivato	100	62,4	5,2	20,6	8,7	25,4	17,7	16,2	3,7	46	33,9	97,4

Tab. 5.5 Influenza del processo di attivazione. Le prove sono state condotte a 290°C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di $0,011 \frac{g \cdot min}{mL}$. Il catalizzatore è in pellet con dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

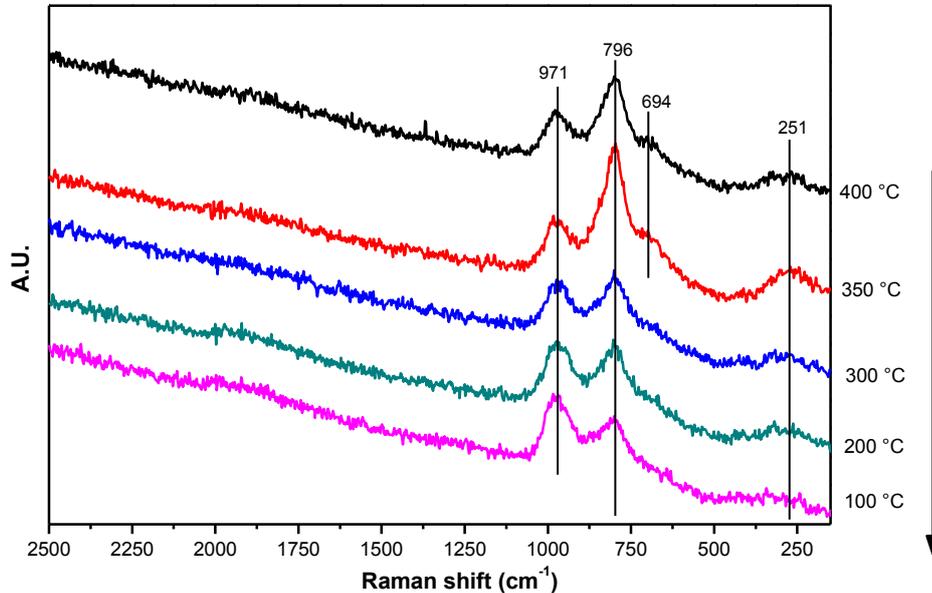
Per determinare la causa del cambiamento del comportamento catalitico, sono state condotte delle analisi mediante spettroscopia RAMAN, simulando il processo di attivazione del catalizzatore, ponendolo in flusso di N₂ e sotto riscaldamento. Il riscaldamento è stato compiuto impostando delle rampe di temperatura di 10°C/min fino al raggiungimento della temperatura scelta per l'acquisizione dello spettro, durante la quale il campione viene mantenuto a tale temperatura mediante isoterma.



Graf. 5.6 Spettri RAMAN del catalizzatore AC-014 non attivato riscaldandolo in flusso di N₂.

Gli spettri riportati in *Graf. 5.6* e *Graf. 5.7* presentano tre differenti bande, la prima, compresa tra 930 e 970 cm⁻¹, derivante dallo stretching W=O; la seconda, compresa tra 770 e 790 cm⁻¹, derivante dallo stretching O-W-O e la terza, compresa tra 250 e 290 cm⁻¹, derivante dallo stretching del legame V=O e/o dalle catene V-O-W³.

Osservando il set di spettri in *Graf. 5.6* si osserva che l'incremento della temperatura comporta un differente aumento dell'intensità delle bande. In particolar modo si nota che dopo 200°C, la banda a 774 cm⁻¹ diviene predominante rispetto alla banda a 936 cm⁻¹. Confrontando gli spettri in *Graf. 5.6* e *Graf. 5.7* si osserva che alla conclusione del raffreddamento, la banda a 796 cm⁻¹ ha una intensità superiore rispetto alla banda misurata

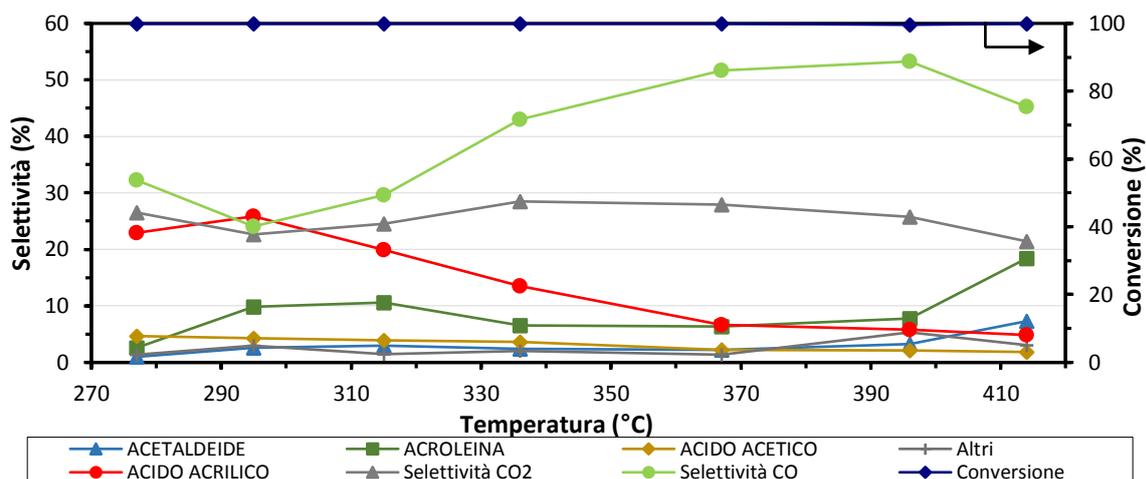


Graf. 5.7 Spettri RAMAN del catalizzatore AC-014 ottenuti durante procedura di raffreddamento in flusso di N₂.

durante la fase di riscaldamento. Per comprendere con esattezza le cause di questa variazione è necessario compiere ulteriori studi. Successivamente si è passati ad ottimizzare il processo ossididratativo. L'ottimizzazione è stata effettuata determinando l'influenza della composizione dell'alimentazione e del tempo di contatto sulle performance catalitiche. Mentre, come detto precedentemente, lo studio della temperatura è già presente in letteratura⁵⁸ (*Graf. 5.8*) ed ha dimostrato che la temperatura ottimale è di 290°C. Per tale motivo tutte le successive prove sono state condotte alla medesima temperatura.

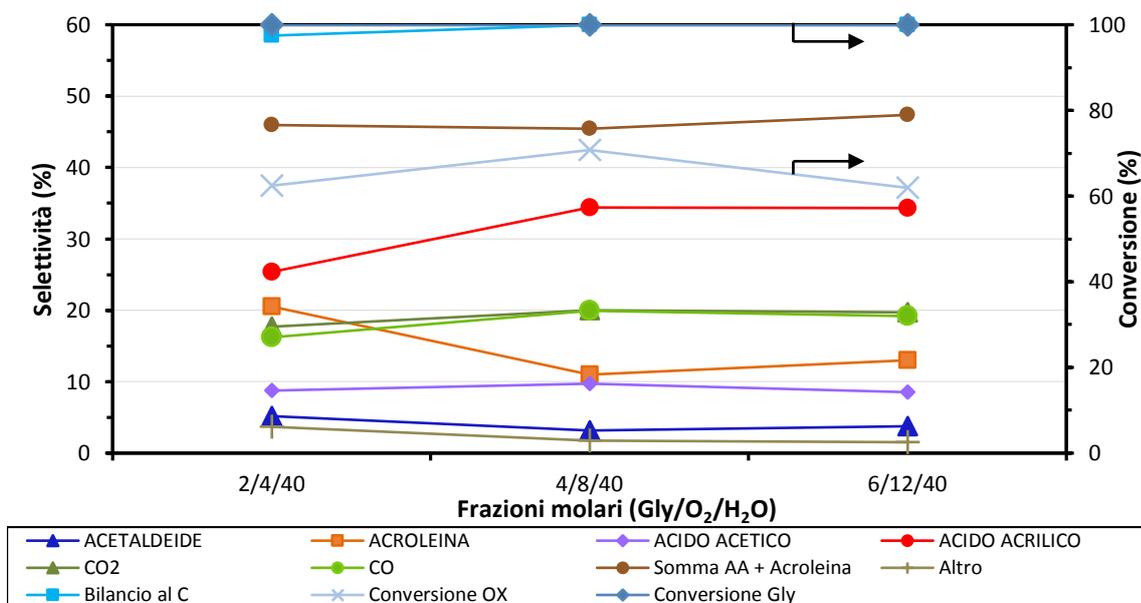
Lo studio sull'influenza della composizione dell'alimentazione ha previsto due set di prove: il primo ha permesso di determinare l'influenza della concentrazione di glicerolo ed O₂, il cui rapporto delle frazioni molari è stato mantenuto pari a 1:2. Il secondo set ha permesso di determinare l'influenza della pressione parziale di O₂ mantenendo costante la frazione di glicerolo pari al 6%.

5. Risultati e discussioni



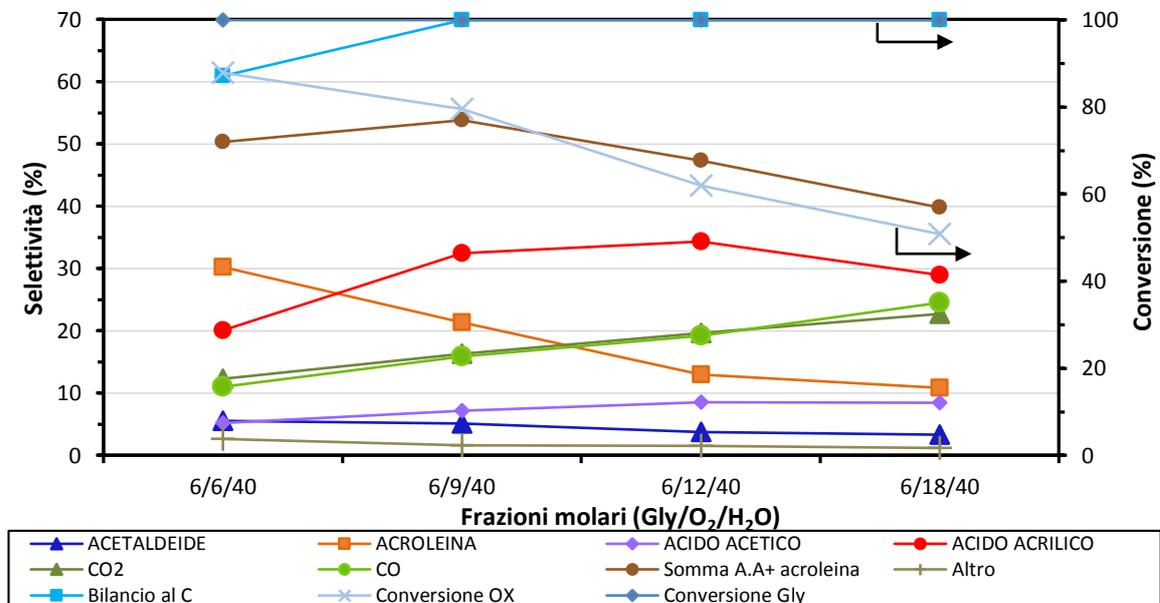
Graf. 5.8 Andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura del catalizzatore WV-3⁵⁸. Le prove sono state condotte con una alimentazione gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di 0,011 $\frac{g \cdot min}{mL}$. Il catalizzatore utilizzato è in pellett con dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

Dai risultati riportati in Graf. 5.9 si osserva che l'incremento della concentrazione dell'alimentazione ha un effetto positivo sia sulla selettività in acido acrilico che sulla produttività. L'incremento in acido acrilico è dovuto alla maggiore pressione parziale di O₂ che favorisce l'ossidazione dell'acroleina, la cui selettività cala. Incrementando ulteriormente le concentrazioni, le selettività non cambiano. Ciò è ipotizzabile che derivi dall'elevata velocità di reazione che non permette la saturazione dei siti e la conseguente variazione delle selettività.



Graf. 5.9 Andamento del comportamento catalitico in funzione della diluizione dell'alimentazione mantenendo un rapporto Gly:O₂ pari a 1:2. Le prove sono state condotte a 290°C con un tempo di contatto di 0,011 $\frac{g \cdot min}{mL}$ utilizzando il catalizzatore sottoforma di pellett con dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

I risultati riportati in *Graf. 5.10*, ottenuti incrementando esclusivamente la frazione molare di O₂, indicano, in concomitanza con quanto visto negli studi precedenti, che la pressione parziale ha un ruolo chiave nel processo ossididratativo. E' possibile osservare che l'incremento della pressione parziale di O₂ favorisce dapprima l'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico, raggiungendo la selettività massima in quest'ultimo del 35%, e successivamente l'ossidazione totale che porta all'incremento della selettività nei CO_x. L'aumento del potere ossidante deriva dall'incremento della quantità di ioni V⁵⁺, responsabili assieme agli ioni V⁴⁺, dell'instaurazione del ciclo redox. Analizzando il risultato ottenuto con la minima pressione parziale, si osserva che il bilancio al carbonio non è unitario, ciò deriva dalla formazione dei pesanti; tale formazione è dovuta all'incremento delle reazioni parassite di condensazione tra le molecole presenti sulla superficie a causa della bassa velocità delle reazioni di ossidazione.



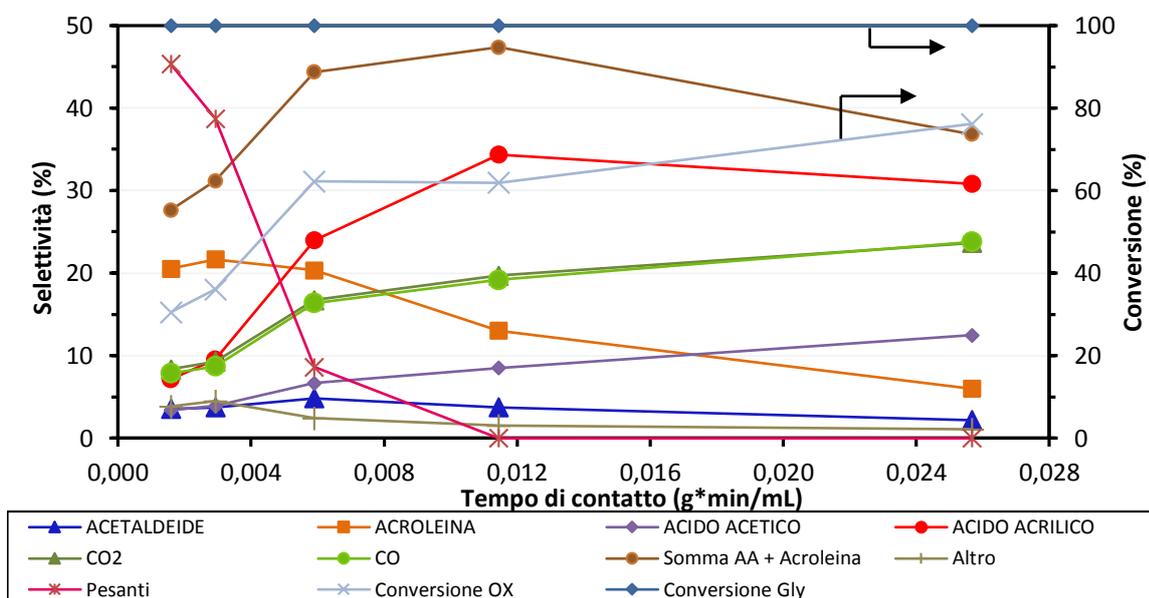
Graf. 5.10 Andamento del comportamento catalitico in funzione della pressione parziale di O₂ mantenendo la frazione Gly:H₂O pari a 6:40. Le prove sono state condotte a 290°C con un tempo di contatto di 0,011 $\frac{g \cdot min}{mL}$ utilizzando il catalizzatore sottoforma di pellett con dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

Concludendo, questi risultati spingono ad ipotizzare che lo stadio cineticamente determinante di tutto il processo ossididratativo sia la riossidazione del catalizzatore.

Infine è stato condotto lo studio del tempo di contatto riportato in *Graf. 5.11*, il quale mostra con evidenza quale sia lo schema di reazione del processo ossididratativo. Osservando i risultati ottenuti a basso tempo di contatto, si nota un'elevata quantità di pesanti. Effettuando l'analisi ESI-MS sulle soluzioni acquose nei sistemi di accumulo, è stato osservato un segnale con un rapporto *m/z* pari a 171 (148+23) riconducibile all'emiacetale derivante dal processo di condensazione tra glicerolo ed acroleina. Tale

5. Risultati e discussioni

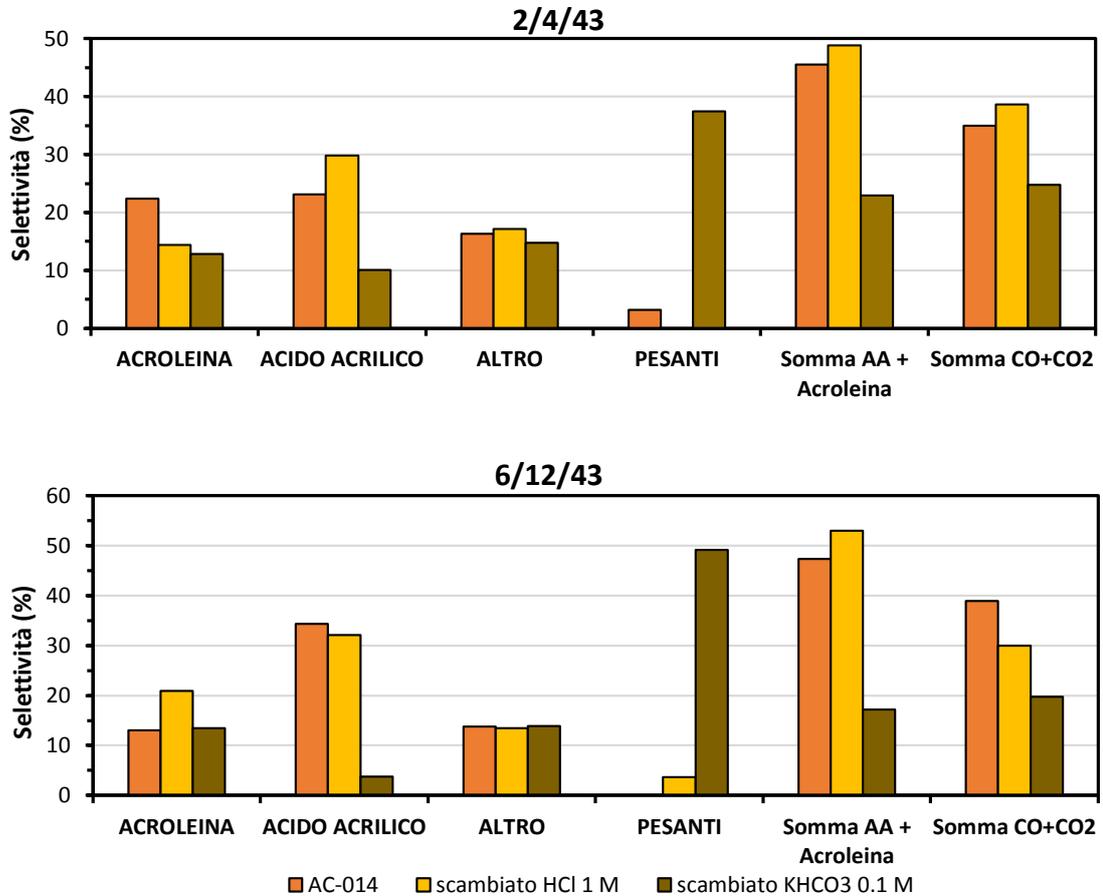
specie non è rivelabile mediante analisi GC-FID, per cui non è possibile quantificarla. E' però ipotizzabile che questa molecola sia in gran parte responsabile dell'elevato ammanco nel bilancio al carbonio (in grafico riportati come "pesanti"). Si può ipotizzare che la reazione di formazione di queste molecole avvenga velocemente e che sia reversibile. Pertanto, i bassi tempi di contatto favorirebbero tale processo, sottraendo così sia glicerolo che acroleina dall'ambiente di reazione. Incrementando il tempo di contatto si osserva una progressiva diminuzione di pesanti con un incremento della selettività in acroleina ed acido acrilico. Questo può essere spiegato tramite lo spostamento dell'equilibrio di formazione dell'emiacetale verso il glicerolo e l'acroleina, rendendo queste specie disponibili per le rispettive trasformazioni in acroleina ed acido acrilico. Un ulteriore incremento del tempo di contatto fa crollare definitivamente la formazione di pesanti ed inizia a favorire in maniera sensibile l'ossidazione selettiva dell'acroleina, fino a raggiungere il massimo di selettività in acido acrilico di 35% ed il massimo nella somma acroleina+acido acrilico di 46 % per il tempo di contatto corrispondente a $0,012 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{mL}}$. Ad elevati tempi di contatto, l'ossidazione non selettiva predomina sugli altri processi.



Graf. 5.11 Andamento del comportamento catalitico in funzione del tempo di contatto. Le prove sono state condotte a 290°C, con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 6/12/40/42. Le prove sono state effettuate mantenendo costante la portata dell'alimentazione (50 mL/min) e variando la massa del catalizzatore. Il catalizzatore si presenta in pellett con dimensioni comprese tra 0.251 e 0.500 mm.

5.4. Studio dell'influenza della presenza di ioni H^+ nei catalizzatori a base di W/V/O con struttura HTB:

Il primo confronto si basa sulla differente specie con cui è stato trattato il catalizzatore e precisamente tra lo scambiato con HCl 1 M e lo scambiato con $KHCO_3$ 0.1 M.



Graf. 5.12 Confronto del comportamento catalitico dei catalizzatori AC-014, dello scambiato con HCl 1 M e scambiato con $KHCO_3$ 0.1 M. Le prove sono state condotte a 290 °C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/43 e 6/12/43/39 e un tempo di contatto pari a 0,010 $\frac{g \cdot min}{ml}$. In "ALTRO" sono indicate tutte le specie ottenute tranne quelle già esplicitate. La conversione del glicerolo è unitaria in entrambe le prove.

Dai risultati riportati nel Graf. 5.12 si può osservare che la tipologia di ione scambiato influenzi notevolmente il comportamento catalitico. Osservando i dati ottenuti operando con l'alimentazione 2/4/43, si nota che il sistema scambiato con HCl 1 M presenta sì una minore selettività in acroleina rispetto al AC-014, ma ha una selettività maggiore in acido acrilico e nella loro somma. Ciò indica che l'incremento dell'acidità favorisce sia il processo disidratativo che l'ossidazione selettiva. L'incremento della selettività in acido acrilico è ipotizzabile che derivi oltre dall'elevata velocità di desorbimento dell'acido acrilico dalla superficie, sfavorendo così le reazioni consecutive che lo porterebbero all'ossidazione totale o alla produzione di pesanti; ma anche dall'incremento della

5. Risultati e discussioni

produzione dell'acroleina. L'analisi dei dati del catalizzatore scambiato con la soluzione di KHCO_3 0.1 M mostra una scarsa selettività sia nel processo disidratativo che ossidativo che si ripercuote nell'incremento della selettività in pesanti. Questo andamento è dovuto all'effetto opposto, rispetto agli ioni H^+ , generato dagli ioni K^+ .

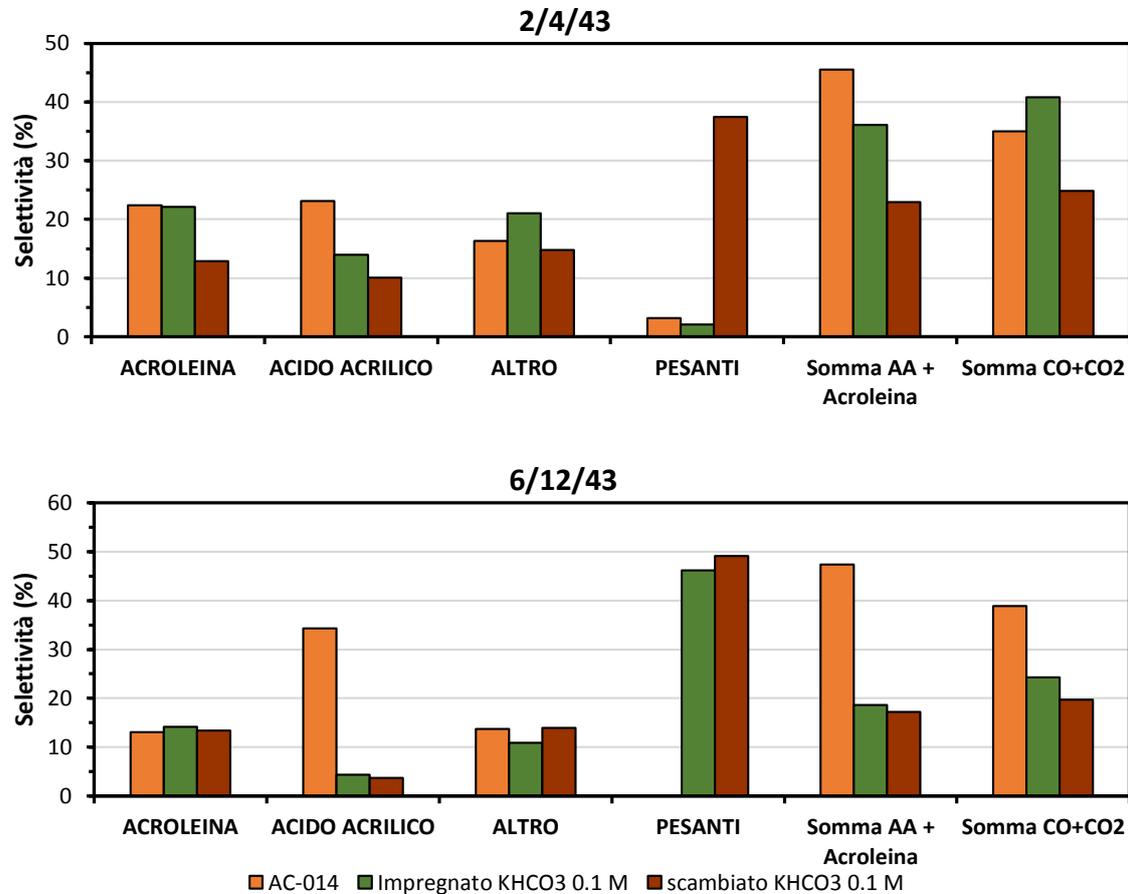
Confrontando i risultati precedentemente discussi con quelli ottenuti operando con la composizione dell'alimentazione pari a 6/12/43 (Gly/ O_2 / H_2O), si osservano differenti cambiamenti. Si nota che i catalizzatori AC-14 e lo scambiato con HCl 1 M rispondono ottimamente all'incremento della concentrazione, aumentando le selettività in acroleina ed acido acrilico. Al contrario, il catalizzatore scambiato con la KHCO_3 0.1 M mostra un notevole peggioramento e viene favorita ulteriormente la selettività in pesanti. E' dunque possibile affermare che lo scambio degli ioni NH_4^+ con gli ioni H^+ migliora il processo ossidisidratativo, mentre lo scambio con gli ioni K^+ lo peggiora.

- Studio dell'influenza del metodo di sostituzione degli ioni:

La possibilità di effettuare la sostituzione di ioni mediante differenti tecniche, ha portato allo studio della loro possibile differente influenza sul processo. A tale scopo sono stati studiati alcuni catalizzatori ottenuti mediante impregnazione e mediante scambio ionico, con la medesima soluzione di KHCO_3 0.1 M.

Dai risultati riportati in *Graf. 5.13*, ottenuti operando con l'alimentazione 2/4/43, si evince che i processi di impregnazione e di scambio si ripercuote in maniera differente sul comportamento catalitico. E' possibile osservare che il sistema impregnato si discosta dall'AC-014 quasi esclusivamente nella selettività dei prodotti ossidati, mentre il sistema scambiato mostra una netta selettività nei pesanti. Calcolando però il rapporto Acido Acrilico/Acroleina, si nota che nel caso dell'impregnato è 0,63, mentre nel caso dello scambiato è 0,78. Tale risultato è in accordo con i valori ottenuti dalle prove col metanolo, dove si osserva che il sistema impregnato presenta un rapporto FA/DME inferiore rispetto al sistema scambiato. Questo permette di confermare che il processo di ossidazione selettiva viene maggiormente sfavorito nel sistema impregnato, mentre il processo di scambio ha un maggiore effetto sul potere acido del catalizzatore, in quanto sfavorisce la disidratazione e favorisce la formazione di pesanti. La differente influenza degli ioni nei due catalizzatori è plausibilmente derivante dalla sostituzione di differenti tipologie di ioni NH_4^+ presenti nella struttura. E' stato infatti osservato in letteratura che essi sono alloggiati in differenti posizioni all'interno del cristallo⁶⁹.

Analizzando i risultati ottenuti utilizzando l'alimentazione 6/12/43, si osserva una diminuzione del comportamento catalitico selettivo a favore della formazione di pesanti. Questo è ipotizzabile che derivi dalla saturazione dei siti attivi, a causa delle basse velocità di reazione.



Graf. 5.13 Confronto del comportamento catalitico dei catalizzatori AC-014, impregnato e scambiato con KHCO_3 0.1 M. Le prove sono state condotte a 290°C con una alimentazione Gly/ O_2 / H_2O / N_2 pari a 2/4/43 e 6/12/43/39 e un tempo di contatto pari a $0,010 \frac{\text{g}\cdot\text{min}}{\text{mL}}$. In "ALTRO" sono indicate tutte le specie ottenute tranne quelle già esplicitate. La conversione del glicerolo è unitaria.

- Studio dell'influenza della concentrazione degli ioni K^+ :

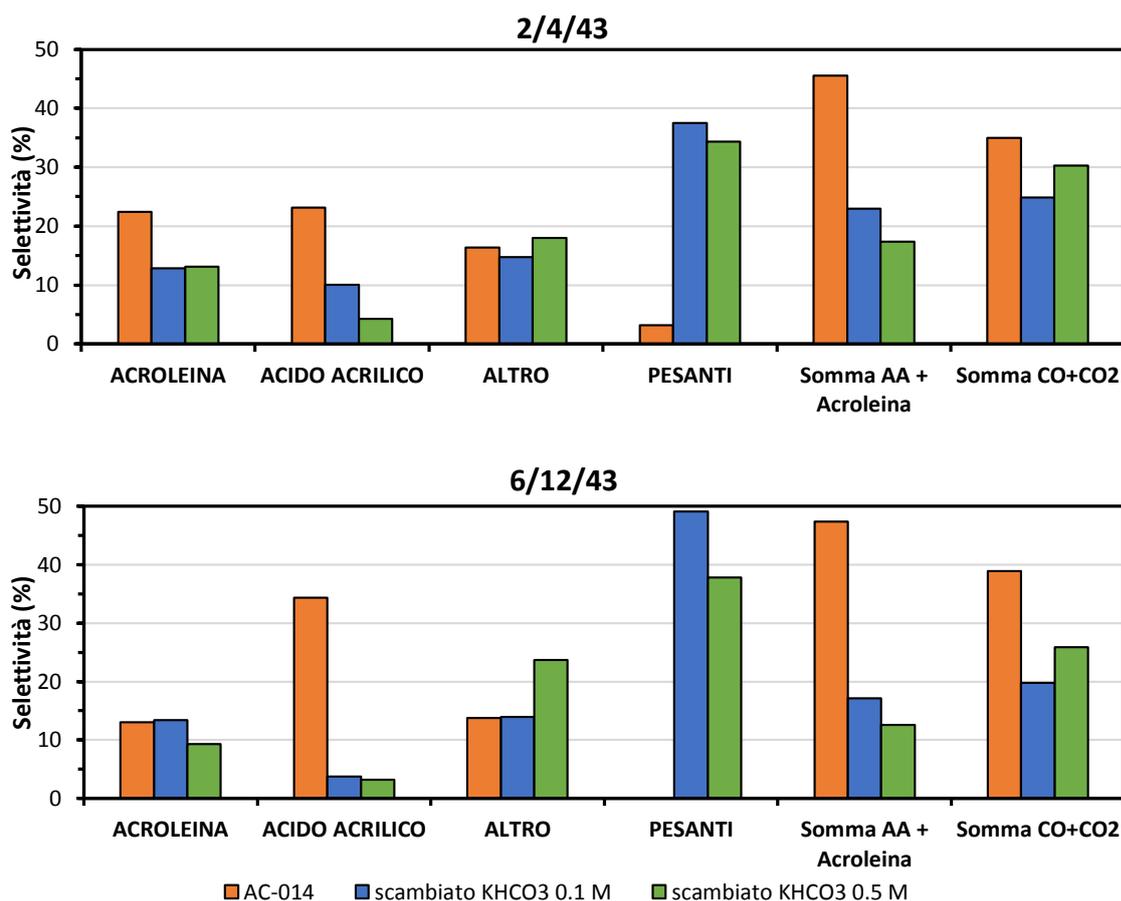
Avendo osservato l'influenza della metodologia di sostituzione, si è determinata l'influenza della quantità di ioni sostituiti, compiendo il processo di scambio rispettivamente con una soluzione di KHCO_3 0.1 M ed una 0.5 M.

Dai dati in Graf. 5.14, ottenuti con l'alimentazione 2/4/43, si osserva che l'incremento della quantità di ioni K^+ si ripercuote negativamente sul comportamento catalitico. Il peggioramento dell'attività si osserva nella diminuzione della selettività in acido acrilico e nell'incremento di CO_x . Tale variazione è possibile che derivi dal decremento del numero di siti acidi, a causa della diminuzione degli ioni H^+ , ed all'incremento di quelli basici

5. Risultati e discussioni

derivanti dalla presenza degli ioni K^+ . La modifica dei siti incrementa le interazioni acido/base tra acido acrilico e la superficie, favorendo così i processi di ossidazione totale. Tale ipotesi è avvalorata dai risultati ottenuti dalle prove con metanolo. Queste hanno mostrato che il catalizzatore scambiato con la soluzione 0,5 M ha una selettività in formaldeide molto elevata; ciò deriva dall'incremento dei siti basici che porta alla formazione dell'alcolato ed alla sua ossidazione⁷⁷.

L'incremento della concentrazione dell'alimentazione, come negli altri casi, comporta principalmente un aumento della selettività in pesanti generato dalle reazioni parassite che si instaurano a causa elevata quantità di specie sulla superficie.



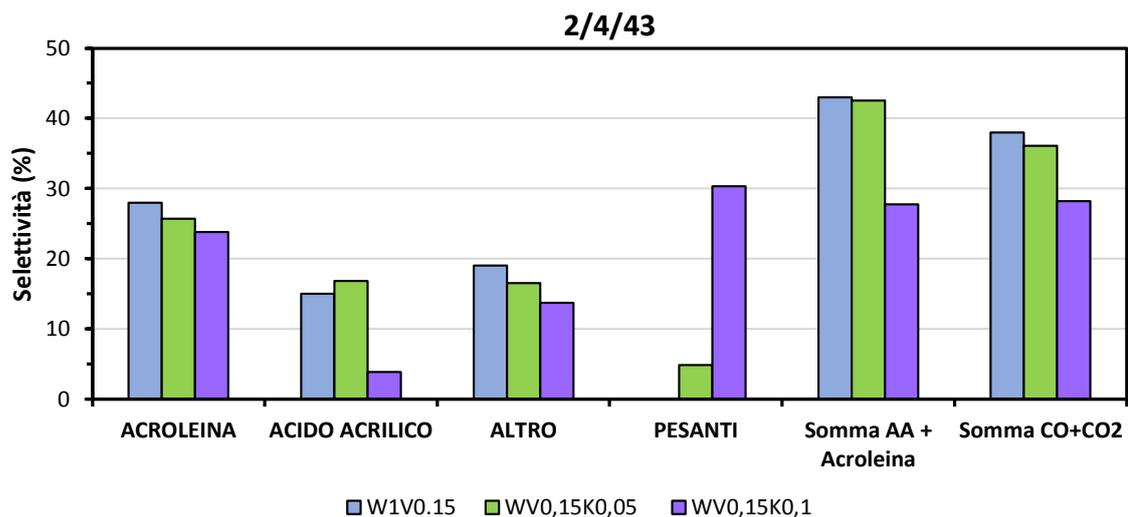
Graf. 5.14 Confronto del comportamento catalitico dei catalizzatori AC-014, scambiato utilizzando una soluzione di $KHCO_3$ 0.1 M e 0.5 M. Le prove sono state condotte a 290 °C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/43 e 6/12/43/39 e un tempo di contatto pari a 0,010 $\frac{g \cdot min}{mL}$. In "ALTRO" sono indicate tutte le specie ottenute tranne quelle già esplicitate. La conversione di glicerolo è unitaria.

- Influenza del potassio in sintesi:

Infine è stata studiata l'influenza della presenza degli ioni potassio durante la preparazione del gel. Sono stati preparati due catalizzatori a base di W/V/O con rapporto W:V pari a 1:0,2 nei quali è stata aggiunta una differente quantità di KCl.

I risultati dei test catalitici sono stati quindi confrontati con il catalizzatore denominato “WV-2” presente in letteratura³ poiché possiedono la medesima composizione.

In *Graf. 5.15* sono riportati i risultati ottenuti, i quali mostrano che basse quantità di ioni K^+ posti in sintesi non modificano l’attività. Mentre nel caso di notevoli quantità, come nel caso del $W_1V_{0,15}K_{0,1}$, si hanno i medesimi fenomeni osservati per i catalizzatori precedenti. Si osserva infatti una diminuzione generale dei prodotti di ossidazione a favore della formazione di pesanti. Tale cambiamento è imputabile alla presenza degli ioni K^+ che, come ipotizzato precedentemente, incrementano la permanenza sulla superficie delle varie specie favorendo in questo caso i processi di condensazione.



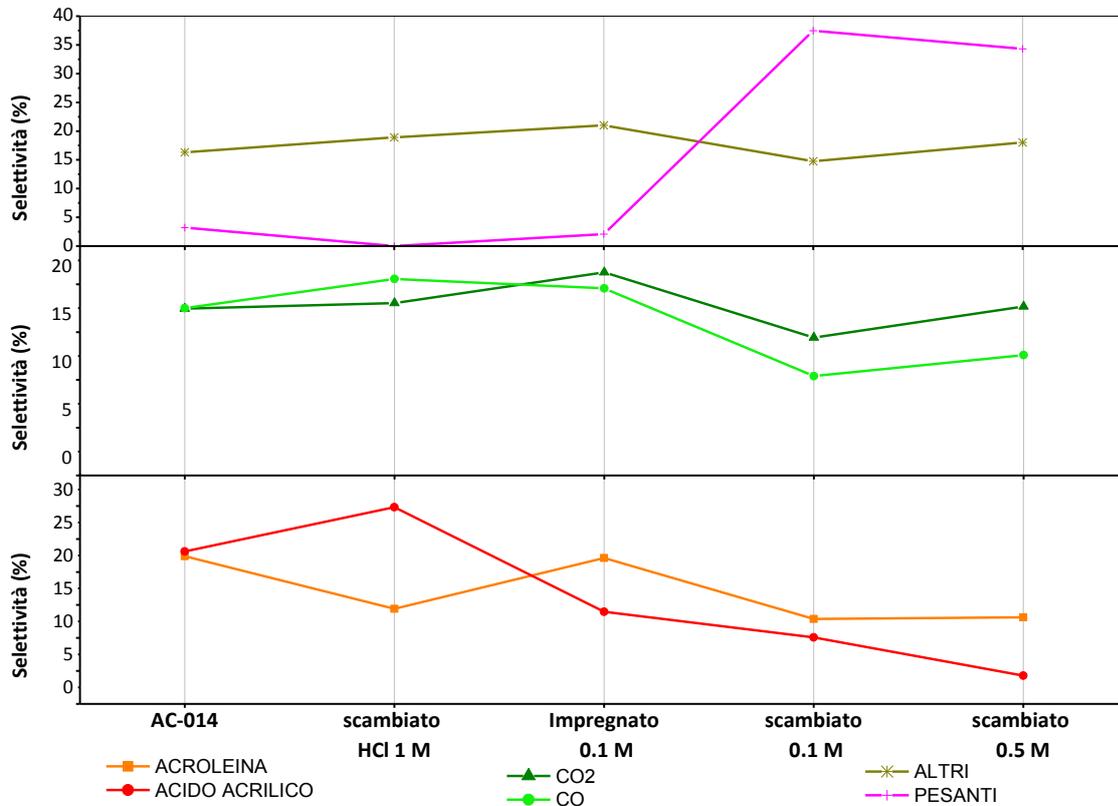
Graf. 5.15 Confronto del comportamento catalitico dei catalizzatori $W_1V_{0,15}$, $W_1V_{0,15}K_{0,05}$ e $W_1V_{0,15}K_{0,1}$. Le prove sono state condotte a 290 °C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/43 e un tempo di contatto pari a 0,010 $\frac{g \cdot min}{mL}$. In "ALTRO" sono indicate tutte le specie ottenute tranne quelle già esplicitate. La conversione di glicerolo è unitaria.

- Conclusioni:

Riportando i risultati ottenuti nelle prove di reattività dei diversi catalizzatori utilizzati, si riesce a comprendere l’effetto degli ioni K^+ sul processo ossididratativo. Il *Graf. 5.16* mostra i differenti andamenti ottenuti operando con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/43/51. Si può immediatamente osservare che la presenza degli ioni H^+ sia di fondamentale importanza per tutto il processo ossididratativo. Infatti, nel caso del sistema scambiato con HCl si ha l’incremento della somma acido acrilico+acroleina; al contrario, questo diminuisce con l’incremento della quantità di ioni K^+ presenti nel sistema. Analizzando i risultati ottenuti con le prove con glicerolo e con metanolo, si può desumere che sia la metodica di sostituzione degli ioni NH_4^+ con gli ioni K^+ , che la loro quantità, influenzano notevolmente le proprietà catalitiche. In particolare si nota che la metodica di impregnazione ha principalmente un effetto negativo sul processo di ossidazione selettiva

5. Risultati e discussioni

ad acido acrilico, mentre la metodica di scambio ha un effetto maggiore sull'acidità del catalizzatore. L'aumento della quantità di ioni K^+ all'interno del sistema comporta un peggioramento dei processi ossidativi selettivi. Questo è ipoteticamente derivante dalla bassa acidità del sistema che trattiene ulteriormente l'acido acrilico sulla superficie, innescando così le reazioni consecutive di ossidazione totale o oligomerizzazione, o dall'instaurazione di nuovi processi catalizzati dagli ioni K^+ .

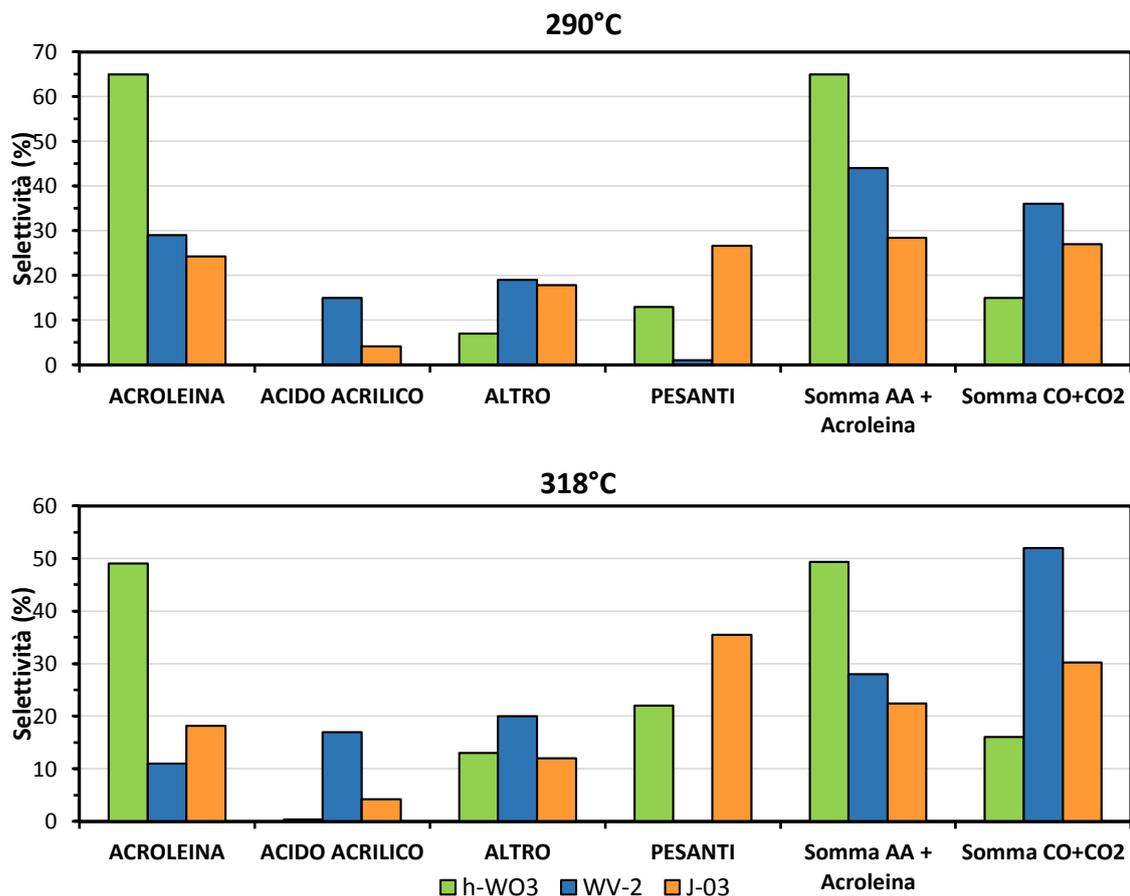


Graf. 5.16 Confronto dell'attività dei vari catalizzatori a base di $W_1V_{0.2}$ con struttura HTB, contenenti ioni K^+ . Le prove sono state condotte ad una temperatura di 290°C , con una alimentazione Gly/ O_2 / H_2O / N_2 pari a 2/4/43 e un tempo di contatto pari a $0,010 \frac{\text{g}\cdot\text{min}}{\text{mL}}$. In "ALTRO" sono indicate tutte le specie ottenute tranne quelle già esplicitate. La conversione di glicerolo è unitaria.

5.5. Studio dell'influenza della coordinazione del V:

- Studio del comportamento catalitico del sistema J-03:

Il primo studio condotto sull'influenza della coordinazione del V è stato effettuato analizzando i risultati dello studio di reattività del catalizzatore J-03. Questo sistema è stato ottenuto, come riportato nel paragrafo 4.1, mediante processo di scambio ionico su WO_3 con struttura HTB, con una soluzione di VOSO_4 . I risultati sono stati confrontati con i dati di reattività del sistema h- WO_3 e del catalizzatore a base di W/V/O denominato "WV-2", entrambi precedentemente studiati³. Le prove catalitiche sono state condotte a 290°C e 318°C in quanto sono state riscontrate essere le temperature di lavoro ottimali rispettivamente di h- WO_3 e WV-2.



Graf. 5.17 Confronto del comportamento catalitico del h- WO_3 , WV-2 e J-03. Le prove sono state condotte a 290°C e 318 °C, operando con una alimentazione Gly/ O_2 / H_2O / N_2 pari a 2/4/42e con un tempo di contatto di $0,0083 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{mL}}$. In "ALTRO" sono indicate tutte le specie ottenute tranne quelle già esplicitate. Nel caso del h- WO_3 la conversione di Gly è del 95%, mentre per le altre è unitaria.

I dati riportati nel Graf. 5.17 ottenuti a 290°C, indicano che il sistema h- WO_3 possiede un elevato potere acido in quanto si ottengono elevate selettività in acroleina, mentre la bassa selettività in CO_x e l'assenza di acido acrilico dimostrano l'assenza di proprietà redox. Il WV-2 mostra una selettività in acroleina nettamente inferiore al sistema h- WO_3 ; di contro,

5. Risultati e discussioni

presenta un potere ossidante nettamente maggiore in quanto si ottiene una selettività in CO_x ed acido acrilico superiore. Inoltre, l'incremento del potere ossidante permette di annullare quasi totalmente la selettività in pesanti. A differenza degli altri due sistemi, il catalizzatore J-03 presenta scarsa selettività sia in acroleina che in acido acrilico, ma elevata in CO_x . Ciò è correlabile alla presenza del V fuori struttura, il quale favorisce il processo di ossidazione non selettiva. Incrementando la temperatura a 318°C , per tutti e tre i catalizzatori si osserva una generale diminuzione della selettività in acroleina ed un incremento della selettività in pesanti e CO_x . Nel caso del sistema WV-2 si ha anche un incremento della selettività in acido acrilico. Tali effetti derivano dall'aumento di temperatura che favorisce le reazioni di ossidazione, soprattutto di tipo non selettivo. Concludendo, è possibile affermare che l'aggiunta di V comporta un generale incremento delle capacità ossidanti e che quest'ultime variano a seconda della differente coordinazione del V. In particolare, se incorporato all'interno delle unità ottaedriche, esso incrementa le ossidazioni selettive, mentre se posto fuori tali unità favorisce le ossidazioni non selettive.

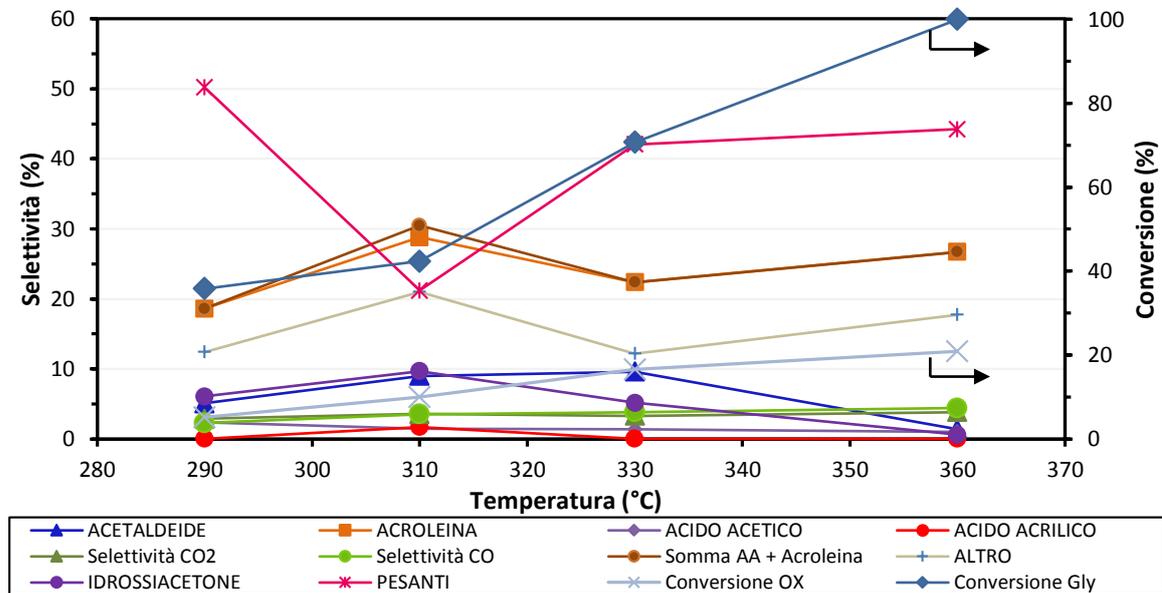
- AIPO-5:

La seconda parte dello studio dell'influenza della coordinazione del V è stato condotto tramite uno studio di reattività di differenti sistemi Me-AIPO-5, dove Me può indicare sia Co che V. Su ciascun catalizzatore è stata prima studiata l'influenza della temperatura, e successivamente sono stati condotti alcuni studi sull'influenza della composizione dell'alimentazione e del tempo di contatto.

- DO-378 (Co-AIPO-5):

Il primo catalizzatore studiato è il Co-AIPO-5, così da poter discriminare successivamente i cambiamenti dell'attività derivanti dalla presenza del vanadio. Su tale catalizzatore è stato dapprima determinato l'andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura. I risultati, riportati in *Graf. 5.18*, indicano che il sistema è inadatto al processo ossidisidratativo poiché presenta una bassa conversione sia di glicerolo che di ossigeno e nessuna selettività in acido acrilico. Osservando l'andamento della conversione di glicerolo, si osserva che questa diviene unitaria soltanto a temperature superiori a 360°C ; ciò grazie anche all'attivazione di processi degradativi della molecola non catalitici. L'assenza di acido acrilico, la bassa selettività in CO_x e la bassa conversione di O_2 indicano inequivocabilmente l'assenza dei siti redox necessari per i processi ossidativi. Dall'analisi dei prodotti è possibile osservare che, oltre ad una discreta selettività in acroleina, si ottengono apprezzabili quantità di idrossiacetone, anch'esso un prodotto di disidratazione

del glicerolo. L'ottenimento di tale specie, come riportato in Fig. 2.6, conferma la presenza dei siti acidi di Lewis derivanti dalla generazione di vacanze vicine agli atomi di Co⁷⁴. Inoltre, risulta evidente che il basso potere ossidante, la natura e l'elevato numero dei siti acidi (Tab. 5.2) favoriscono i processi che portano alla formazione di pesanti, piuttosto che ai prodotti di disidratazione quali acroleina ed idrossiacetone.



Graf. 5.18 Andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura del catalizzatore DO-378. Le prove sono state condotte con una alimentazione Gly/Ox/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di $0,012 \frac{g \cdot min}{mL}$.

- DO-370 (VCo-AIPO-5):

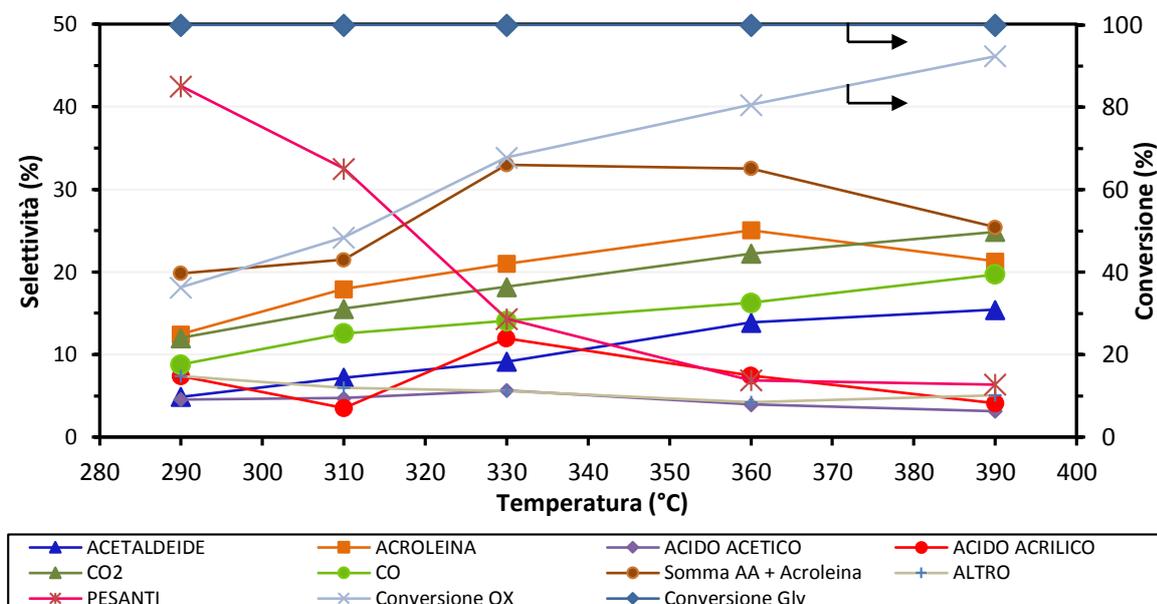
Avendo così determinato in comportamento catalitico del sistema Co-AIPO-5, si è passati allo studio del sistema VCo-AIPO-5 nel quale anche il V è incorporato nella struttura in coordinazione tetraedrica.

Osservando l'andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura, riportato in Graf. 5.19 si nota che l'aggiunta del V nel Co-AIPO-5 migliora notevolmente le proprietà catalitiche. Oltre ad un significativo incremento della conversione di glicerolo, che in questo caso è sempre completa, si osserva la formazione dei prodotti di ossidazione selettiva, quali acido acrilico ed acido acetico. Si ha anche un incremento dei prodotti di ossidazione non selettiva, CO e CO₂. La presenza di prodotti di ossidazione e l'incremento della conversione di ossigeno, rendono evidente che l'aggiunta di V conferisce al sistema proprietà ossidanti.

I dati ottenuti a basse temperature mostrano che il sistema presenta un'elevata selettività in pesanti; essa diminuisce all'aumentare della temperatura in favore, principalmente, della

5. Risultati e discussioni

selettività in acroleina, acido acrilico, acetaldeide e CO_x. Si può ipotizzare che la formazione di pesanti sia favorita a basse temperature principalmente a causa della minore capacità ossidativa che favorisce le reazioni di condensazione.



Graf. 5.19 Andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura del catalizzatore DO-370-a550. Le prove sono state condotte con una alimentazione gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di 0,012 $\frac{g \cdot min}{mL}$.

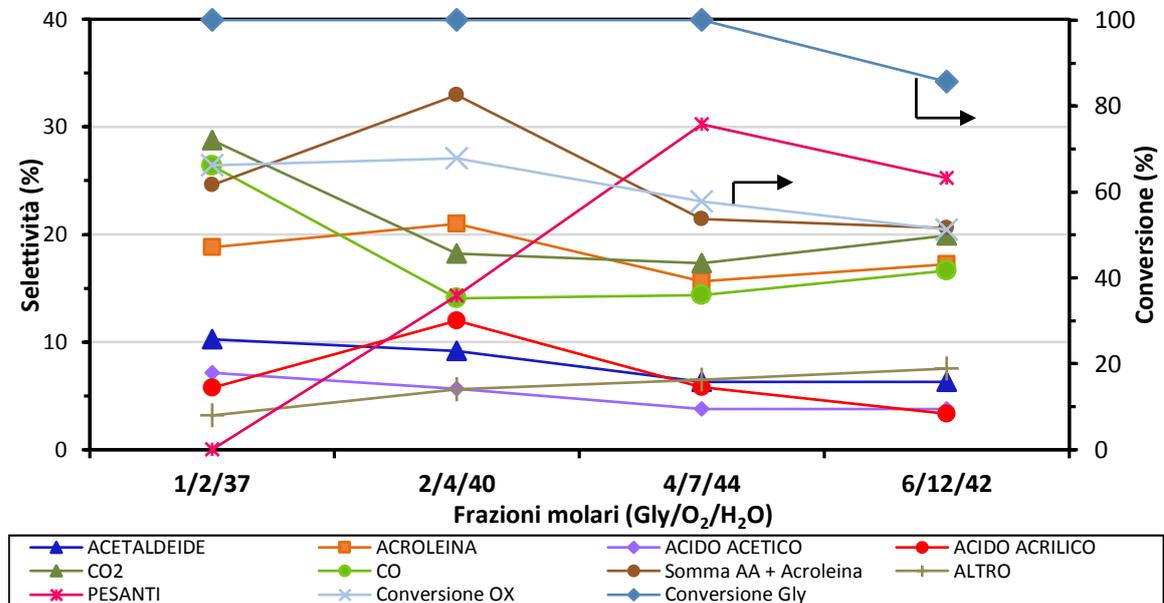
All'aumentare della temperatura si osserva un innalzamento della somma acido acrilico+acroleina, che raggiunge il valore massimo di 32,5% a 330°C per poi calare in favore dei processi ossidativi non selettivi. La selettività in acido acrilico raggiunge, anch'essa, il suo massimo di 14% a 330°C per poi diminuire a causa delle successive ossidazioni. Si nota inoltre un incremento costante della selettività in acetaldeide, ipoteticamente derivante dai processi di decarbonilazione di idrossiacetone (come riportato in Fig. 2.7).

Poiché tale sistema ha presentato un discreto comportamento catalitico, si è cercato di ottimizzare il processo effettuando uno studio sull'influenza della composizione dell'alimentazione operando alla temperatura di 330 °C, che ha dato i risultati migliori.

In Graf. 5.20 è riportato l'andamento del comportamento catalitico in funzione della concentrazione dell'alimentazione. Si può osservare che l'incremento della concentrazione di glicerolo è controproducente per il processo ossididratativo. Si nota infatti un aumento della formazione di pesanti a scapito di tutti i prodotti di reazione. Questo andamento, nettamente differente rispetto a quello osservato per il catalizzatore AC-014 in Graf. 5.9, è spiegabile ipotizzando una possibile saturazione dei siti redox a causa della minore velocità della reazione di ossidazione; ciò incrementa la permanenza delle specie sulla

5. Risultati e discussioni

superficie acida, favorendo dunque i processi di condensazione. Tale ipotesi viene avvalorata dai risultati ottenuti con la prova a più alta concentrazione, nella quale si osserva una diminuzione della conversione di glicerolo a causa della saturazione di tutta la superficie, rendendo così il sistema inattivo.

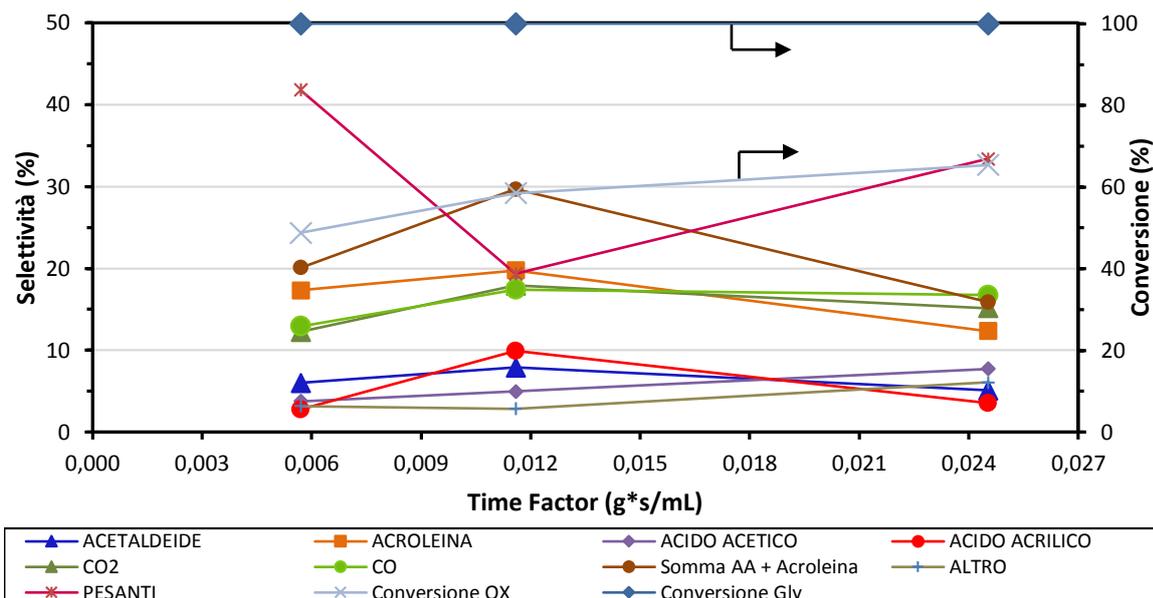


Graf. 5.20 Andamento del comportamento catalitico in funzione della diluizione dell'alimentazione del catalizzatore DO-370 mantenendo un rapporto Gly:O₂ pari a 1:2. Le prove sono state condotte a 330°C con un tempo di contatto di $0,012 \frac{g \cdot min}{mL}$.

Infine sono state effettuate due prove catalitiche a differente tempo di contatto, i cui risultati sono riportati in Graf. 5.21. I dati mostrano che, a bassi tempi di contatto, il principale processo è formazione di pesanti, derivante dalla saturazione dei siti sulla superficie a causa dell'elevata velocità lineare.

Ad alti tempi di contatto si osserva la medesima formazione pesanti, questa volta causata dall'elevato tempo di permanenza di acroleina sulla superficie acida catalizzando i processi di condensazione, differentemente da come avviene nel catalizzatore AC-014, nel quale vengono favoriti i processi di ossidazione totale.

5. Risultati e discussioni



Graf. 5.21 Andamento del comportamento catalitico in funzione del tempo di contatto del catalizzatore DO-370. Le prove sono state condotte a 330°C, con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/44. Le prove sono state effettuate variando la portata dell'alimentazione e mantenendo costante la massa di catalizzatore.

-DO-383 (VCo-AIPO-5 + V):

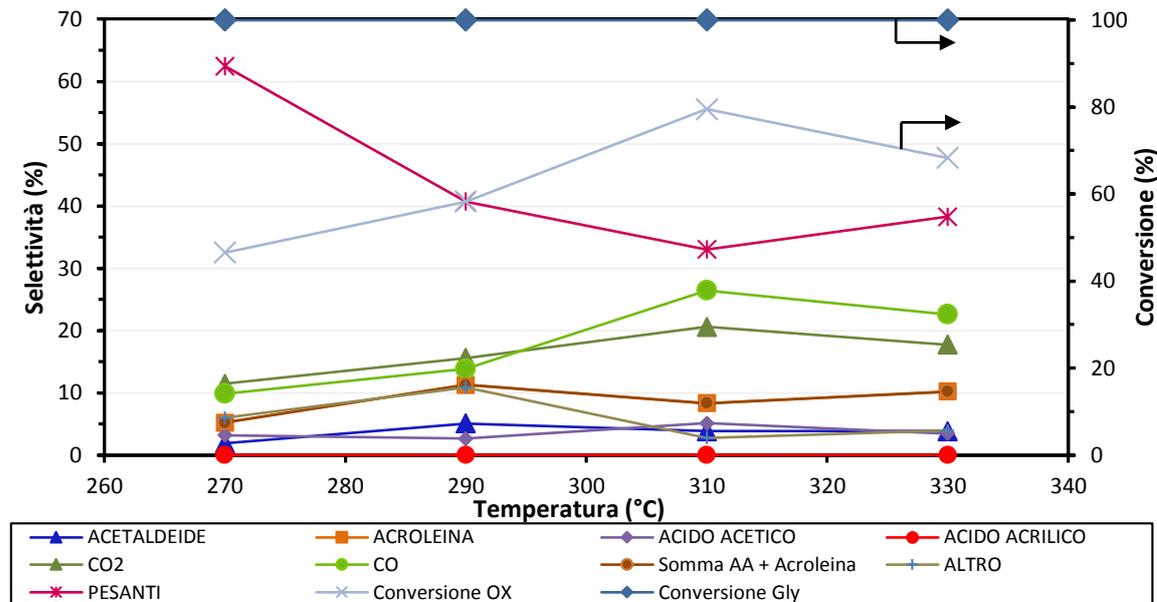
L'ultimo catalizzatore della serie AIPO-5 studiato è il sistema drogato con Co e V, sul quale è stato depositato ulteriore V. Dai dati riportati in Graf. 5.22 è possibile osservare che la presenza di V fuori dalla struttura ha un notevole effetto sulle proprietà ossidanti del sistema, come visto precedentemente per il catalizzatore J-03.

Come per il VCo-AIPO-5, anche per questo sistema la conversione di glicerolo è completa in tutta il range di temperature analizzato. Analizzando i prodotti di reazione si osserva l'assenza di acido acrilico, risultato che indica l'inefficacia del sistema nell'ossidazione selettiva di acroleina. La selettività in acroleina risulta circa costante in tutto l'intervallo di temperatura, con un valore massimo dell'11% che è inferiore rispetto ai valori di selettività ottenuti con il sistema VCo-AIPO-5.

I principali prodotti di reazione sono i composti pesanti ed i CO_x. I primi presentano una selettività massima alla temperatura di 270°C, dopo la quale diminuisce attestandosi intorno al 30-40%. La selettività in CO_x aumenta con la temperatura, così come aumenta la conversione di ossigeno.

Tale andamento è ipoteticamente derivante dall'elevato potere ossidante non selettivo del V che ossida gran parte dell'acroleina per formare CO_x; la conferma deriva dalla crescita quasi lineare di CO e CO₂. Osservando la selettività in pesanti si nota che a basse

temperature è elevata, ciò indica lo scarso potere catalitico sia nella disidratazione che nell'ossidazione.



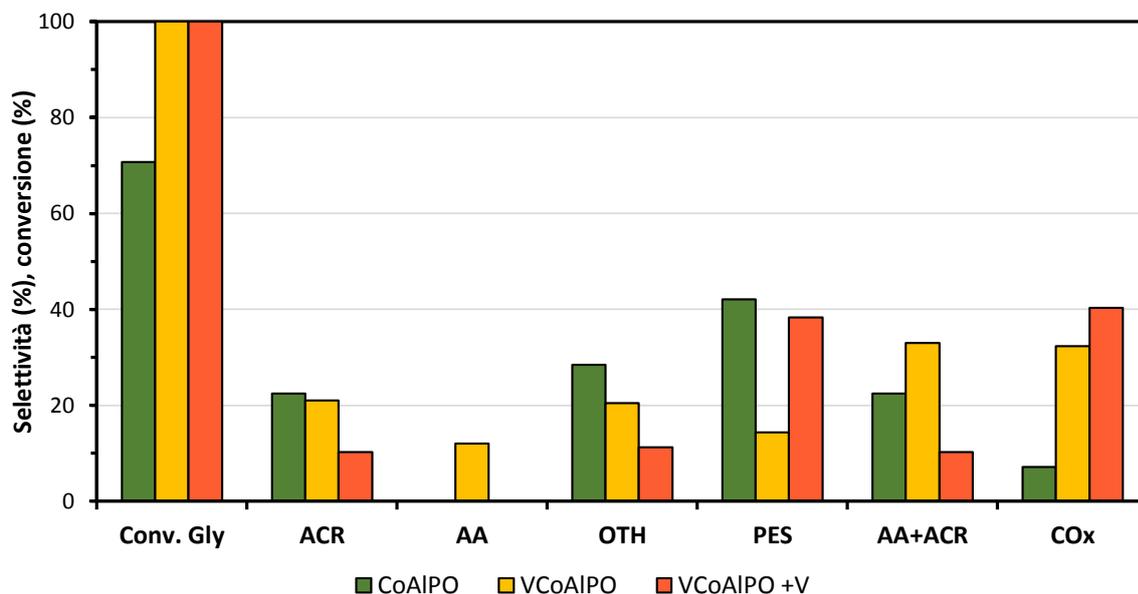
Graf. 5.22 Andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura del catalizzatore DO-383. Le prove sono state condotte con una alimentazione gly/O_x/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di $0,012 \frac{g \cdot min}{mL}$.

- Conclusioni:

In Graf. 5.24 è riportato un confronto diretto delle prestazioni catalitiche dei tre sistemi AlPO-5 alla temperatura di 330°C, cioè quella in cui sono stati ottenuti i migliori risultati, con la composizione dell'alimentazione in Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 ed un tempo di contatto di $0,012 \frac{g \cdot min}{mL}$.

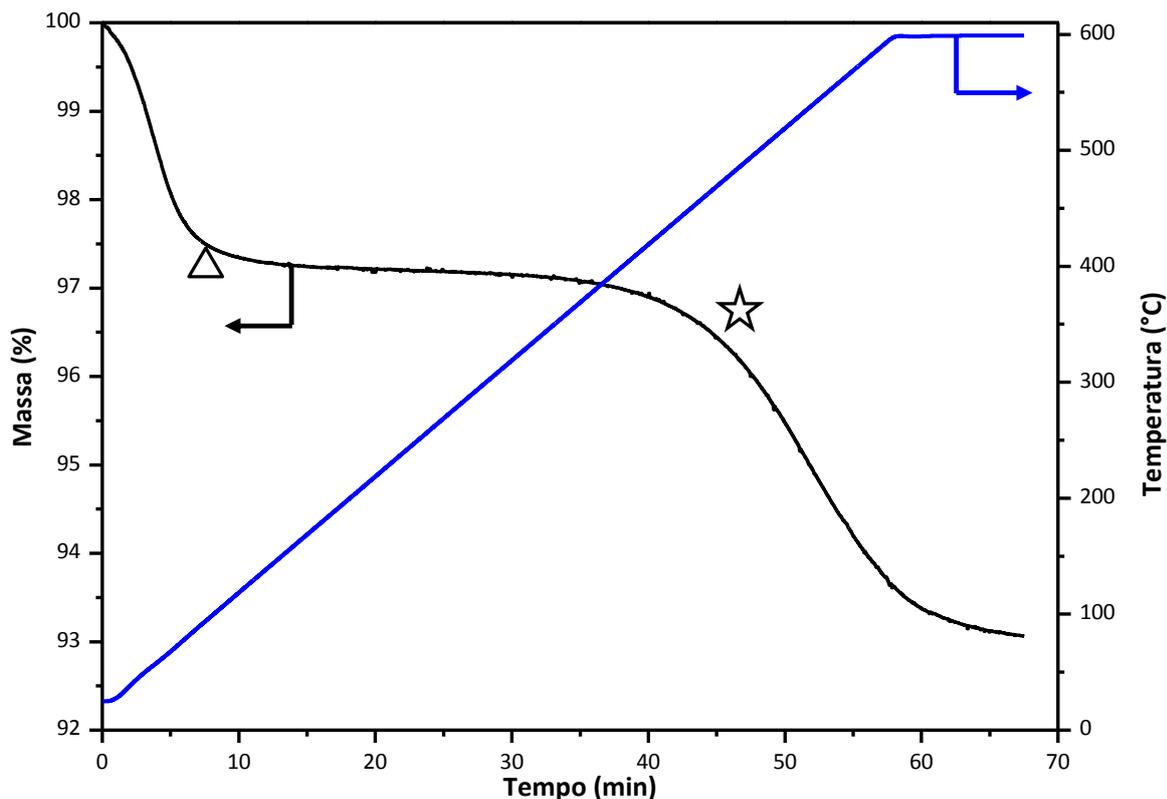
Il confronto dei risultati denota come l'aggiunta del V in struttura abbia notevoli effetti sul comportamento catalitico. La sua presenza comporta, prima di tutto, un incremento della conversione di glicerolo, diventando così unitaria. Si ha anche un apprezzabile effetto sulle selettività, in particolar modo nei prodotti di ossidazione, in quanto la presenza della coppia V⁴⁺/V⁵⁺ permette di instaurare un ciclo di tipo redox. Questo comporta anche una diminuzione sensibile della selettività in pesanti. La presenza di ulteriore V, posto in questo caso fuori struttura, ha un effetto negativo sull'attività poiché porta soltanto ad un incremento della selettività in CO_x a scapito degli altri prodotti, come è accaduto per il catalizzatore J-03. L'incremento della selettività in pesanti nel catalizzatore DO-383 (VCo-AlPO+V) è ipotizzabile che derivi dalla disattivazione del sistema a causa della elevata formazione di pesanti a basse temperature.

5. Risultati e discussioni



Graf. 5.24 Confronto del comportamento catalitico degli AlPO-5 studiati. I risultati sono stati ottenuti operando a 330°C, con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40/54 e un tempo di contatto di 0,012 $\frac{g \cdot min}{mL}$. Le abbreviazioni indicano ACR: Acroleina, AA: Acido acrilico; OTH: Tutte le specie ottenute tranne quelle esplicitate; PES: Pesanti

Per confermare la formazione di pesanti sul catalizzatore è stata condotta un'analisi termogravimetrica sul sistema DO-378 (VCo-AlPO), in quanto è il sistema che ne ha riportato la maggiore selettività.



Graf. 5.23 Termogramma in aria del catalizzatore DO-378 scaricato. La linea nera indica la perdita di peso percentuale nel tempo, mentre la linea blu indica il trattamento termico effettuato.

Dal termogramma in *Graf. 5.23* si osservano due perdite di peso; la prima (indicata dal triangolo) si osserva a circa 100°C e può essere attribuita alla perdita di acqua fisisorbita sul catalizzatore. La seconda perdita (indicata dalla stella) ha inizio a circa 400°C ed è attribuibile alla combustione di residui carboniosi, principalmente di tipo oligomerico, presenti sulla superficie; questo dimostra la reale formazione di pesanti sul catalizzatore.

5.6. Studi paralleli:

-Studio del potere ossidante e della possibilità della co-alimentazione:

L'elevata fluttuazione del prezzo del glicerolo e la messa in opera di nuovi impianti, atti a compiere il processo one-pot, rende molto difficile il lo sviluppo industriale. Risulta quindi fondamentale sviluppare un processo che sia più economicamente indipendente dal mercato; è stato ipotizzato un processo operante con la doppia alimentazione glicerolo/propilene come lo schema in *Fig. 5.6*. Questo prevede un primo step nel quale viene compiuta l'ossidazione allilica del propilene ad acroleina, mediante catalizzatori Multi-Metal-Molybdate (M M M); mentre nel secondo step, alla corrente uscente dal primo step viene addizionato glicerolo, in modo da essere trasformati entrambi in acido acrilico mediante l'impiego di un unico catalizzatore bifunzionale.

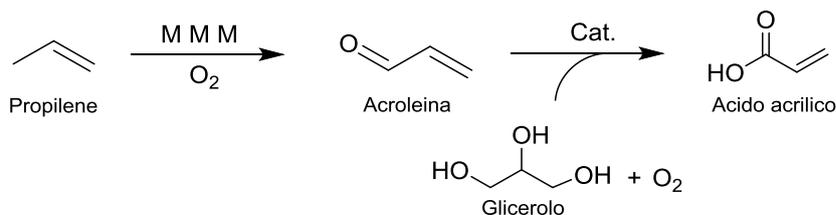


Fig. 5.6 Schema di processo del possibile impianto per la produzione di acido acrilico mediante la co-alimentazione propilene+glicerolo.

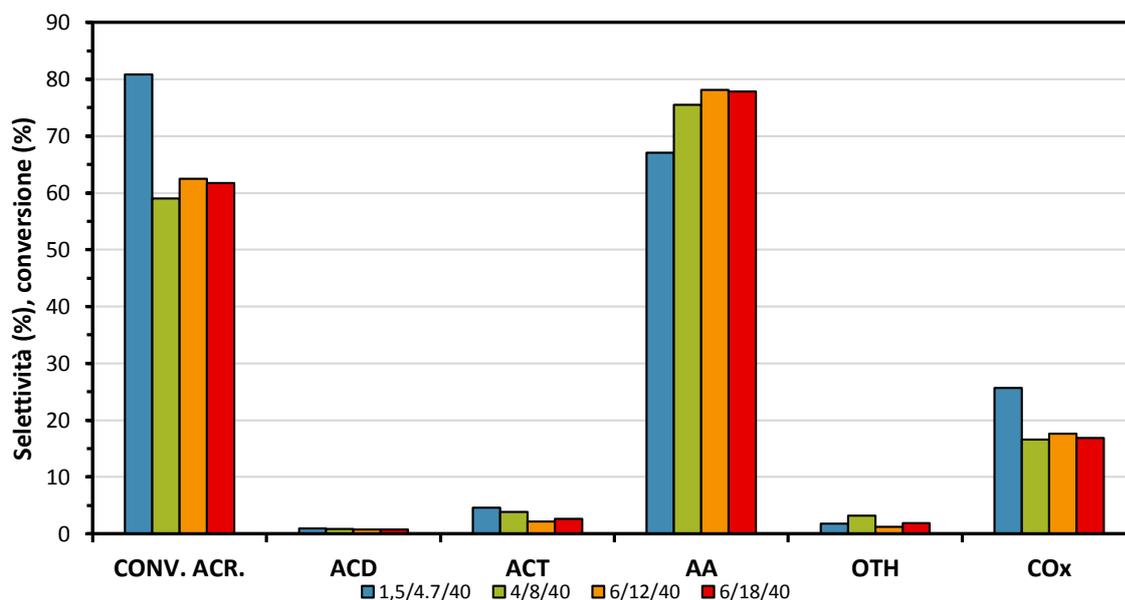
A tale scopo sono state condotte alcune prove sul catalizzatore AC-014, in quanto è stato dimostrato essere il più attivo. Inizialmente sono state condotte alcune prove alimentando unicamente acroleina, così da poter determinare la capacità ossidante del catalizzatore.

Nel *Graf. 5.25* sono riportati i risultati delle prove ottenuti operando con differenti composizioni di alimentazione. Si osserva che la conversione di acroleina diminuisce sensibilmente passando dall'alimentazione a minore concentrazione alle successive, nelle quali rimane circa costante. Ciò può essere causato dalla bassa affinità tra la molecola e la superficie, evitando così anche i possibili processi che portano alla formazione di pesanti. E' fondamentale notare l'elevato potere ossidante, principalmente di tipo selettivo, che porta all'ottenimento di elevate selettività in acido acrilico, mentre la selettività in CO_x si

5. Risultati e discussioni

attesta attorno al 20-25%, come nelle prove con glicerolo. Inoltre, rispetto alle prove con glicerolo, si ha una netta diminuzione della selettività in altri prodotti, come acido acetico ed acetaldeide; questo dimostra che essi derivano dal processo di disidratazione del glicerolo come ipotizzato nel meccanismo riportato in Fig. 2.7.

Confrontando i risultati ottenuti a differenti concentrazioni, si denota l'influenza sia della concentrazione di acroleina che di ossigeno. Le prove mostrano che l'incremento di entrambe fa aumentare la selettività in acido acrilico, mentre l'unica variazione della selettività di CO_x si ha passando dalla prima alla seconda prova. Questo particolare



Graf. 5.25 Confronto del potere ossidante del AC-014. Le prove sono state condotte a 290 °C, con un tempo di contatto di $0,010 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{mL}}$. Il catalizzatore utilizzato è sottoforma di pellett con dimensioni comprese tra 0,251 e 0,500 mm. Le sigle indicano **ACR**: Acroleina, **ACD**: Acetaldeide; **ACT**: Acido acetico; **AA**: Acido acrilico, **OTH**: tutte le specie ottenute tranne quelle elencate.

andamento è imputabile al differente ambiente di reazione che, nel primo caso ha un rapporto O₂/ACR è di 3,13 mentre nel secondo di 2. Questo è ipotizzabile che si ripercuota sulla velocità del processo di riossidazione degli ioni V⁴⁺ a V⁵⁺. Infine, incrementando la sola pressione parziale di ossigeno da 6/12/40 a 6/18/40 non si osservano cambiamenti apprezzabili di selettività; questo può indicare che già a tale pressione parziale di O₂, il processo riossidativo non è più quello cineticamente determinante.

Avendo così determinato il potere ossidante del catalizzatore, è stata effettuata una prova utilizzando la doppia alimentazione glicerolo+acroleina, in rapporti molarli Gly/Acr/O₂/H₂O/N₂ pari a 1/1/4/40/54 ed operando con un tempo di contatto molto basso, $0,03 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{mL}}$.

I risultati riportati in *Tab. 5.6* indicano che, seppur con tali tempi di contatto, il catalizzatore mostra una discreta selettività in acido acrilico, confermando la fattibilità del processo. Analizzando i dati si osserva una elevata quantità di acroleina in uscita dal reattore; essa è costituita dalla somma dell'acroleina alimentata ma non reagita e da quella derivante dal processo disidratativo del glicerolo. Tale quantità dimostra che il basso tempo di contatto non permette di compiere pienamente il processo ossidativo. Il basso tempo di contatto si ripercuote anche sulla selettività in pesanti, la quale risulta essere relativamente elevata (circa 30%), a causa della formazione sia che di oligomeri, ma anche delle medesime specie emiacetaliche ottenute nella prova con solo glicerolo la cui presenza è stata nuovamente confermata mediante analisi ESI-MS. L'analisi ha rivelato la presenza degli ioni positivi a m/z pari a 171 (148+23), mentre per gli ioni negativi i segnali m/z a 203 (204-1).

Camp.	Conv. Gly	Acr in uscita	Conv.Ox	SELETTIVITA' (%)							Bil. C
				ACD	ACT	AA	CO ₂	CO	OTH	CO _x	
AC-014	100,0	77,1	21,6	3,0	4,7	39,6	12,1	8,2	2,7	20,4	70,3

Tab. 5.6 Risultati del test catalitico condotto sul AC-014 alimentando glicerolo+acroleina con una composizione Gly/Acr/O₂/H₂O/N₂ pari a 1/1/4/40/54, operando a 290°C e con un tempo di contatto di 0,003 $\frac{g \cdot min}{mL}$ e utilizzando il catalizzatore sotto forma di pellett con dimensioni comprese tra 0,251 e 0,500 mm. Le sigle indicano **ACD**: Acetaldeide; **ACT**: Acido acetico, **AA**: Acido acrilico, **OTH**: tutte le specie ottenute tranne quelle elencate, **Acroleina in uscita**: percentuale di acroleina non convertita.

-Studio del comportamento catalitico del sistema W₁V_{0,03}Mo_{0,44}Nb_{0,14}O_x:

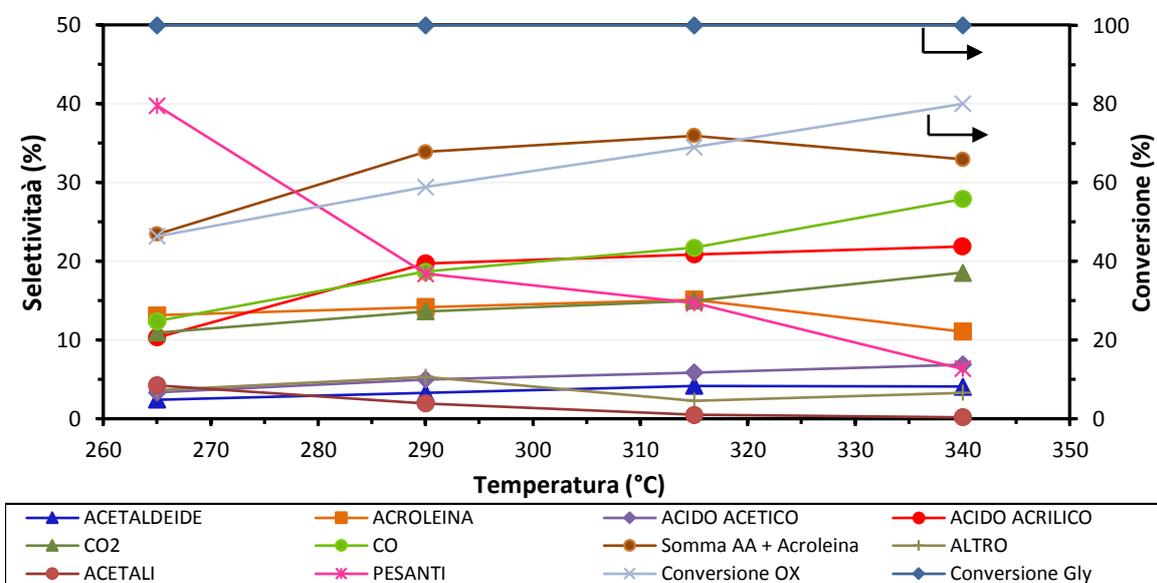
Dai risultati in letteratura si evince che il drogaggio selettivo con solo Nb^{58,59} e solo Mo^{60,61} dei catalizzatori a base di W/V/O di tipo HTB, porta ad un incremento delle proprietà catalitiche. Per tale motivo è stato sintetizzato e testato un catalizzatore a base di W/V contenente entrambi gli elementi Nb e Mo nelle quantità risultate essere le migliori per i sistemi tricomponente. Il catalizzatore testato, e denominato AC-002, ha una composizione W₁V_{0,03}Mo_{0,44}Nb_{0,14}O_x.

Lo studio di tale sistema ha previsto la determinazione dell'influenza della temperatura sul processo ossidisidratativo. Esso è stato condotto operando con una concentrazione dell'alimentazione in Gly/O₂/H₂O/N₂ pari ai 6/12/40/42 in quanto, dagli studi precedentemente condotti sui sistemi bi- e trimetallici, è risultata essere la migliore in termini di selettività in acido acrilico. Il tempo di contatto a cui sono state condotte le prove

5. Risultati e discussioni

è $0,0082 \frac{\text{g}\cdot\text{min}}{\text{mL}}$ in quanto, sia per il sistema W/V/O che per il sistema W/V/Mo/O, è risultato essere quello ottimale.

In *Graf. 5.26* è riportato lo studio del comportamento catalitico in funzione della temperatura, nel quale è possibile notare che l'incremento di temperatura favorisce nettamente i processi ossidativi, sia di tipo selettivo che non selettivo. Analizzando l'andamento della selettività in acido acrilico si osserva un incremento fino al raggiungimento del valore massimo alla temperatura di 315°C , oltre la quale si ha un calo a causa dei processi di ossidazione totale. Le selettività in CO e CO_2 presentano invece un incremento monotono, ciò indica che la temperatura favorisce i processi ossidativi non selettivi. L'analisi della selettività in acroleina mostra un incremento iniziale, derivante dall'attivazione del processo disidratativo, ed un decremento nella prova a più alta temperatura; ciò a causa dell'aumento dei processi ossidativi non selettivi. L'incremento del potere ossidante si ripercuote sulla selettività in pesanti, la quale cala con un andamento monotono. Dall'analisi delle specie presenti si osserva la presenza delle specie acetaliche 4-idrossimetil 1,3 diossolano e 5 metil 1,3 diossano, indicati come "acetali". Rispetto ai catalizzatori precedentemente studiati, solo in quest'ultimo ne è stata osservata una discreta selettività mediante analisi GC-FID. Si osserva che la loro selettività decresce con la temperatura, ciò vuol dire che l'equilibrio viene spostato verso i reagenti. Per confermare la presenza di ulteriori specie acetaliche o emiacetaliche, è stata effettuata un'analisi ESI-

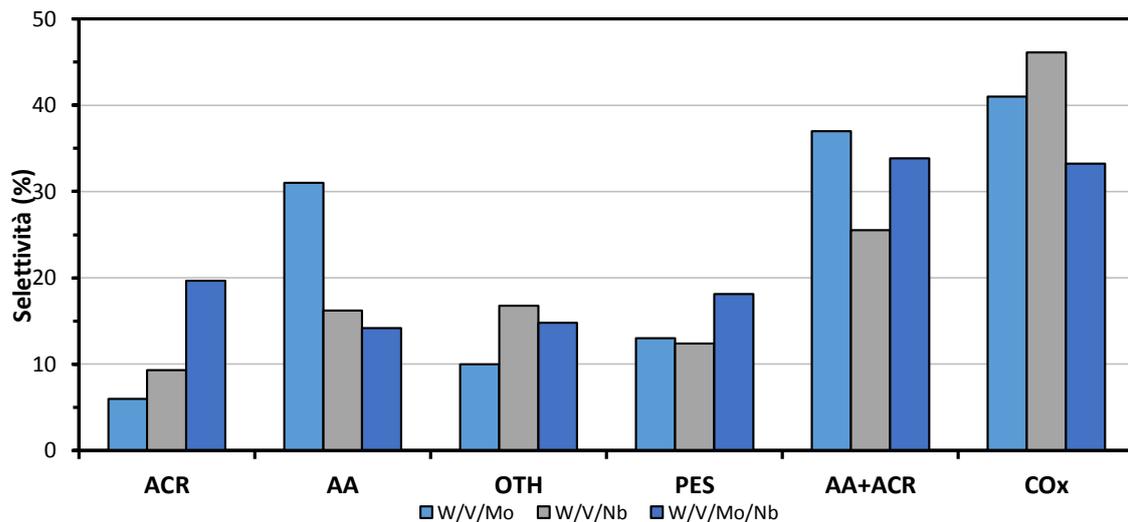


Graf. 5.26 Andamento del comportamento catalitico in funzione della temperatura del catalizzatore AC-002. Le prove sono state condotte con una alimentazione Gly/ O_2 / H_2O / N_2 pari a 6/12/40/42 e un tempo di contatto di $0,0088 \frac{\text{g}\cdot\text{min}}{\text{mL}}$.

MS nella quale sono stati osservati i segnali corrispondenti a m/z pari a 171 (148+23), 244 (204+40).

Compiendo il confronto tra i sistemi trimetallici ed il catalizzatore AC-002, riportato in *Graf. 5.27*, si osserva che il catalizzatore contenente entrambi i metalli presenta la migliore selettività in acroleina ma la peggiore in acido acrilico, questo indica che tali condizioni risultano essere per il processo disidratativo ma non ossidativo, forse a causa della presenza degli ioni Nb che, a tale tempo di contatto, favorisce la formazione di pesanti.

Poiché il sistema catalitico AC-002 è molto complesso, è necessario compiere ulteriori studi per determinare le cause che portano alla diminuzione del potere ossidante.



Graf. 5.27 Confronto del comportamento catalitico dei sistemi $W_1V_{0,04}Mo_{0,45}$, $W_1V_{0,16}Nb_{0,17}$, $W_1V_{0,03}Mo_{0,44}Nb_{0,14}$. Le prove sono state condotte a 290°C con una alimentazione Gly/O₂/H₂O/N₂ pari a 2/4/40 ed un tempo di contatto di $0,0082 \frac{g \cdot min}{mL}$. **ACR**: Acroleina; **AA**: Acido acrilico; **OTH**: Altri; **PES**: Pesanti. In tutte le prove catalitiche la conversione è unitaria

CAPITOLO 6

CONCLUSIONI

Il continuo incremento della richiesta di energia e fuels, soprattutto causato dai Paesi in via di sviluppo, la diminuzione del petrolio la variazione delle condizioni climatiche ed altri fattori hanno portato allo sviluppo di processi atti alla produzione di combustibili e chemicals da fonti rinnovabili.

In questo contesto, tra i principali biocombustibili, il biodiesel è risultato essere tra i più promettenti in termini di produzione e prestazione. La sua produzione prevede la trasformazione di oli, derivanti da biomasse principalmente di seconda generazione, in F.A.M.E.. L'elevato costo di produzione, impone al biodiesel un prezzo di mercato superiore a quello ottenuto da fonti fossili; per questo è fondamentale ottimizzare l'intero processo produttivo. Ciò può essere compiuto utilizzando il glicerolo co-prodotto, in processi che lo vedono come molecola piattaforma per la produzione di specie a maggiore valore aggiunto. Tra i processi che negli ultimi anni hanno ricevuto un notevole interesse, è presente la sintesi di acido acrilico. La trasformazione di glicerolo in acido acrilico avviene in due stadi: i) disidratazione del glicerolo ad acroleina e ii) ossidazione selettiva di acroleina ad acido acrilico. Tale processo può essere compiuto tramite sintesi one-pot con l'utilizzo di catalizzatori bifunzionali che permettono di compiere entrambi gli stadi in un unico reattore. Tra i sistemi catalitici più promettenti sono presenti i sistemi a base di bronzi di W/V con struttura HTB drogati con elementi che ne migliorano le proprietà catalitiche.

Per migliorare tale processo, è utile determinare come alcune proprietà del catalizzatore lo influenzano. Durante il lavoro di tesi è stata studiata l'influenza degli ioni H^+ presenti nei catalizzatori a base di bronzi di W/V con struttura HTB, e l'influenza della coordinazione del V, su due differenti tipologie di sistemi, i bronzi di W/V con struttura HTB e gli alluminio fosfati con struttura zeolitica di tipo AFI drogati con Co e V.

Lo studio dell'acidità è stato condotto compiendo differenti sostituzioni degli ioni NH_4^+ , presenti all'interno della struttura cristallina, con gli ioni K^+ . I dati hanno indicato che tale sostituzione peggiora nettamente le proprietà catalitiche, sia disidratative, che di ossidazione, favorendo la formazione di pesanti. Questo è dovuto all'incremento della basicità del sistema che, oltre a sfavorire il processo di disidratazione, favorisce la permanenza sulla superficie di acido acrilico, il quale può subire processi sia di ossidazione totale che di policondensazione.

Lo studio dell'influenza della coordinazione del V nei sistemi bronzei, ha visto il confronto di due sistemi catalitici, il primo presentante il V all'interno delle unità ottaedriche mentre il secondo fuori da tale unità. I dati hanno indicato che la presenza di V fuori struttura sfavorisce l'ossidazione selettiva ad acido acrilico, incrementando inoltre la selettività in pesanti.

Anche lo studio effettuato sugli alluminio fosfati con struttura zeolitica di tipo AFI, drogati con Co e V, ha evidenziato la necessità della presenza del V all'interno della struttura cristallina; questo è dovuto all'assenza di proprietà redox del sistema con solo Co. Il sistema contenente V, sia dentro che fuori struttura, ha mostrato un elevato potere ossidante non selettivo che porta alla formazione di CO_x .

Confrontando infine le due tipologie di catalizzatori presentati finora si può desumere che, per massimizzare il processo, è necessario che il catalizzatore possieda elementi, composizione e disposizione nel reticolo cristallino corretti.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, and C. Della Pina, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, **111**, 788–799.
2. C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho Jr., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **27**, 475–493.
3. M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, and C. Trevisanut, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2954.
4. A. a Koutinas, A. Vlysidis, D. Pleissner, N. Kopsahelis, I. Lopez Garcia, I. K. Kookos, S. Papanikolaou, T. H. Kwan, and C. S. K. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2587–627.
5. Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, and K. Tomishige, *J. Catal.*, 2010, **272**, 191–194.
6. S. Hirasawa, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 1150.
7. L. Prati, A. Villa, F. Porta, D. Wang, and D. Su, *Catal. Today*, 2007, **122**, 386–390.
8. R. Ciriminna and M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 383–388.
9. P. Fordham, M. Besson, and P. Gallezot, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV, Proceedings of the 4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, Elsevier, 1997, vol. 108.
10. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale, and D. Verde, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 964–970.
11. C.-H. C. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, and G. Q. M. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 527–49.
12. A. Martin and M. Richter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2011, **113**, 100–117.
13. J. Melero and R. Van Grieken, *Energy & Fuels*, 2007, 1782–1791.
14. M. O. Sonnati, S. Amigoni, E. P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, and F. Guittard, *Green Chem.*, 2013, **15**, 283.
15. A. K. Kinage, P. P. Upare, P. Kasinathan, Y. K. Hwang, and J.-S. Chang, *Catal. Commun.*, 2010, **11**, 620–623.
16. R. B. Mane, A. Yamaguchi, A. Malawadkar, M. Shirai, and C. V. Rode, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 16499.

17. L. Liu, X. P. Ye, and J. J. Bozell, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1162–80.
18. R. Grasselli, J. Burrington, and D. Buttrey, *Top. Catal.*, 2003, **23**, 5.
19. J. Oliver, J. Nieto, and P. Botella, *Catal. Today*, 2004, **96**, 241–249.
20. D. Vitry, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **251**, 411–424.
21. P. Concepción, S. Hernández, and J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A Gen.*, 2011, **391**, 92–101.
22. R. Naumann d'Alnoncourt, L.-I. Csepei, M. Hävecker, F. Girgsdies, M. E. Schuster, R. Schlögl, and A. Trunschke, *J. Catal.*, 2014, **311**, 369–385.
23. F. Cavani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 1175–1183.
24. B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, and F. Dumeignil, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 719–30.
25. L. Ott, M. Bicker, and H. Vogel, *Green Chem.*, 2006, **8**, 214.
26. B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, and F. Dumeignil, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2079.
27. A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **378**, 11–18.
28. Y. T. Kim, K.-D. Jung, and E. D. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **131**, 28–36.
29. S. Chai, H. Wang, Y. Liang, and B. Xu, *J. Catal.*, 2007, **250**, 342–349.
30. N. R. Shiju, D. R. Brown, K. Wilson, and G. Rothenberg, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 1217–1223.
31. P. Lauriol-Garbay, J. M. M. Millet, S. Loricant, V. Bellière-Baca, and P. Rey, *J. Catal.*, 2011, **280**, 68–76.
32. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick, and L. R. Wallenberg, *J. Catal.*, 2013, **297**, 93–109.
33. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, and G. Busca, *J. Catal.*, 2013, **307**, 170–184.
34. A. Ulgen and W. Hoelderich, *Catal. Letters*, 2009, **131**, 122–128.
35. Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, and X. Yang, *Catal. Letters*, 2008, **127**, 419–428.
36. M. Ai, *Kinet. Catal.*, 2003, **44**, 214–217.

7. Bibliografia

37. J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, and W. Ueda, *Catal. Today*, 2010, **157**, 351–358.
38. F. Wang, J.-L. Dubois, and W. Ueda, *J. Catal.*, 2009, **268**, 260–267.
39. F. Wang, J.-L. Dubois, and W. Ueda, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **376**, 25–32.
40. F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, and M. Signoretto, *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, **100**, 197–204.
41. F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, E. Ghedini, and M. Signoretto, *Appl. Catal. A Gen.*, 2011, **409-410**, 267–278.
42. S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, and B.-Q. Xu, *Green Chem.*, 2007, **9**, 1130.
43. a Corma, G. Huber, L. Sauvanaud, and P. Oconnor, *J. Catal.*, 2008, **257**, 163–171.
44. W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, and H. Papp, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **309**, 71–78.
45. I. Martinuzzi, Y. Azizi, J.-F. Devaux, S. Tretjak, O. Zahraa, and J.-P. Leclerc, *Chem. Eng. Sci.*, 2014, **116**, 118–127.
46. O. Ovsitser, Y. Uchida, and G. Mestl, ... *Mol. Catal. A ...*, 2002, **185**, 291–303.
47. L. Giebeler, P. Kampe, A. Wirth, A. H. Adams, J. Kunert, H. Fuess, and H. Vogel, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, **259**, 309–318.
48. T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, a. Drochner, and H. Vogel, *Catal. Commun.*, 2012, **20**, 25–28.
49. T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, and H. Vogel, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 2053–2058.
50. J. Tichý, *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, **157**, 363–385.
51. a. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, and H. Vogel, *Appl. Catal. A Gen.*, 2005, **289**, 74–83.
52. S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, a. Drochner, and H. Vogel, *Appl. Catal. A Gen.*, 2007, **325**, 237–243.
53. P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haass, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, and H. Vogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 3577–89.
54. A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, and H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.*, 2014, **37**, 398–408.

-
55. A. Witsuthammakul and T. Sooknoi, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **413-414**, 109–116.
 56. R. Liu, T. Wang, D. Cai, and Y. Jin, *Ind. Eng. Chem. ...*, 2013.
 57. F. Wang, J. Xu, J.-L. Dubois, and W. Ueda, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1383–9.
 58. A. Chieragato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M. D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, and J. M. L. Nieto, *Catal. Today*, 2012, **197**, 58–65.
 59. A. Chieragato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J. M. L. Nieto, and J. M. López Nieto, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **150-151**, 37–46.
 60. G. Puglia, *Nuovi Catalizzatori per La Trasformazione Diretta Di Glicerolo Ad Acido Acrilico*, *Alma Mater Studiorum- Università degli Studi di Bologna*, 2013.
 61. A. Bortolazzi, *Trasformazione Diretta Di Glicerolo Ad Acido Acrilico Con Catalizzatori a Base Di W/V/Mo/O*, *Alma Mater Studiorum- Università degli Studi di Bologna*.
 62. L. Huo, H. Zhao, F. Mauvy, S. Fourcade, C. Labrugere, M. Pouchard, and J.-C. Grenier, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 679–688.
 63. R. J. D. Tilley, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 1995, **13**, 93–109.
 64. C. S. Griffith and V. Luca, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4992–4999.
 65. M. J. G. Fait, H.-J. Lunk, M. Feist, M. Schneider, J. N. Dann, and T. a. Frisk, *Thermochim. Acta*, 2008, **469**, 12–22.
 66. I. M. Szilágyi, I. Sajó, P. Király, G. Tárkányi, A. L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, and G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **98**, 707–716.
 67. I. Szilágyi, J. Madarász, and G. Pokol, *Chem. ...*, 2008, 4116–4125.
 68. G. Busca, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5366–410.
 69. I. M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, F. Hange, G. Szalontai, K. Varga-Josepovits, and a. L. Tóth, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **97**, 11–18.
 70. L. B. Mccusker and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, 2007.
 71. Â. Teixeira-Neto, L. Marchese, and H. Pastore, *Quim. Nova*, 2009, **32**, 463–468.
 72. P. Concepcibn and J. M. L. Nieto, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1995, **99**, 173–182.
 73. V. Kurshev, L. Kevan, and D. Parillo, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10160–10166.

7. Bibliografia

74. P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 8977–8985.
75. M. Vishnuvarthan, V. Murugesan, E. Gianotti, L. Bertinetti, S. Coluccia, and G. Berlier, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **123**, 91–99.
76. T. Murayama, N. Kuramata, S. Takatama, K. Nakatani, S. Izumi, X. Yi, and W. Ueda, *Catal. Today*, 2012, **185**, 224–229.
77. J. M. Tatibouët, *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, **148**, 213–252.