

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

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

**Studio della sintesi di alcol furfurilico da
furfurale mediante catalisi basica eterogenea**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Iva Tabaku

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott.ssa. Alice Lolli

Dott. Lorenzo Grazia

Sessione I

Anno Accademico 2015-2016

Sommario

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1 Sintesi di alcol furfurilico da furfurale	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Furfurale come molecola piattaforma	4
1.3 Alcol furfurilico: derivato dalla furfurale	6
1.4 Sintesi di alcoli tramite reazione di H-transfer	8
1.5 Catalizzatori basici	9
CAPITOLO 2 Parte sperimentale	13
2.1 Introduzione	13
2.2 Sintesi dei catalizzatori	13
2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori	14
2.4 Test catalitici	15
CAPITOLO 3 Risultati e discussione	18
3.1 Introduzione	18
3.2 Ossido di magnesio (MgO)	20
3.3 Ossido di calcio (CaO)	29
3.4 Ossido di stronzio (SrO).....	39
CAPITOLO 4 Conclusioni.....	50

SCOPO DELLA TESI

Lo sfruttamento delle biomasse per la produzione di molecole piattaforma, utilizzabili per la sintesi di intermedi per la chimica fine, l'industria polimerica ed i combustibili, è attualmente uno degli argomenti di maggior interesse ¹. Tra le molecole che hanno suscitato un grande interesse è la furfurale (FU) che si può ottenere mediante disidratazione dei monosaccaridi pentosi contenuti nei materiali lignocellulosici ². Il prodotto di riduzione della furfurale, l'alcol furfurilico (FAL), è uno dei derivati più interessanti dal punto di vista chimico, perché trova applicazione nell'industria polimerica come additivo, come regolatore di peso molecolare nella produzione di poliesteri o resine poliuretatiche e viene anche impiegato nella produzione di resine termostatiche con un'elevata resistenza all'attacco di acidi, basi e altri solventi organici; inoltre esso viene anche utilizzato come intermedio nella produzione di lisina, vitamina C, lubrificanti e agenti dispersanti ³. In letteratura sono riportati numerosi processi che permettono di ottenere questo prodotto, usando H₂ in pressione come agente riducente, che però presentano problemi di sicurezza e gestione degli impianti ⁴. In oltre, i catalizzatori tradizionalmente utilizzati per la produzione di tale composto, a base di metalli nobili o cromo, presentano caratteristiche che influenzano negativamente la sostenibilità dei processi nei quali vengono impiegati, causa ad esempio della loro tossicità ⁵, scarsa selettività ⁶ e rapida disattivazione ⁷. In questa tesi è stato studiato un metodo alternativo per la produzione selettiva di FAL da FU che sfrutta il meccanismo dell' H-transfer utilizzando metanolo come fonte di idrogeno e catalizzatori basici, quali MgO, CaO, SrO. Prove preliminari ottenute utilizzando il MgO ⁸ hanno mostrato la possibilità di produrre selettivamente FAL con l'uso di un agente riducente alternativo all'idrogeno e di catalizzatori privi di metalli nobili. Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di ottimizzare il processo di riduzione in fase liquida con metanolo della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) sfruttando la catalisi basica eterogenea e mettendo a confronto l'attività catalitica di: MgO, CaO e SrO trattati termicamente a diverse temperature. Inizialmente, il lavoro si è concentrato sulla sintesi dei catalizzatori ottenuti per calcinazione a diverse temperature dai rispettivi precursori idrotalcitici e

sulla loro caratterizzazione mediante analisi XRD, BET e TGA/DTA. Successivamente è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi così preparati, nella reazione di riduzione in fase liquida della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL), utilizzando metanolo come fonte di idrogeno. In particolare, è stata valutata l'influenza che la temperatura di calcinazione, il tempo e la temperatura di reazione hanno sulla reattività. Inoltre, è stata anche studiata la stabilità degli ossidi preparati nelle condizioni di reazione ottimizzate. Infine i catalizzatori scaricati a fine reazione sono stati caratterizzati tramite le stesse tecniche analitiche riportate sopra, per poter valutare le eventuali modifiche strutturali che possono avvenire durante il processo.

¹ F.Cavani, S. Albonetti, F. Basile, A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, **2016**, 1-701.

² J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali and R. T. Raines, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1268–1272.

³ B. M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, a. H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju and K. S. Rama Rao, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 287–293.

⁴ R. a. W. Johnstone, A. H. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, **1985**, 85 (2), 129–170.

⁵ M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu and F. Jérôme, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1885–1891.

⁶ W. E. Kaufmann and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, 45, 3029–3044.

⁷ K. Yan, G. Wu, T. Lafleur and C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 38, 663–676.

⁸ T. Pasini; A. Lolli; S. Albonetti; F. Cavani; M. Mella; *J. Catal.*; **2014**, 317, 206-219

CAPITOLO 1 Sintesi di alcol furfurilico da furfurale

1.1 Introduzione

Al giorno d'oggi la trasformazione delle biomasse in combustibili e prodotti chimici sta diventando una valida alternativa alle fonte fossili: la sfida dei chimici è quindi quella di trovare e mettere a punto nuove tecnologie che siano in grado di convertire le biomasse in combustibili e prodotti chimici non solo attraverso processi economici, ma che abbiano anche un limitato impatto ambientale. Il cambiamento di direzione che si discosta dalla chimica tradizionale basata sul petrolio introduce dei nuovi concetti nello scenario tecnologico-scientifico. Il termine bioraffineria si riferisce al processo dove le biomasse vengono utilizzate come materie prime che sono poi convertite nelle molecole piattaforma¹, da qui è possibile ricavare prodotti chimici ad elevato valore aggiunto, energia e biofuels². La bioraffineria ha lo stesso schema di funzionamento rispetto alla tradizionale raffineria, dove dalle differenti frazioni di idrocarburi costituenti il greggio, si ottengono i combustibili e prodotti chimici (Fig 1.1.).

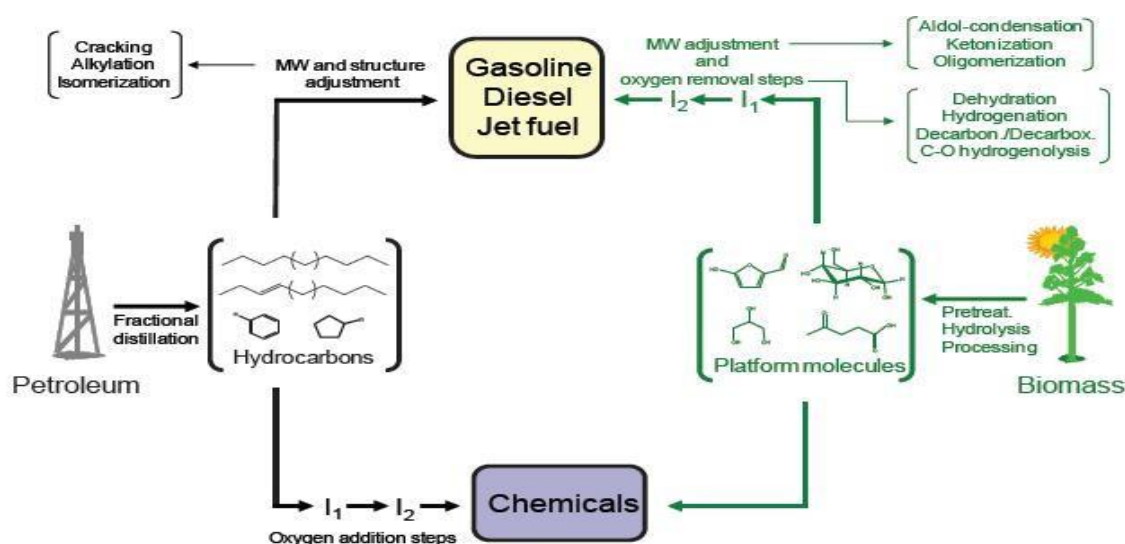


Fig. 1.1. Confronto semplificato tra raffineria³ e bioraffineria

Anche se l'approccio per la trasformazione delle materie prime in prodotti chimici e carburanti ⁴ è uguale sia per la raffineria tradizionale che per la bioraffineria, i processi di trasformazione dei prodotti finali sono necessariamente differenti poiché le molecole piattaforma ottenute sono caratterizzate da proprietà e strutture chimiche completamente differenti fra loro (elevato contenuto di ossigeno delle molecole piattaforma derivanti da biomasse, contenuto quasi nullo negli idrocarburi ottenuti dalla distillazione frazionata del petrolio ⁵). Dato che esistono queste differenze tra la chimica oil-based e quella bio-based, risulta complesso sviluppare processi chimici in tempi brevi, che siano in grado di trasformare le biomasse in prodotti chimici e che siano economicamente competitivi con i processi della raffineria ⁶:

A livello industriale, la catalisi basica eterogenea presenta molti vantaggi rispetto alla catalisi omogenea, in quanto permette una separazione, recupero dei prodotti, solventi, catalizzatori e non è corrosiva. Considerando questi vantaggi, l'utilizzo della catalisi basica eterogenea nell'industria chimica sta aumentando sia perché permette minori problemi impiantistici rispetto a quella omogenea, sia perché consentono una facile separazione dei catalizzatori dai prodotti di reazione, sia perché le sostanze in gioco presentano una minore azione corrosiva. In questo capitolo verrà introdotto il meccanismo di H-transfer utilizzato nella reazione e di riduzione della furfurale tramite la catalisi basica eterogenea partendo da materie prime di fonti rinnovabili.

1.2 Furfurale come molecola piattaforma

Attualmente sono noti numerosi composti ottenuti da biomasse che sono poi trasformati in prodotti d'interesse per l'industria chimica. Una di queste sostanze appartiene alla famiglia dei composti furanici ed è la furfurale ⁷ (FU) (*Fig 1.2.*).

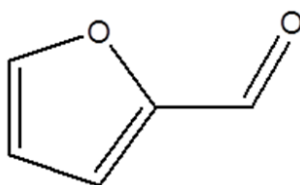


Fig. 1.2. Furfurale (FU)

I composti furanici possono essere ottenuti mediante la disidratazione acido-catalizzata dei monosaccaridi a 5 e 6 atomi di carbonio ottenibili dall'idrolisi delle frazioni

cellulosa ed emicellulosa presenti nei materiali lignocellulosici ⁸. È di grande interesse lo studio di questi composti in quanto si possono ottenere vari prodotti chimici ad elevato valore aggiunto ⁹ le cui applicazioni trovano spazio nel campo della chimica fine ¹⁰, dei polimeri ¹¹ e dei biocarburanti ¹².

La furfurale è la capostipite della famiglia dei composti furanici derivanti dalle biomasse e la sua produzione di quasi 300 000 tonnellate annue, di cui il 70% in Cina, è diffusa in tutto il mondo. Viene ottenuta per disidratazione acido catalizzata dei monosaccaridi pentosi (principalmente arabinosio e xylosio ¹³) presenti nella frazione emicellulosica dei materiali lignocellulosici.

Come materia prima per la produzione della furfurale vengono usati gli scarti di lavorazione dell'avena e della pannocchia, nei quali il contenuto di pentosani è intorno al 30% ¹⁴. I primi brevetti per la produzione della furfurale risalgono agli anni '20 e '30 del secolo scorso ^{15,16} alla Quarker Oats dove s'impiega l'uso di forni per la lavorazione di cereali di proprietà dell'azienda americana ¹⁷. Questo processo può essere considerato l'archetipo dei processi industriali in cui la furfurale è il principale prodotto anche se sfrutta una piccola porzione del materiale lignocellulosico dato che dopo il trattamento acido le frazioni contenenti la lignina e la cellulosa vengono scartati sotto forma di solidi alla fine del ciclo produttivo ¹⁸. Riguardo a questo nella letteratura viene sottolineato che la valorizzazione di tutta la materia prima alimentata compreso gli scarti è un punto cruciale nella progettazione di processi sempre più competitivi dal punto di vista economico e alla ricerca di materie prime a basso costo ¹⁹.

Il processo Biofine invece, che viene brevettato nel 1990 da Fitzpatrick ²⁰, con prodotti principali quali acido levulinico, furfurale e acido formico, è molto simile all'approccio dell'articolo sopra descritto. La biomassa in questo caso viene trattata in ambiente acido in due diversi passaggi consecutivi ²¹. L'acido levulinico e la furfurale dato che si presentano in fase diversa il primo in fase liquida e la furfurale in fase gassosa, si possono facilmente separare e purificare l'uno dall'altro.

La furfurale recuperata viene utilizzata ad esempio come agente estraente per la rimozione di composti aromatici da oli lubrificanti (tecnologia sviluppata dalla Texaco nel 1933) o come solvente nella separazione degli idrocarburi a 4 e 5 atomi di carbonio ²². In Sud Africa invece in un'applicazione più recente, essa viene utilizzata come principio attivo per la produzione di prodotti fitosanitari come agrofarmaci nematocidi ²³.

Tuttavia, l'importanza della furfurale è quella di essere usata come una molecola piattaforma per la produzione di una grandissima varietà di prodotti chimici ad elevato valore aggiunto²⁴ (Fig. 1.3.)

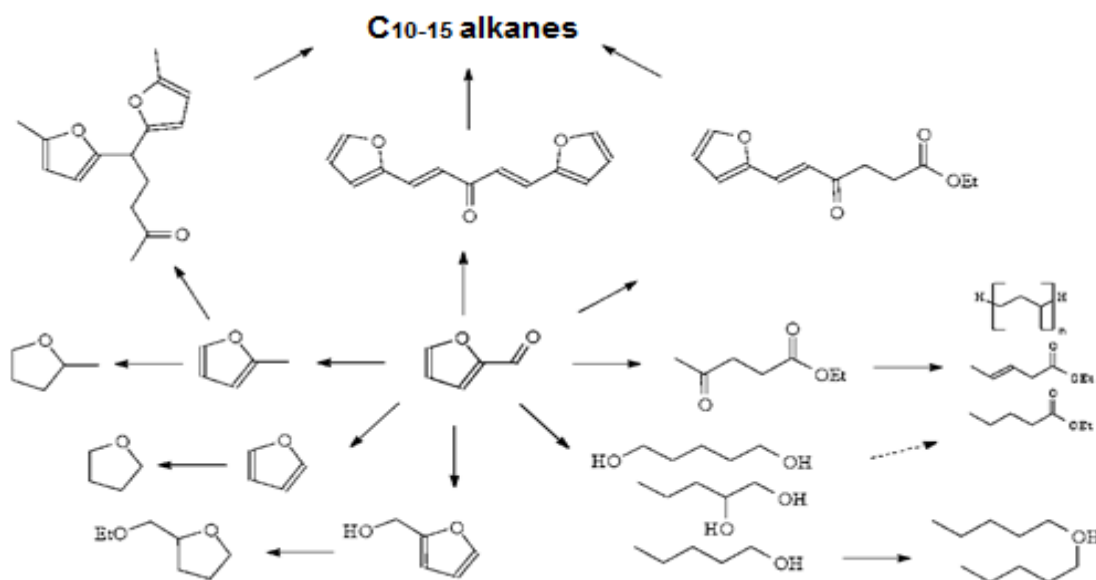


Fig. 1.3. Principali prodotti derivanti dalla furfurale²⁵

1.3 Alcol furfurilico: derivato dalla furfurale

Solo alcuni fra i numerosi percorsi sintetici che trattano la furfurale hanno trovato applicazioni in ambito industriale. Tra questi, vi è l'utilizzo della furfurale come precursore di entrambi i monomeri costituenti il polimero nel processo di produzione di nylon 6,6, brevettato da DuPont. L'impianto dedicato a questo processo venne chiuso nel 1961 a causa di un minor costo delle materie prime di origine fossile²⁶. Uno dei derivanti più utilizzati invece è l'alcol furfurilico (FAL) che viene ottenuto per idrogenazione selettiva della funzionalità aldeidica presente sull'anello aromatico della furfurale.

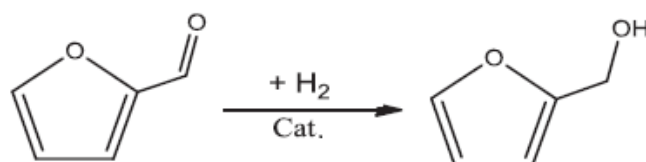


Fig. 1.4. Riduzione selettiva della furfurale in alcol furfurilico in presenza di idrogeno

Questo composto trova impiego nelle fonderie come precursore per la formazione di resine con un'elevata resistenza termica, meccanica e chimica. Grazie alle sue proprietà di resistenza agli agenti corrosivi e ai solventi, la FAL può essere usata come agente rinforzante nei materiali plastici in particolare nella produzione di fibre furaniche. Attualmente si sta cercando di usare catalizzatori non tossici, avendo la possibilità di progettare processi che lavorano in condizioni più moderate di temperatura e pressione²⁷. Infatti i sistemi catalitici a base di cromo anche se presentano una buona attività e selettività nella conversione della furfurale non possono essere smaltiti in discarica²⁸ a causa della loro tossicità dei catalizzatori²⁹ ed hanno bisogno di condizioni di reazione "spinte". I processi di sintesi dell'alcol furfurilico sono condotti in fase liquida in presenza dei catalizzatori sia omogenei che eterogenei. Dal punto di vista della selettività nei prodotti di riduzione i processi sviluppati hanno portato alti valori di conversione della furfurale, ottenendo alcol furfurilico come unico prodotto di riduzione però alcuni sistemi presentano problemi legati alla tossicità del catalizzatore specialmente nel uso dei catalizzatori eterogenei come per esempio l'impiego di catalizzatori a base di Cu-Cr^{30 31 32} oppure nell'impossibilità dei catalizzatori di essere riutilizzati. In presenza di questi problemi risulta necessario sviluppare catalizzatori per la produzione dell'alcol furfurilico che siano più stabili o che possano essere efficacemente rigenerati e che non mostrino problemi legati alla tossicità.

A livello industriale, i sistemi catalitici impiegati per la produzione dell'alcol furfurilico a partire dalla furfurale hanno delle caratteristiche che rendono il processo poco compatibile con le nuove norme di sostenibilità ambientale ed economica. Per superare il problema dovuto alla tossicità dei catalizzatori a base di cromo, si è cercato negli anni di sviluppare altri sistemi catalitici che permettono di effettuare la riduzione della furfurale in processi sia in fase liquida che in fase gas. Uno di questi esempi sono i catalizzatori a base di metalli nobili, principalmente Pt, vengono usati per la riduzione della furfurale con H₂ fin dagli anni '20 del secolo scorso³³, anche se presentano bassa selettività dovuto a differenti reazioni indesiderate che possono catalizzare come l'idrogenolisi del legame C-O, decarbonilazione e idrogenazione dell'anello aromatico. Per migliorare il problema della selettività sono state proposte diverse tecniche nella preparazione di tali catalizzatori, come il drogaggio con un metallo di transizione elettropositivo³⁴ (Sn, Fe, Ga) o la deposizione del metallo su superfici parzialmente riducibili³⁵ (TiO₂, ZrO₂). Nel 2002 Kijenski et Al. riportano un approccio molto

interessante da ³⁶ dove s'impiega l'uso dei catalizzatori a base di Pt in reazione in fase gas. In questo lavoro viene testata l'attività catalitica di sistemi in cui il Pt viene depositato su vari supporti, come SiO₂, γ -Al₂O₃, MgO, TiO₂, a loro volta ricoperti da uno strato singolo dell'ossido di un metallo di transizione (TiO₂, V₂O₅, ZrO₂). Questo studio ha mostrato che il Pt nelle condizioni ottimali depositato sui supporti sopra elencati presenta elevata selettività nella produzione dell'alcol furfurilico. A parte il Pt è stato studiato anche il Ni, che trova impiego come Ni Raney o all'interno di leghe amorfe come per esempio: Ni-P, Ni-B, Ni-P-B, Ni-Fe-B. L'impiego del Ni-Raney è stato proposto da Bajun ³⁷ dove esso viene impregnato con eteropoliacidi di tipo Keggin. Attraverso queste modifiche è stato possibile migliorare l'attività catalitica di Ni Raney in termini di conversione della furfurale e di selettività in alcol furfurilico. I catalizzatori invece più recenti sono quelli costituiti da nanoparticelle metalliche supportate. Le proprietà catalitiche del sistema sono influenzate dalla composizione chimica del catalizzatore, natura del supporto e dalle dimensioni delle nanoparticelle ³⁸. Nel lavoro di Somorjai viene evidenziato il ruolo delle dimensioni e la forma delle nanoparticelle di Pt disperse su silice mesoporosa che hanno sull'esito della reazione in fase gas tra furfurale e idrogeno. La furfurale in questo caso può essere soggetta a due differenti reazioni tra di loro in competizione: la decarbonilazione, che porta alla formazione di furano, e la riduzione ad alcol furfurilico. Dai risultati dei test catalitici effettuati si è visto che i catalizzatori costituiti da nanoparticelle di dimensioni inferiori ai 3nm presentano selettività maggiore in furano, mentre nanoparticelle con dimensioni tra 3 e 7 nm sono selettive per la reazione di riduzione ad alcol furfurilico. I sistemi nanoparticellari a base di Pt si studiano anche per le reazioni effettuate in fase liquida ³⁹. Taylor et Al. dimostrano che le nanoparticelle con dimensioni di 4nm di Pt supportati su ossidi come MgO, CeO₂ e γ -Al₂O₃ sono molto selettive nella produzione di alcol furfurilico usando come solventi metanolo e butanolo.

1.4 Sintesi di alcoli tramite reazione di H-transfer

In generale gli esempi riportati precedentemente usano come agente riducente l'idrogeno molecolare. Bisogna dire che l'uso dell'idrogeno molecolare presenta problemi di tipo tecnico e ambientale dato che si tratta di un gas facilmente infiammabile, con alta diffusività e che nei maggior casi viene utilizzato in condizioni di elevata pressione e comporta un aumento dei costi e complessità nella gestione degli

impianti ⁴⁰. Un'alternativa molto interessante è quella delle reazioni di H-transfer, usate nella riduzione selettiva di legami C=O, che prevede il trasferimento di idrogeno da una molecola donatrice, generalmente un alcol ad una molecola target come mostrato in Fig. 1.5.

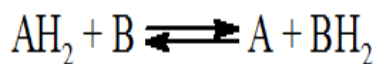


Fig. 1.5. Meccanismo semplificato della reazione H-transfer

Il meccanismo H-transfer presenta maggiori vantaggi rispetto alle reazioni in cui si usa come reagente riducente l'idrogeno molecolare perché il processo è selettivo, più sicuro ed economico, i catalizzatori usati sono meno costosi ed è presente una grande disponibilità delle molecole H-donatrici. Sfruttando questi vantaggi, è possibile utilizzare questo meccanismo per ridurre diversi substrati come ad esempio: acido levulinico, HMF, glicerolo e furfurale. Nel caso della furfurale è possibile ottenere tramite questa reazione di H-transfer l'alcol furfurilico. È possibile utilizzare in fase liquida sistemi a base di Cu che permettono la riduzione della furfurale a 150°C, con l'ottenimento di una conversione completa in 6h usando come solvente e come donatore H-transfer isopropanolo ⁴¹. Un altro processo ⁴² usa metanolo come agente H-donatore in fase liquida in presenza dell'ossido di magnesio MgO come catalizzatore. Questo tipo di reazione ha portato ottimi valori di conversione della furfurale ottenendo così alte resa dell'alcol furfurilico come unico prodotto.

1.5 Catalizzatori basici

In contrasto con la catalisi acida eterogenea, quella basica è meno studiata. Il primo studio viene riportato da Pines and Haag che dimostra che il sodio disperso in allumina è un efficiente catalizzatore per l'isomerizzazione del doppio legame dei alcheni ⁴³. Nel 1970 viene pubblicato il libro "Solid Acids and Bases" ⁴⁴ e contiene i lavori più importanti degli anni 1950-1960. Da allora c'è stato un incremento degli studi di catalisi basica eterogenea anche se lo sviluppo è stato molto più lento rispetto alla catalisi acida. Nel 1972 nel articolo di Tanabe viene riportato l'uso dell'ossido di magnesio MgO e quello di calcio CaO pretrattati sotto vuoto per l'isomerizzazione del 1-butene e indica come il metodo di preparazione e pretrattamento dei solidi basici è molto importante

nell'ottenimento dei risultati significativi finali ⁴⁵. Negli ultimi anni una particolare attenzione è stata rivolta alla conversione della biomassa in molecole piattaforma e combustibili liquidi ⁴⁶. Anche se al momento processi più utilizzati sono quelli che impiegano catalizzatori supportati ed alta pressione di H₂, un approccio alternativo è quello di ridurre il gruppo carbonilico usando alcoli come donatori di idrogeno (Meerwein-Ponndorf-Verley reazione). In molti casi vengono usati alcossidi di Al, Ti, B, La o Zr in catalisi omogenea per la reazione di MPV ⁴⁷ ed è necessario una grande quantità di alcossido per ottenere alla fine della reazione una quantità significativa del prodotto desiderato. L'applicazione della catalisi eterogenea è stata studiata maggiormente nei casi di utilizzo di catalizzatori alcalini e alcalino terrosi (MgO, CaO) ⁴⁸, ossidi misti (Mg/Al, Mg/Ga, Mg/In, Ga/Al, Mg/Al/Zr, Co/Al, Ni/Al, Cu/Al) ⁴⁹, ossidi anfoteri ⁵⁰, zeoliti o anche materiali mesoporosi a volte incorporati anche dei ioni metallici come siti acidi di Lewis (Al³⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺) ⁵¹. Le reazioni di tipo MPV (Meerwein-Ponndorf-Verley) possono essere usate sfruttando substrati come cicloesanoone, acroleine, acetofenone, acetone, benzaldeide, crotonaldeide, furfurale e altri tipi di aldeidi e chetoni. Come donatore di idrogeno più frequentemente viene usato isopropanolo, in alcuni casi invece etanolo, metanolo, ciclopentanol, cicloesanol, 1,4-butandiolo e 2-butanol. MgO, CaO, SrO si usano come catalizzatori nelle reazioni di isomerizzazione dei alcheni e alchini, condensazione dei aldoli, condensazione Knoevenagel, condensazione di nitroaldoli, adizione di Michael, reazioni di ossidazione, formazione del legame Si-C. La forza della superficie basica segue l'ordine come: MgO < CaO < SrO. Tra i tre ossidi quello di magnesio è studiato maggiormente, probabilmente perché è più facile preparare tramite pretrattamento termico una struttura con un'alta area superficiale piuttosto che i campioni a base di CaO e SrO.

¹ B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products Status Quo and Future Directions*, Weinheim, **2008**, 1-497.

² T. Werpy and G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, **2004**, 1, 1-65

³ J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque and A. Sepúlveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 11-5266.

⁴ F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.*, **2010**, 51, 1412-1421.

⁵ J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, **2006**, 1-953

⁶ J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, J. M. Campelo and A. a. Romero, *Challenges*, **2012**, 3, 114-132.

- ⁷ J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12, 4-539.
- ⁸ J. S. Luterbacher, D. Martin Alonso and J. a. Dumesic, *Green Chem.*, **2014**, 16, 4816–4838.
- ⁹ A. a. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade and C. a. M. Afonso, *Green Chem.*, **2011**, 13, 4-754.
- ¹⁰ L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin and S. Liu, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 30-11249.
- ¹¹ C. Moreau, M. Naceur and A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, 27, 11–30.
- ¹² D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 9-1493.
- ¹³ A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang and J. S. Hwang, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **2008**, 2, 438–454.
- ¹⁴ P. O'Brien, *Rural Industries Research and Development Corporation*, **2006**, 1-26.
- ¹⁵ C. Miner and H.J. Brownlee, Process for manufacturing furfural, **1929**, Us patent 1, 753, 084.
- ¹⁶ H.J. Brownlee, *Process for producing furfural*, **1938**, 2,140,572.
- ¹⁷ K. J. Zeitsch, in *Sugar Series*, Elsevier, **2000**, 13, 36–74.
- ¹⁸ C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar and C. E. Wyman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2014**, 89, 2–10.
- ¹⁹ V. Puke N., M.;Vedernikovs, N.;Kampars, *Sci. J. RTU.,Materials Sci. Appl. Chem.*, **2010**, 22, 68–73.
- ²⁰ S. W. Fitzpatrick, *Lignocellulose degradation*, Patent WO8910362, **1990**.
- ²¹ W. De Jong and G. Marcotullio, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2010**, 12, 10-1739
- ²² H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**, 67–82.
- ²³ [Http://www.cropguard.co.za/](http://www.cropguard.co.za/)
- ²⁴ A. J. J. E. Eerhart, M. K. Patel and A. P. C. Faaij, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **2015**, 9, 307–325.
- ²⁵ J. P. Lang , E.van der Heide; Dr. J. Bujitenen, Dr. R. Price, *ChemSusChem*; **2012**, 5, 150-166
- ²⁶ B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, **2012**, 1-497.
- ²⁷ M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu and F. Jérôme, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1885–1891.
- ²⁸ R. Rao, R. Baker and M. Vannice, *Catal. Letters*, **1999**, 60, 51–57.

- ²⁹ A. S. Gowda, S. Parkin and F. T. Ladipo, *Appl. Organomet. Chem.*, **2012**, 26, 86–93.
- ³⁰ J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang; *Catal. Commun.*; **2005**, 6, 633-637
- ³¹ R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice; *J. Catal.*; **1997**, 171, 406-419
- ³² L.J. Frainier, H. Fineberg, *US Patent 4*, **1981**, 302, 397
- ³³ W. E. Kaufmann and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, 45, 3029–3044.
- ³⁴ T. B. L. W. Marinelli, V. Ponec, C. G. Raab and J. A. Lercher, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III Proceedings of the 3rd International Symposium*, eds. J. B. C. B. D. D. G. P. M. Guisnet J. Barbier and C. Montassier, Elsevier, **1993**, 78, 195–202.
- ³⁵ P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev.*, **1998**, 40, 81–126.
- ³⁶ J. Kijeński, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki and A. Mikolajska, *Appl. Catal. A Gen.*, **2002**, 233, 171–182.
- ³⁷ L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi and Katsuyoshi Iwatani, *Appl. Catal. A Gen.*, **1998**, 171, 117–122.
- ³⁸ V. V Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu and G. a. Somorjai, *Nano Lett.*, **2012**, 57, 5196-5201.
- ³⁹ M. J. Taylor, L. J. Durndell, M. a. Isaacs, C. M. a. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee and G. Kyriakou, *Appl. Catal. B Environ.*, **2016**, 180, 580–585.
- ⁴⁰ R. a. W. Johnstone, A. H. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 129–170.
- ⁴¹ M. M. Villaverde, T. F. Garetto and A. J. Marchi, *Catal. Commun.*, **2015**, 58, 6–10.
- ⁴² T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani and M. Mella, *J. Catal.*, **2014**, 317, 206–219.
- ⁴³ Y. Ono, H. Hattori *Solid base catalysis*, Preface, **2010**
- ⁴⁴ H. Pines, W. O. Haag *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 328-329
- ⁴⁵ K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Kodansha/Academic Press, **1970**
- ⁴⁶ K. Tanabe, N. Yoshii, H. Hattori, *Chem. Commun.*, **1971**, 464-464
- ⁴⁸ H.Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, *Proc. Intern. Congr. Catal.*, **1972**, 10-233
- ⁴⁹ N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings, *Topics in Catalysis*, **2009**, 52(3), 258-268
- ⁵⁰ F.J. Urbano, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* **2009**, 268, 79–88
- ⁵¹ Y. Ono *J. Catal.* **2003**, 216, 406-415

CAPITOLO 2 Parte sperimentale

2.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi descrive l’ottimizzazione del processo di riduzione in fase liquida della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL), utilizzando metanolo come fonte alternativa di idrogeno tramite un meccanismo H-transfer. In particolare, il lavoro è stato basato sulla valutazione e sul confronto dell’attività catalitica di tre sistemi catalitici basici MgO, CaO e SrO. I precursori e gli ossidi basici, ottenuti mediante calcinazione, sono stati caratterizzati mediante: Diffrazione ai raggi X (XRD), misure di area superficiale sfruttando la teoria BET ed infine analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA-DTA) sia sui catalizzatori freschi che scaricati dopo le prove catalitiche per ottenere informazioni riguardanti la quantità di prodotti depositata durante la reazione.

2.2 Sintesi dei catalizzatori

In *Tabella* si riporta l’elenco dei composti e delle materie prime utilizzate sia nella sintesi dei sistemi catalitici MgO, CaO, SrO che all’esecuzione dei test catalitici.

<i>Composto</i>	<i>Stato fisico</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Purezza (%)</i>	<i>Produttore</i>
Mg(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	Solido bianco	256	99	Sigma-Aldrich
Ca(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	Solido bianco	236.15	99	Sigma-Aldrich
Sr(NO ₃) ₂	Solido bianco	211.63	98	Alfa-Aesar
NaOH	Pellets bianchi	40	100	Amresco
Furfurale	Liquido giallo paglia	96	99	Sigma-Aldrich (distillato per l’uso)
Na ₂ CO ₃ * 10H ₂ O	Solido bianco	286.14	99	Sigma-Aldrich
CH ₃ OH	Liquido incolore	32.04	99.9	Sigma-Aldrich
C ₃ H ₆ O	Liquido incolore	58.08	100	VWR Chemicals

Tabella 2.1. Le caratteristiche generali delle materie prime utilizzate.

I precursori, rispettivamente gli idrossidi $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , SrCO_3 sono stati preparati mediante la tecnica di precipitazione. Per la preparazione sono stati utilizzati i sali nitrati dei cationi, nello specifico magnesio nitrato esaidrato $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, calcio nitrato tetraidrato $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, e nitrato di stronzio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, in quanto gli anioni nitrato sono facilmente rimuovibili mediante calcinazione. Una soluzione circa 1M di questi sali viene preparata e introdotta in un imbuto separatore per poter essere aggiunta goccia a goccia alla soluzione degli anioni: 1M di carbonato di sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) sotto agitazione magnetica. Durante lo sgocciolamento il pH viene continuamente monitorato e mantenuto costante al valore di 10,5 utilizzando una soluzione di NaOH 3M. Questo valore di pH è stato scelto in quanto è quello ottimale per garantire la precipitazione degli idrossidi. La temperatura di sintesi viene mantenuta costante attorno ai 55°C . Al termine dello sgocciolamento il precipitato che si ottiene viene invecchiato per un'ora nelle stesse condizioni di temperatura e pH della sintesi. Il solido viene infine recuperato per filtrazione e lavato con H_2O tiepida (circa 3,5 l per 10 g di ossido ottenuto dopo calcinazione) per poter togliere gli ioni in eccesso come: CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , Na^+ . Il filtrato è stato essiccato per tutta la notte in stufa a 70°C e poi calcinato a varie temperature comprese tra $350\text{-}1200^\circ\text{C}$ per 5 h.

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti per decomposizione termica dei precursori sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche di analisi come: XRD (X-Ray Diffraction), determinazione dell'area superficiale tramite tecnica BET, analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA/DTA).

Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è stata utilizzata per determinare sia la struttura bulk dei precursori, sia quella dei solidi calcinati e quella dei catalizzatori scaricati. I diffrattogrammi sono stati ottenuti mediante un diffrattometro Philips X'Pert, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($\text{K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ nm}$) e confrontati con quelli registrati con gli standard JCPDS.

Le analisi sono state eseguite sui solidi finemente macinati e le acquisizioni sono state effettuate nell'intervallo $5\text{-}80^\circ 2\theta$ con step di $0,1^\circ$ ogni due secondi.

Analisi TGA

Le analisi sono state effettuate solamente sui catalizzatori freschi anche scaricati nel caso dell'ossido di magnesio. Lo strumento utilizzato per le analisi TGA/DTA è un SDT Q 600 e i vari campioni sono stati analizzati con la medesima programmata termica: riscaldamento 10°C/min da temperatura ambiente a 900°C in aria.

Analisi BET

Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET Fisons Sorpty 1750. I campioni sono stati pretrattati a diverse temperature*

2.4 Test catalitici

Nella sezione seguente verrà descritto il reattore da laboratorio utilizzato per condurre i test catalitici e le tipologie di analisi strumentali cui si è fatto ricorso per determinare quantitativamente i prodotti ottenuti nel corso delle prove di reattività.

Reattore autoclave

La riduzione della furfurale in alcol furfurilico è stata condotta in un autoclave Parr Instrument 4561 da 50 ml (*Fig.2.1.*) Le temperature studiate sono 100°C, 130°C, 150°C, 160°C, 210°C, 230°C e 230°C per Mg(OH)₂ e 160°C, 210°C nel caso del CaCO₃ e SrCO₃ per tempi di reazione a partire da 0.5-3h di reazione. L'autoclave è dotato di un riduttore di volume in vetro dove vengono caricati:

- 50 mL CH₃OH
- 100 µL FU (1.21 mmol)
- 1 g di catalizzatore

Dopo aver caricato il reattore esso viene spurgato per tre volte con N₂ ed infine caricato con 1 Bar di N₂. Viene impostato manualmente la temperatura di esercizio per avviare il riscaldamento del mantello e la velocità di agitazione è impostata a 400 rpm. Al termine del tempo di reazione prestabilito, la soluzione viene raffreddata con ghiaccio e il catalizzatore viene separato dalla soluzione tramite la filtrazione.



Fig. 2.1. Esempio del reattore autoclave usato in laboratori

Analisi dei prodotti ottenuti alla fine di reazione

I test catalitici hanno portato alla formazione dei prodotti liquidi che sono stati studiati mediante cromatografia HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), utilizzando una colonna C-18 Agilent POROshell 120 4,6x50mm ed effettuando una eluizione in gradiente utilizzando come eluenti acqua ed acetonitril. Il metodo di eluizione utilizzato prevede l'invio in colonna di una miscela acqua:acetonitrile 90:10, la cui composizione varia nell'arco di 4 minuti fino a giungere il rapporto 50:50 e nei 4 minuti successivi questo rapporto varia ulteriormente fino a 30:70 e poi viene mantenuto fisso per 2 minuti. La rilevazione degli analiti separati nel corso dell'eluizione viene effettuata tramite il DAD UV-vis che permette di monitorare costantemente la variazione di assorbanza a differenti lunghezze d'onda. Le lunghezze d'onda selezionate per valutare la concentrazione degli analiti sono 215 e 253 nm (*Fig. 2.2.*) Per la quantificazione di questi prodotti è stata eseguita una taratura utilizzando standard commerciali.

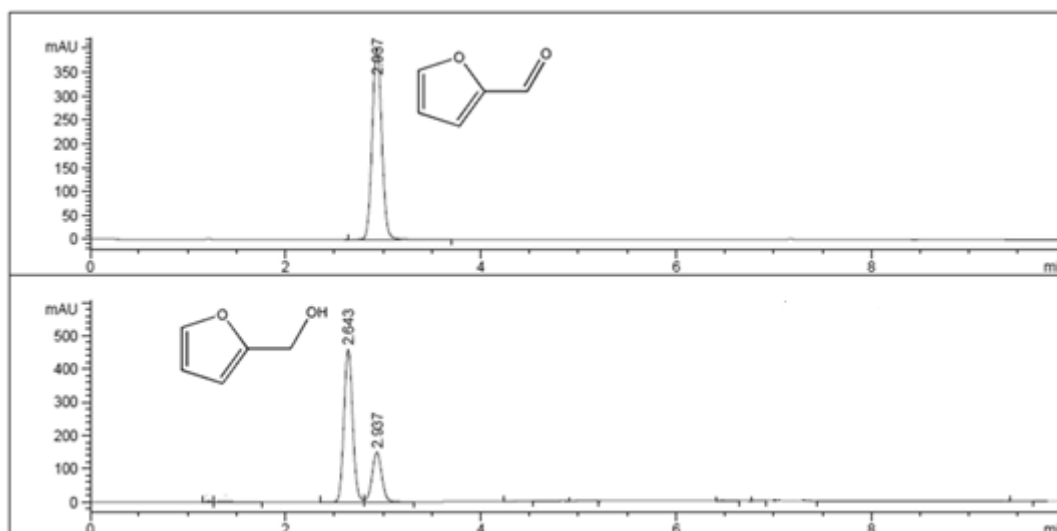


Fig. 2.2. Esempio di cromatogramma HPLC(acquisito a 215 nm e 253 nm) con picchi e tempi di ritenzione dei composti aromatici: FU: $t_{rit} = 2,907$ min a 253 nm; FAL: $t_{rit} = 2,643$ min a 215 nm

La tecnica di ionizzazione elettrospray è stata utilizzata per identificare i prodotti incogniti e per determinazioni quantitative di composti noti. Lo strumento utilizzato per le analisi è stato Waters micromass ZQ 4000. Le condizioni di lavoro utilizzate sono state 3.57 KV per il probe, 20 V per il cone ed un flusso di 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ per gli ioni positivi, mentre per quelli negativi 2.5 KV per il probe, 30 V per il cone ed un flusso di 20 $\mu\text{L min}^{-1}$.

CAPITOLO 3 Risultati e discussione

3.1 Introduzione

Un prodotto di riduzione molto importante, che si ottiene dal processo di idrogenazione selettiva del gruppo aldeidico della FU lasciando inalterata la componente aromatica dell'anello furanico, è l'alcol furfurilico (FAL). Esso trova applicazione nell'industria polimerica come additivo, come regolatore di peso molecolare nella produzione di poliestere o resine poliuretaniche¹, in chimica fine, e come intermedio nella produzione di lisina, vitamina C, lubrificanti e agenti dispersanti². In letteratura è riportato che la riduzione dei composti carbonilici può essere fatta mediante il meccanismo di Meerwein-Ponndorf-Verley utilizzando iso-propanolo come donatore di idrogeno e catalizzatori idrotalcitici³. In questo lavoro di tesi è invece descritto l'uso di catalizzatori basici come MgO, CaO e SrO come catalizzatori nella reazione di riduzione della FU a FAL, utilizzando come fonte di idrogeno alternativa il metanolo mediante un meccanismo H-transfer.

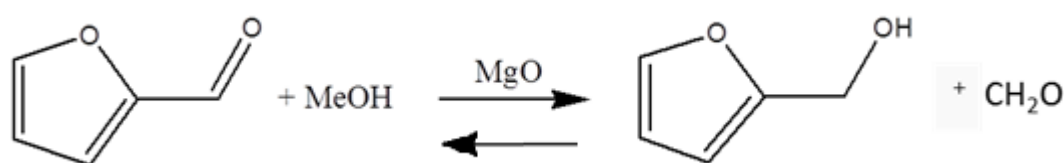


Fig. 3.1. Riduzione selettiva della FU a FAL in fase liquida con catalizzatore a base di MgO e MeOH come fonte di idrogeno⁴

La prima parte di questo lavoro di tesi riguarda la preparazione dei materiali che sono stati utilizzati come catalizzatori: ossidi basici come ossido di magnesio (MgO), ossido di calcio (CaO) e ossido di stronzio (SrO) sono stati sintetizzati attraverso la preparazione di precursori che sono stati successivamente calcinati in aria a diverse

temperature per ottenere la fase attiva. La formazione dei precursori $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ avviene mediante precipitazione unendo goccia a goccia la soluzione acquosa cationica rispettivamente contenente $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$, $Sr(NO_3)_2$ a quella anionica contenente $[Na_2CO_3 \cdot 10H_2O]$, sotto agitazione mantenendo pH e temperatura sempre costanti. Dopo la formazione e precipitazione del precursore esso viene lavato, essiccato e trattato termicamente a diverse temperature in aria. Il controllo dei parametri operativi sopra elencati è fondamentale in quanto essi influenzano direttamente alcune caratteristiche del catalizzatore come per esempio l'area superficiale. I sistemi catalitici ottenuti tramite questo processo sono stati utilizzati per lo studio della reazione di riduzione in fase liquida della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) utilizzando CH_3OH come fonte alternativa di idrogeno e sfruttando il meccanismo di H-transfer. È stato osservato come la variazione di alcuni parametri come la temperatura di calcinazione, il tempo e temperatura di reazione influenzino l'attività catalitica dei catalizzatori, ottenendo così dati differenti in termini di conversione e resa. Nelle condizioni ottimali di esercizio è stata poi valutata anche la stabilità dei sistemi catalitici mediante prove di riutilizzo a seguito di rigenerazione in aria. In *Tabella 3.1.* vengono riportati i catalizzatori usati e le temperature alle quali sono stati calcinati. Il loro aspetto fisico è simile ed è indipendente dalla temperatura di calcinazione; questi ossidi si presentano come polveri bianche come mostrato in *Fig.3.2.*

<i>Catalizzatore</i>	<i>Temp. di calcinazione</i>
MgO	350°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 900°C
CaO	500°C, 600°C, 700°C, 900°C
SrO	500°C, 700°C, 900°C, 1200°C

Tabella 3.1. *Catalizzatori sintetizzati e relative temperature di calcinazione studiate*



Fig. 3.2. *Aspetto fisico dei catalizzatori A) MgO, B) CaO, C) SrO*

3.2 Ossido di magnesio (MgO)

L'ossido di magnesio è un ossido basico, che presenta una minore solubilità se confrontato con tutti gli altri ossidi alcalini. Dal momento che ha costi relativamente bassi e si può ottenere facilmente, l'ossido di magnesio può essere usato anche su scala industriale. Tuttavia, esso è attualmente utilizzato in un numero ridotto di reazioni. La sua struttura e di conseguenza la sua attività dipendono fortemente dal metodo di preparazione ⁵ e dalle condizioni operative ed è quindi necessaria un'accurata valutazione di questi parametri nella fase di studio di un processo catalitico.

Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore MgO

Il precursore dell'ossido di magnesio è Mg(OH)₂ ed è stato ottenuto mediante la tecnica di precipitazione descritta nel dettaglio nella parte sperimentale. L'idrossido di magnesio è stato infine calcinato a diverse temperature comprese tra 350°C e 900°C (*Tabella 3.2.*). I catalizzatori ottenuti ed i relativi precursori sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche di analisi come: Diffrazione ai raggi X (XRD), determinazione dell'area superficiale tramite tecnica BET, analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA/DTA).

In *Tabella 3.2.* sono riportati i valori di area superficiale al variare della temperatura di calcinazione utilizzata. È possibile notare come l'area superficiale cambi in funzione della temperatura: MgO calcinato a temperature tra 350-500°C ha un'alta area superficiale pari a 190 m²/g, mentre i campioni calcinati a 700°C e 900°C hanno valori di area superficiale rispettivamente pari a 30 m²/g e 16 m²/g. Questi dati mostrano come l'aumento della temperatura di calcinazione provochi una drastica diminuzione dell'area superficiale. Con l'aumento della temperatura di calcinazione la porosità del catalizzatore diminuisce provocando una diminuzione dell'area superficiale.

Catalizzatore	Precursore	Condizioni di calcinazione	S _{BET} (m ² /g)
MgO	Mg(OH) ₂	350°C/450°C/500°C, 5h	190
		700°C, 5h	30
		900°C, 5h	16

Tabella 3.2. Condizioni di calcinazione del precursore e le rispettive aree superficiali determinate tramite tecnica BET

Attraverso le analisi termogravimetriche è possibile identificare la temperatura alla quale il precursore decompone. Dal grafico riportato in Fig. 5.3 si nota un processo endotermico tra 40° e 100°C associato ad una piccola perdita di peso intorno al 5% legata alla perdita dell'acqua adsorbita fisicamente sull'ossido. Solitamente, nell'intervallo di temperatura tra 250°- 400°C avviene il processo di deossidrilazione che provoca un cambiamento della struttura del precursore, dando origine a quella dell'ossido MgO. Infatti, nel grafico riportato in Fig. 3.3. è presente un secondo picco endotermico, associato ad una maggiore perdita in peso, con un massimo alla temperatura di 372°C , imputabile a questa trasformazione. La perdita in peso teorica è del 30%, il valore ottenuto dalla TGA nell'intervallo di temperatura 250°-500°C è 29%. Il processo dell'ottenimento del ossido di magnesio è il seguente:

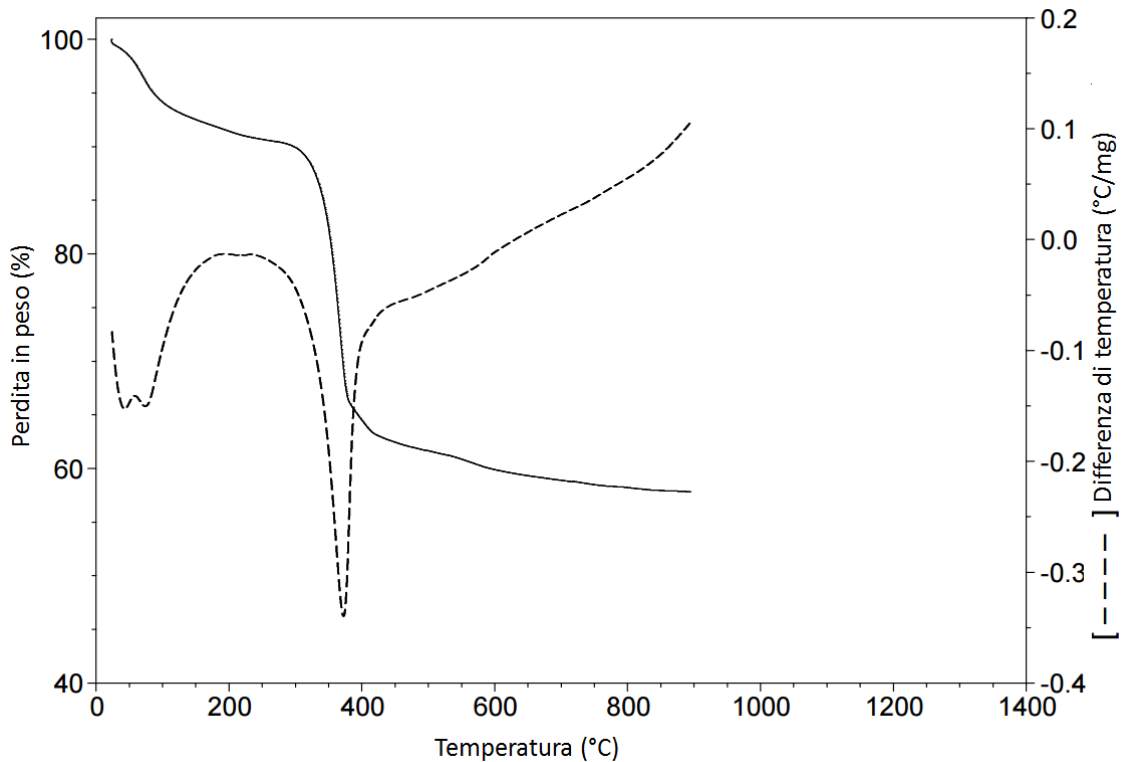
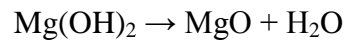


Fig. 3.3. Grafici TGA e DTA del precursore Mg(OH)_2

La Fig.3.4. mostra il confronto tra i diffrattogrammi relativi al precursore e all'ossido di magnesio calcinato a diverse temperature. Il precursore presenta il tipico diffrattogramma dell'idrossido di magnesio con riflessi osservati a $18.6^{\circ}2\theta$, $32.8^{\circ}2\theta$, $37.9^{\circ}2\theta$, $50.7^{\circ}2\theta$, $58.6^{\circ}2\theta$, $62.0^{\circ}2\theta$, $68.3^{\circ}2\theta$, $72.0^{\circ}2\theta$. Le diverse temperature di calcinazione modificano la posizione dei riflessi dell'idrossido di magnesio mostrando riflessi: a $36.7^{\circ}2\theta$, $42.7^{\circ}2\theta$, $61.9^{\circ}2\theta$, $74.4^{\circ}2\theta$, $78.2^{\circ}2\theta$ che possono essere attribuiti al MgO che si forma durante il processo di calcinazione. Inoltre dal grafico si può osservare come i campioni calcinati sotto i 700° presentino bassa cristallinità (presenza di riflessi piuttosto allargati) mentre i campioni trattati a 700° oppure a più alta temperatura presentino alta cristallinità e sono più ordinati strutturalmente con picchi più stretti e intensi. I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni XRD e TGA-DTA sono concordi anche se c'è una piccola differenza della temperatura nel passaggio precursore-catalizzatore. Nel TGA-DTA questo passaggio è osservabile tra $250 - 400^{\circ}\text{C}$ mentre al XRD il campione calcinato a 350°C dimostra la presenza del MgO. Questa differenza può essere spiegata dalle diverse velocità di riscaldamento dello strumento per l'analisi termica TGA ed il forno di calcinazione.

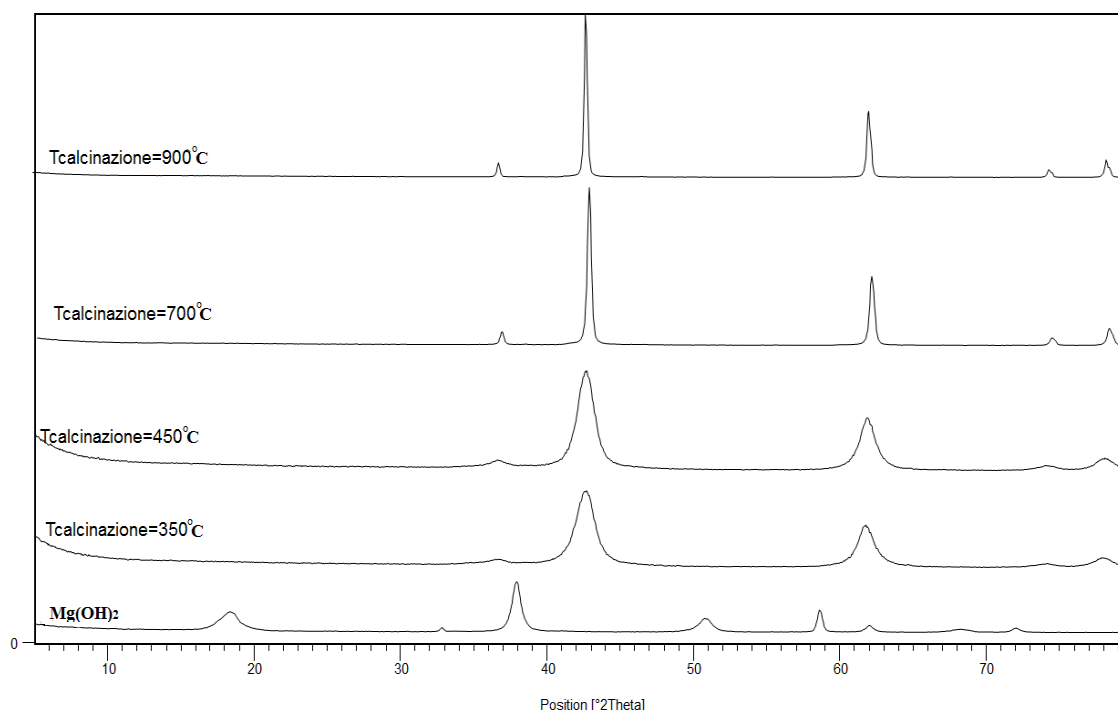


Fig. 3.4. Diffrazione ai raggi X del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sintetizzato e calcinato a diverse temperature

Attività catalitica di MgO

L'attività catalitica del sistema costituito dall'ossido MgO è stata studiata al variare della temperatura di calcinazione, del tempo di reazione e della temperatura di reazione. Nelle condizioni ottimali di esercizio è stata poi valutata la stabilità del sistema catalitico mediante prove di riutilizzo a seguito di rigenerazione in aria. Ogni prova è stata eseguita nelle seguenti condizioni operative:

- Quantità di reagenti : 50 mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore
- T reazione = 160°C
- t reazione = 3h

Effetto della temperatura di calcinazione

La Fig. 3.5. mostra l'influenza della temperatura di calcinazione 350-900°C sulla conversione della furfurale e la resa in alcol furfurilico

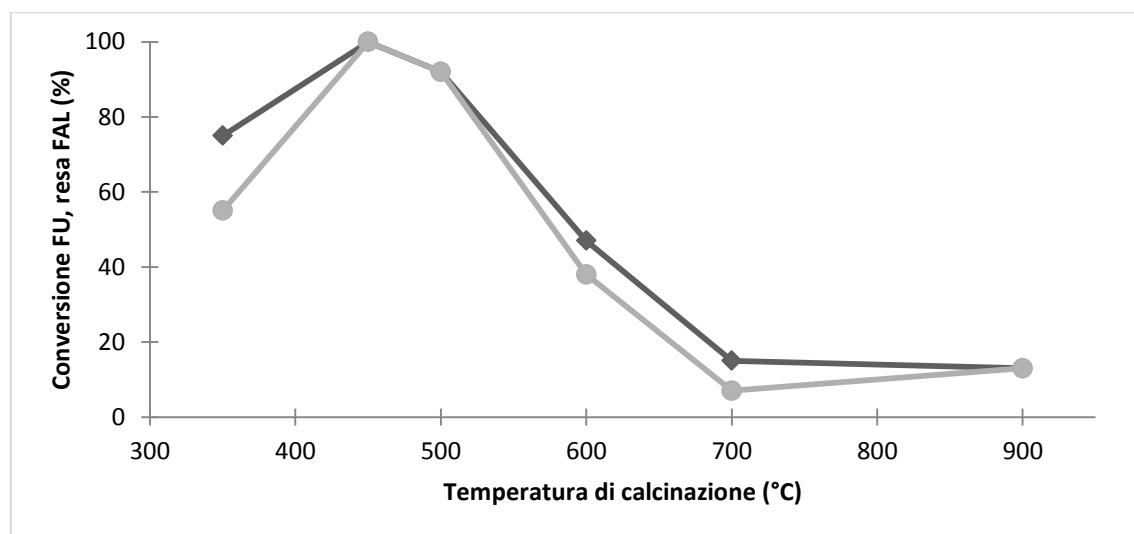


Fig. 3.5. Andamento di conversione e resa in funzione della temperatura di calcinazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 160°C, tempo di reazione 3h. Legenda: ■ conversione FU ● resa FAL

Il particolare, si può notare come il MgO sia attivo nella riduzione della FU in fase liquida utilizzando CH₃OH come fonte di idrogeno, e come le sue prestazioni dipendono fortemente dalla temperatura di calcinazione. Calcinando il catalizzatore a bassa temperatura (350°C) la resa è pari a 55% mentre il FU è convertito al 75%. Alla temperatura di 450°C si ha una conversione completa della furfurale con resa del prodotto al 100%. Questa risulta essere la migliore temperatura di calcinazione, infatti con l'aumento della temperatura di trattamento termico nell'intervallo da 500-700°C si nota che la conversione della furfurale e la resa del prodotto diminuiscono drasticamente (la conversione diminuisce del 77% e quella di resa del 85%). L'andamento rimane quasi invariato nell'intervallo di temperatura di calcinazione 700 - 900°C con una diminuzione del 2% della conversione e un aumento di resa del prodotto del 6%.

Confrontando i risultati ottenuti con i valori di area superficiale riportati in *Tabella 3.2*, è possibile affermare che l'attività catalitica del catalizzatore è influenzata dall'area superficiale. La diminuzione dell'area superficiale, che avviene aumentando la temperatura di calcinazione, provoca infatti una diminuzione del numero dei siti basici ed un calo dell'attività del catalizzatore. Risultati simili sono riportati in letteratura ⁵, in cui si afferma che l'aumento della temperatura di calcinazione è la causa principale della diminuzione dell'area superficiale di un ossido e che questa variazione provoca un calo delle prestazioni catalitiche. Il sistema migliore sembra essere quello calcinato a 450°C, poiché questa temperatura consente la formazione dell'ossido di magnesio, come mostrato dalle analisi TGA e XRD, senza provocare una diminuzione della area superficiale.

Ottimizzazione delle condizioni di reazione

È stato osservato che la temperatura di calcinazione non è l'unico fattore ad influenzare l'efficienza della reazione di riduzione della FU. Infatti, anche il cambiamento di parametri operativi quali la temperatura ed il tempo di reazione possono causare variazioni significative dei risultati in termini di resa e conversione. Per questo motivo è stato verificato come l'attività del catalizzatore cambi in un range di temperatura da 100° a 230°C e modificando il tempo di reazione da 0.75h a 3h, ; queste prove catalitiche hanno permesso di capire quali sono le condizioni di lavoro ottimali. Come si osserva dai dati riportati in *Tabella 3.3*, la temperatura di reazione ottimale è quella di

160°C per un tempo di reazione di 3h, poiché permette di ottenere una resa e conversione del 100%. I test catalitici sono stati effettuati utilizzando il catalizzatore MgO calcinato a 450°C in quanto a questa temperatura il catalizzatore risulta essere più attivo.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	MgO (g)	FAL resa (%)	FU conv. (%)
100	3	0.5	0	15
130	3	0.5	55	57
150	3	0.5	90	90
160	3	0.5	97	97
210	0.75	0.25	51	51
230	0.5	0.1	43	43
230	1	0.1	86	86

Tabella 3.3. Effetto della temperatura e del tempo di reazione del MgO nella riduzione del FU. Condizioni di reazione: 50 mL CH₃OH, 1.21 mmol FU

Dal momento che la migliore temperatura di esercizio è risultata essere a 160°C, è stato mantenuto costante questo parametro per poter studiare il tempo di reazione, utilizzando catalizzatori calcinati a 600°C e 700°C (Fig. 3.6., Fig. 3.7.). I valori di resa e conversione aumentano in entrambi i grafici a per un tempo di reazione nell'intervallo da 0.5-2h. Dall'intervallo 2-3h di tempo di reazione invece i valori diminuiscono.

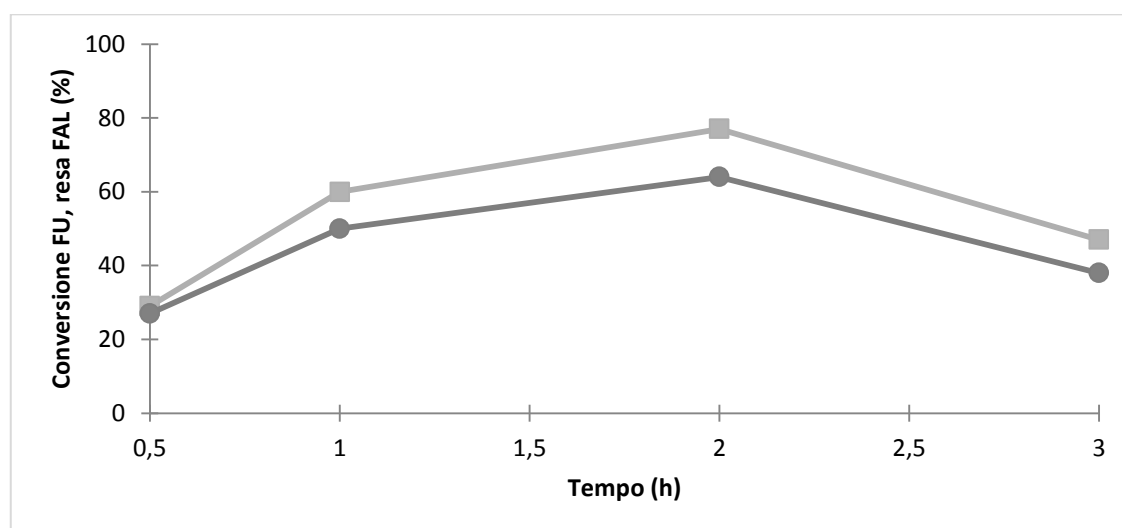


Fig. 3.6. Time on-line MgO calcinato a 600°C. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 160°C. Legenda: ● resa FAL, ■ conversione FU

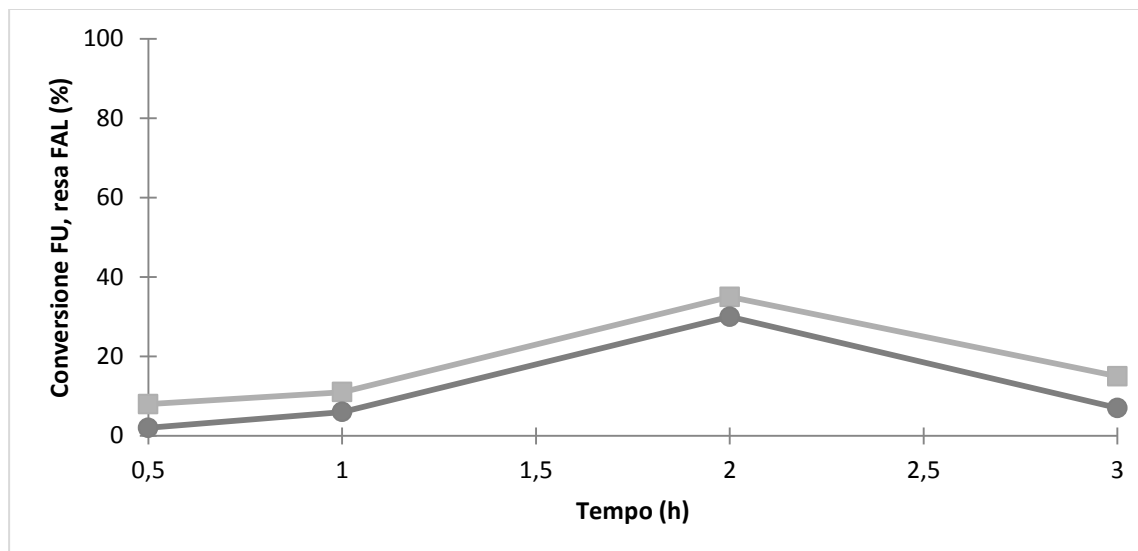


Fig. 3.7. Time on-line MgO calcinato a 700°C. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 160°C. Legenda : ● resa FAL, ■ conversione FU

Osservando i grafici è possibile affermare che entrambi i catalizzatori hanno il medesimo andamento. Utilizzando MgO calcinato a 600°C il massimo di conversione in FU e di resa in FAL sono rispettivamente del 77% e 64%. Lo stesso andamento si osserva anche con MgO calcinato a 700°C, in cui è presente un massimo dopo 2 ore di reazione caratterizzato dal 35% di conversione di FU ed un 30% di resa in FAL. Quindi dopo 2h di reazione l'efficienza del catalizzatore diminuisce in tutti e due i casi. Infatti dopo 3h di reazione MgO calcinato a 600°C porta all'ottenimento di valori di conversione/resa pari al 47% e 38%, invece nel campione calcinato a 700°C conversione/resa hanno valori più bassi rispettivamente del 15% e 7%. La reazione è in equilibrio, la diminuzione dei valori di conversione e di resa è dovuta alla deidrogenazione dell'alcol furfurilico in furfurale (Fig. 3.8)

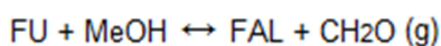


Fig. 3.8. Reazione di equilibrio tra FU e FAL

Test di riutilizzabilità

Una volta terminato lo studio dell'influenza della temperatura di calcinazione, temperatura e tempo di reazione sull'attività catalitica del sistema è stato deciso di concludere l'analisi di questo catalizzatore effettuando delle prove di riutilizzabilità. Queste tipologie di prove consistono nel verificare l'efficienza del catalizzatore dopo il riutilizzo nelle sue condizioni migliori.

Visti i risultati ottenuti in precedenza per questo sistema catalitico i test di riutilizzabilità sono stati effettuati nelle seguenti condizioni operative : T reazione = 160°C, t reazione = 1h , T calcinazione cat = 450°C, 1.21 mmol FU, 50 mL metanolo, 0.25 g MgO. In particolare si è deciso di lavorare alla temperatura di calcinazione 450°C in quanto dalle prove precedenti è stato dimostrato che questa è la temperatura di calcinazione ottimale per ottenere le prestazioni catalitiche migliori e dalla caratterizzazione si osserva che la fase dell'ossido è già formata. Sono state effettuate due prove: in un caso il catalizzatore è stato recuperato per filtrazione ed essiccato, mentre un secondo test è stato eseguito essiccando e calcinando a 450°C per 5h il materiale prima del suo riutilizzo. I risultati delle prove del riutilizzo del catalizzatore sono riportate in *Fig.3.9.* e come si può notare dal grafico la resa del FAL rimane pressoché inalterata tra il primo e il secondo uso dove il catalizzatore recuperato viene ricalcinato a 450°C. Al contrario, la diminuzione in resa è più marcata quando il catalizzatore viene solamente essiccato e la resa diminuisce dal 78% al 66%. Questi risultati mostrano che il catalizzatore può essere riutilizzato previa calcinazione poiché non si osserva una significativa diminuzione delle prestazioni catalitiche. Questo effetto può essere spiegato dal fatto che la calcinazione del catalizzatore elimina i sottoprodotti di condensazione dovuti alla trasformazione del solvente (metanolo) in formaldeide durante la reazione ed alla eventuale carbonatazione parziale della superficie

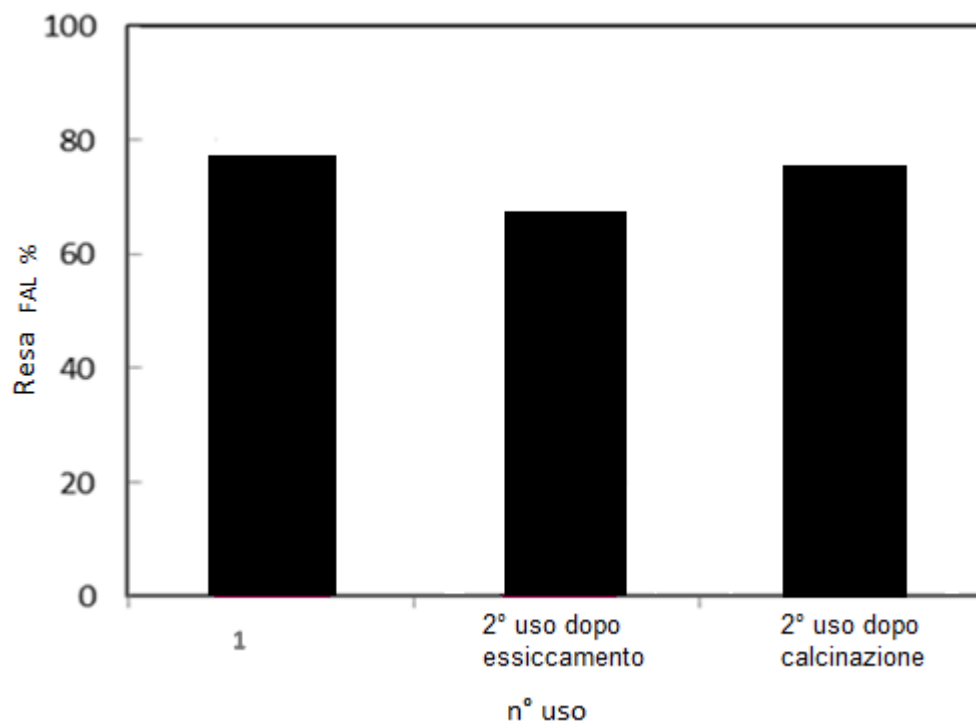


Fig. 3.9. Rese ottenute nei test di riutilizzabilità per la riduzione della FU tramite il riuso del catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 0.25 g catalizzatore, T reazione = 160°C, treazione=1h

3.3 Ossido di calcio (CaO)

Il secondo sistema catalitico studiato è stato quello di CaO, ossido estremamente basico che si presenta come un solido bianco e inodore. Come nel caso dell'ossido di magnesio le prestazioni catalitiche dell'ossido di calcio dipendono dal metodo di preparazione e dalle sue condizioni operative.

Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore CaO

L'ossido di calcio è stato sintetizzato a partire dal precursore CaCO₃ del CaO ottenuto mediante la tecnica di precipitazione descritta nel dettaglio nella parte sperimentale, utilizzando il calcio nitrato tetraidrato [Ca(NO₃)₂ * 4H₂O] come reagente di partenza. Il precursore così ottenuto è stato infine calcinato a diverse temperature comprese tra 500°C e 900°C (*Tabella 3.4.*) ed è stato infine caratterizzato assieme ai catalizzatori calcinati con diverse tecniche di analisi come: Diffrazione ai raggi X (XRD), determinazione dell'area superficiale tramite tecnica BET, analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA/DTA) .

In *Tabella 3.4.* sono riportati i valori di area superficiale al variare della temperatura di calcinazione utilizzata. È possibile notare come l'area superficiale rimanga invariata all'aumentare la temperatura di calcinazione: CaO calcinato a temperature tra 500-900°C ha sempre un area superficiale minore di 5 m²/g.

Catalizzatore	Precursore	Condizioni di calcinazione	S _{BET} (m ² /g)
CaO	CaCO ₃	500°C, 600°C, 700°C, 900°C, 5h	< 5

Tabella 3.4. *Condizioni di calcinazione del precursore e le rispettive aree superficiali determinati tramite tecnica BET*

Inoltre sono state eseguite le analisi termogravimetriche per identificare la temperatura alla quale il precursore decompone. Dal grafico riportato in *Fig. 3.10.* si nota un processo endotermico tra 40° e 100°C, associato ad una piccola perdita di peso al 0.1% e legato alla perdita dell'acqua adsorbita fisicamente. Nell'intervallo di temperatura tra 550°- 770°C avviene il processo di decarbonatazione che provoca un cambiamento della

struttura del precursore, dando origine a quella del catalizzatore CaO con una variazione del 42% in massa, con una perdita in peso teorica invece del 44%. Infatti, nel grafico riportato in Fig. 3.10. è presente un secondo picco endotermico con un massimo alla temperatura di 730°C, imputabile a questa trasformazione. Il processo dell'ottenimento dell'ossido di calcio è il seguente:

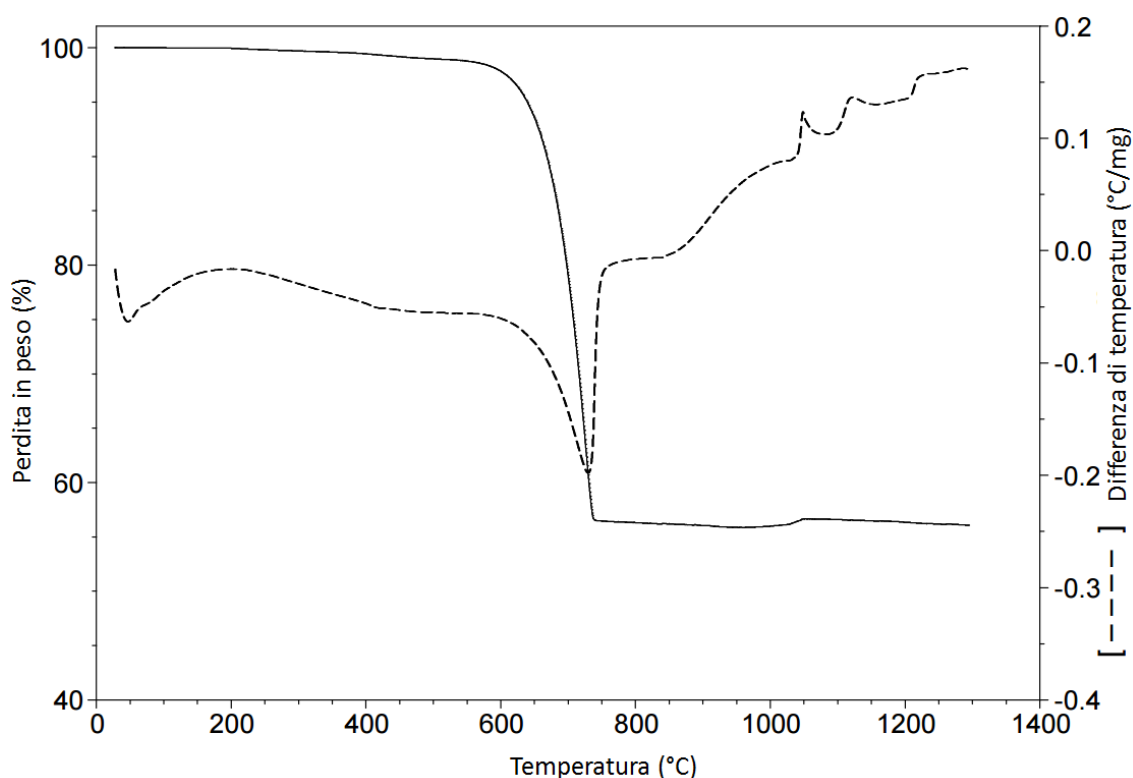


Fig. 3.10. Grafici relativi alla TGA e DTA del precursore CaCO_3

Infine in Fig. 3.11. è riportato il confronto tra i diffrattogrammi del precursore e dell'ossido di calcio calcinato a diverse temperature. Il precursore presenta il diffrattogramma caratteristico del carbonato di calcio con riflessi osservati a 23.1° , 29.5° , 36.1° , 39.3° 2θ attribuiti alla calcite e riflessi osservati a 21.04° , 24.1° , 27.14° , 32.8° , 43.9° , 48.9° , 49.7° , 55.9° , 73.6° 2θ attribuiti alla vaterite. Al contrario il precursore calcinato a 500°C mostra riflessi differenti presenti a 23.2° , 29.5° , 31.5° , 36.1° , 39.5° , 43.3° , 47.5° , 48.6° , 57.3° , 61.4° 2θ che si possono attribuire solo alla calcite. I diffrattogrammi dei campioni calcinati a temperature 700°C e 900°C

presentano la struttura cristallina tipica del CaO (lime) ad un'elevata cristallinità con i riflessi a 32.3° , 37.4° , 53.9° , 64.2° , 67.4° 2θ , essi sono infatti caratterizzati da una struttura cristallina più ordinata che da origine a riflessi più stretti ed intensi. Le diverse temperature di calcinazione modificano lo spettro XRD dei catalizzatori mostrando che la formazione dell'ossido di calcio durante il processo di calcinazione avviene passando attraverso la formazione del carbonato di calcio.

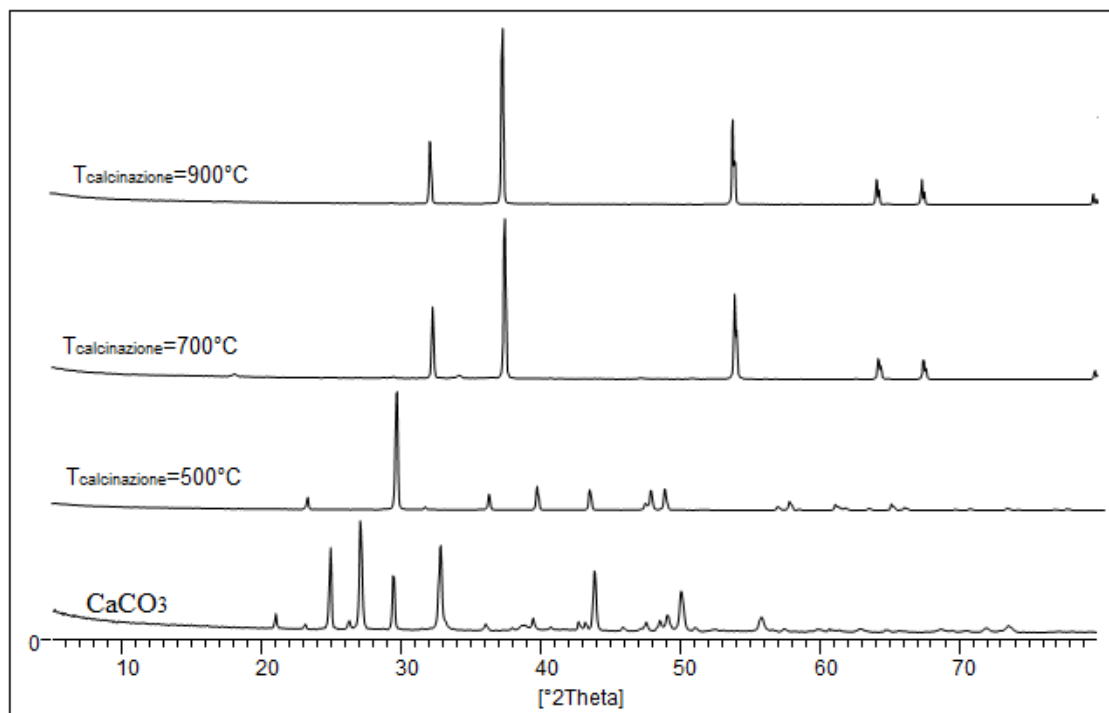


Fig. 3.11. Diffrazione ai raggi X del CaCO₃ sintetizzato e calcinato a diverse temperature

Attività catalitica di CaO

Sono state eseguite prove catalitiche di riduzione di FU a FAL per studiare l'attività dell'ossido di calcio in relazione alla variazione della temperatura di calcinazione, del tempo di reazione e della temperatura di reazione. Nelle condizioni ottimali di esercizio è stata poi valutata la stabilità del sistema catalitico mediante prove di riutilizzo a seguito di rigenerazione in aria. Ogni prova è stata eseguita nelle stesse condizioni usate per l'ossido di magnesio.

Effetto della temperatura di calcinazione

Lo studio dell'effetto della temperatura di calcinazione è stato condotto a 160°C dato che l'ossido di magnesio MgO ha mostrato prestazioni migliori a questa temperatura di reazione. Dai test catalitici effettuati con CaO calcinato a diverse temperature, è possibile osservare come viene influenzata la conversione e la resa della reazione (Fig.3.12.) al variare della temperatura di trattamento del campione.

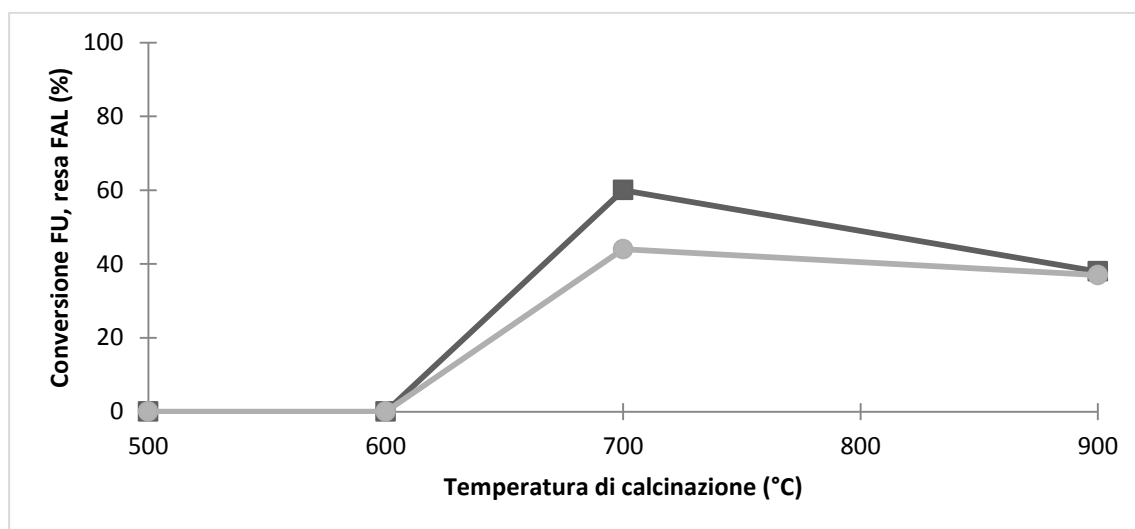


Fig. 3.12. Andamento di conversione di FU e resa in FAL in funzione della temperatura di calcinazione per il catalizzatore CaO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 160°C, tempo di reazione 3h
 Legenda: ■ conversione FU ● resa FAL

Dal grafico riportato in Fig 3.12 si nota che quando il CaO è calcinato a temperature al di sotto di 600°C la furfurale non viene convertito ad alcol furfurilico. Con l'aumento della temperatura di calcinazione a 700°C si nota un massimo della conversione di FU pari a 60% con una resa in FAL del 44%. Aumentando ulteriormente la temperatura di calcinazione fino a 900°C, i valori di conversione e resa invece diminuiscono arrivando rispettivamente a valori pari al 38% e 37%. Tuttavia, osservando i risultati ottenuti a 160°C e mostrati in Fig. 3.12., si è deciso di effettuare le prove anche ad una maggiore temperatura di reazione (210°C) perché si è pensato che fosse necessaria una temperatura più alta per favorire l'attivazione del metanolo, incrementando così la conversione del substrato di partenza.

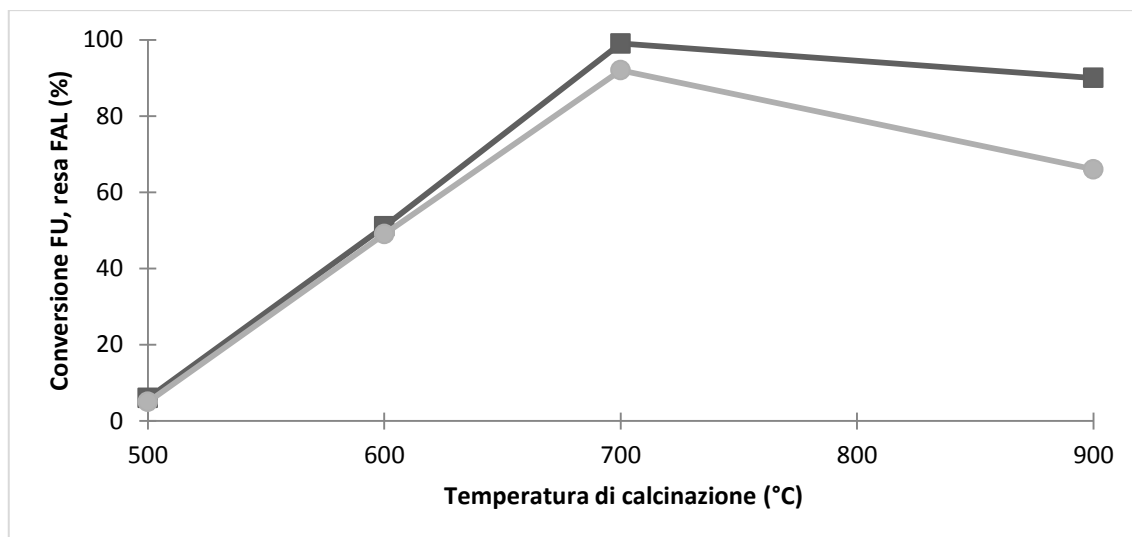


Fig. 3.13. Andamento di conversione in FU e resa in FAL in funzione della temperatura di calcinazione per il catalizzatore CaO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C, tempo di reazione 3h. Legenda: ■ conversione FU ● resa FAL

Confrontando l'andamento riportato in Fig. 3.13 con quello in Fig. 3.12 si può osservare che i valori di conversione in FU e resa in FAL in funzione della temperatura di calcinazione di CaO hanno lo stesso andamento per entrambe le temperature a cui è condotto il processo (160°C e 210°C). I risultati di questi due grafici fanno vedere come a temperature di calcinazione minori di 700°C si ottengono bassi valori di resa e di conversione, raggiungendo il massimo delle prestazioni alla temperatura di calcinazione 700°C. Tuttavia, l'impiego di una maggiore temperatura di reazione (210°C) porta all'ottenimento di prestazioni migliori con tutti i quattro sistemi catalitici. Infatti, aumentando la temperatura di reazione a 210°C, come si vede dal grafico in Fig. 3.13., i valori di conversione e di resa aumentano a partire dalla temperatura di calcinazione 500°C fino ad avere un massimo a 700°C con valori di conversione e resa rispettivamente del 99% e 92%, per poi diminuire rispettivamente fino a valori di 90% e 66% nel caso in cui il catalizzatore venga calcinato a 900°C.

L'area superficiale dato che presenta un valore uguale per tutti i campioni calcinati a diverse temperature non giustifica l'attività catalitica dell'ossido di calcio. È possibile giustificare l'andamento dell'attività catalitica ottenuta attraverso il confronto dei risultati delle analisi XRD e TGA-DTA. Questi dati dimostrano che la fase attiva nella reazione è quella che si forma dopo i 600°C. Infatti dai risultati ottenuti dalla TGA-

DTA il processo di decarbonatazione collegato al cambiamento della struttura del catalizzatore e quindi alla formazione dell'ossido che avviene intorno a 700°C. Il CaCO₃ presente nel precursore e nel catalizzatore calcinato a 500°C non presenta un'attività significativa nella riduzione della FU.

Ottimizzazione del tempo di reazione

Il cambiamento di parametri operativi come ad esempio il tempo di reazione può causare variazioni significative dei risultati in termini di resa e conversione. Per poter capire quali sono le condizioni di lavoro ottimali è stato verificato come l'attività del catalizzatore calcinato a 700°C cambi modificando il tempo di reazione da 0.25-3h. Dal momento che la migliore temperatura di esercizio è risultata essere 210°C è stato mantenuto costante questo parametro per poter studiare il tempo di reazione.

Dal grafico si vede che i valori della conversione della furfurale e la resa dell'alcol furfurilico aumentano gradualmente aumentando il tempo di reazione arrivando ad un massimo per un tempo di reazione di 3h. I risultati riportati in Fig. 3.14 dimostrano che a tempi brevi di reazione il furfurale è convertito completamente ma la resa del prodotto desiderato è molto bassa. Aumentando il tempo di reazione la formazione dell'alcol furfurilico è facilitata fino all'ottenimento di una resa pari al 92%.

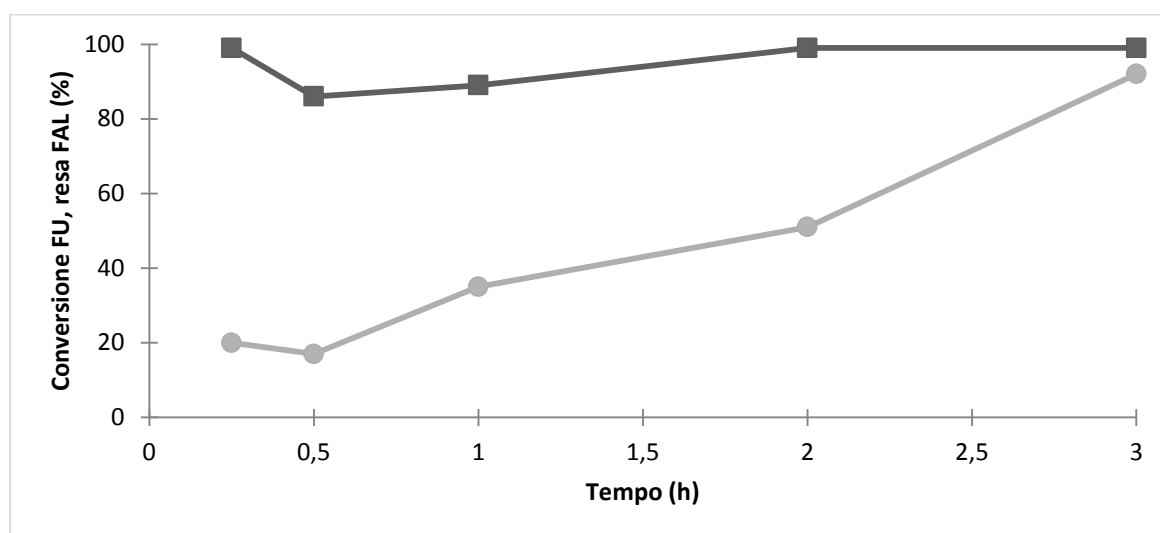
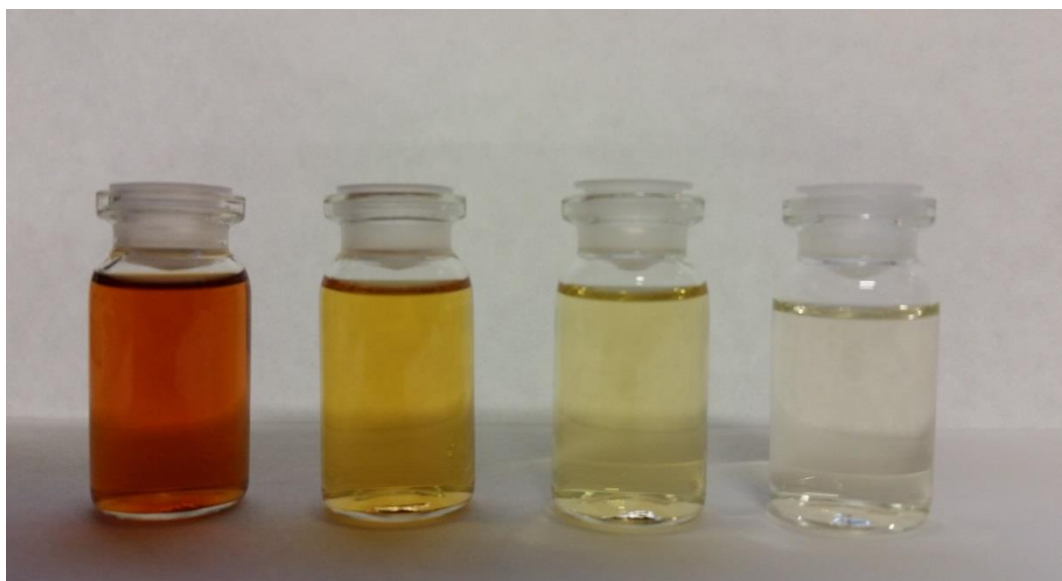


Fig. 3.14. Time on-line CaO calcinato a 700°C. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C Legenda ● resa FAL, ■ conversione FU

La discrepanza tra conversione e resa per tempi di reazione brevi può evidenziare la formazione di molecole complesse che si possono formare parallelamente alla formazione dell'alcol furfurilico. Infatti confrontando il colore del prodotto ottenuto a tempi di reazione diversi si nota che varia da un marrone scuro a un colore meno intenso fino a diventare trasparente dopo 3h di reazione (*Fig. 3.15.*). Nella letteratura ⁶ viene riportato il caso lo studio condotto però su HMF: è stato osservato che a bassi tempi di reazione la soluzione è colorata mentre allungando i tempi di reazione la miscela diventa incolore, dimostrando la presenza dei composti altobollenti oligomerici.



*Fig. 3.15. Variazione del colore del prodotto ottenuto dopo tempo di reazione:
0.5, 1, 2, 3h*

Si può quindi dedurre che queste reazioni parallele siano reversibili dato che dopo 3h di reazione la resa e la conversione hanno valori molto simili tra di loro rispettivamente del 99% e 92% e l'unico prodotto formato è l'alcol furfurilico, come verificato tramite le analisi tramite HPLC e GC-MS. Inoltre, questa ipotesi è stata confermata dalla analisi ESI-MS (*Fig. 3.16.*) in cui si evidenzia la presenza dei segnali con pesi molecolari alti sopra i 200 dopo 15 minuti di reazione che sono presenti nello spettro relativo alla miscela scaricata. Nel secondo spettro, ottenuto dopo 15 minuti, invece si nota un segnale predominante con peso molecolare 97 che corrisponde all'alcol furfurilico, che nel primo grafico non compare.

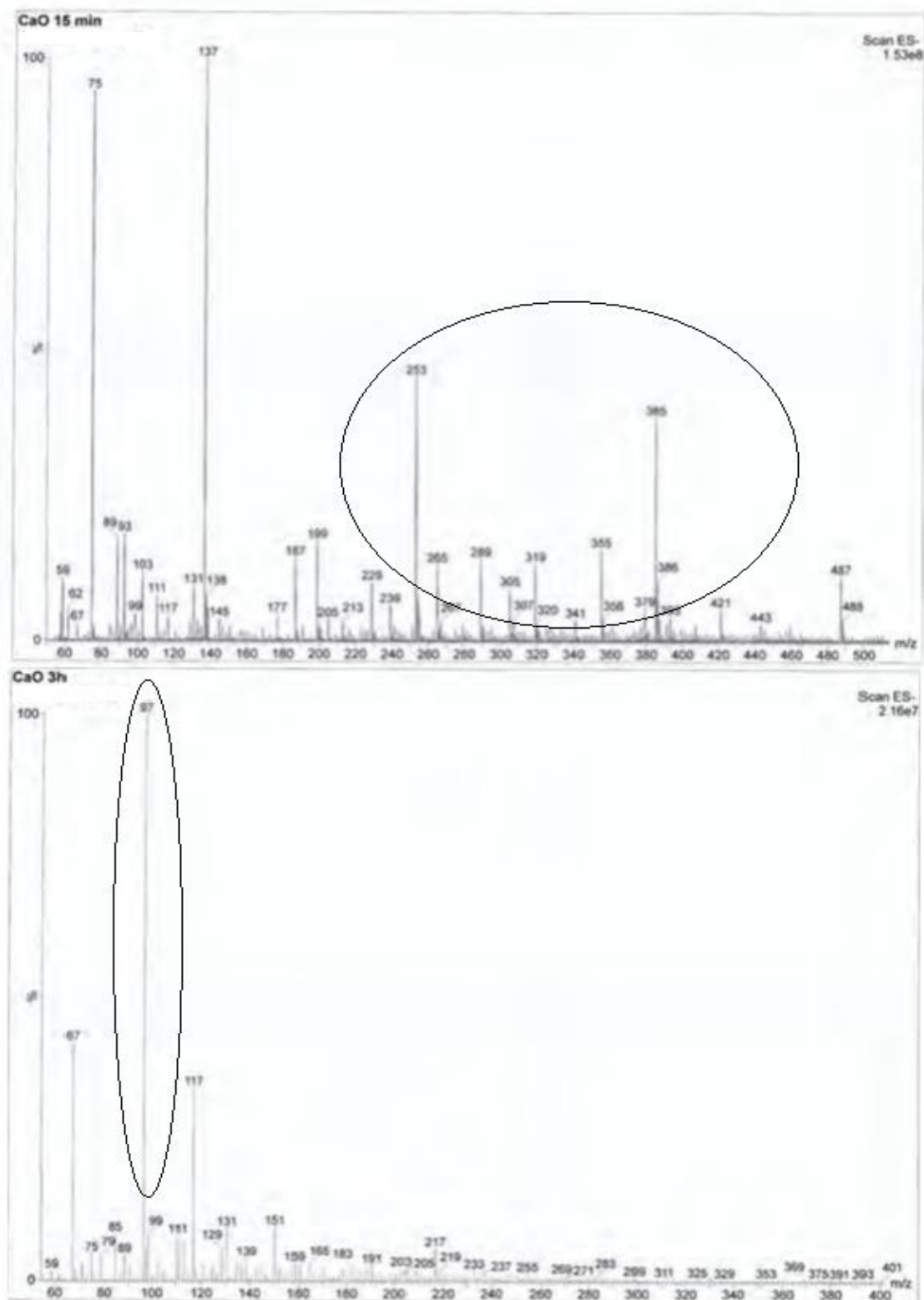


Fig. 3.16. Spettri ottenuti tramite ESI-MS a 15min e 3h di tempo di reazione.

Questi dati mostrano che per brevi tempi di reazione si formano dei composti con pesi molecolari alti sopra un valore di m/z pari a 200 che scompaiono all'aumentare la temperatura di reazione mostrando la formazione prevalente dell'alcol furfurilico. Per verificare se il CaO è responsabile della formazione di queste molecole complesse è stata fatta una prova in bianco caricando furfurale e metanolo senza il catalizzatore a temperatura 210°C ed un tempo di reazione di 30 min. La miscela del fine reazione è risultata incolore (Fig. 3.17) presentando una conversione della furfurale pari al 10% con una resa in alcol furfurilico del 2%. Le analisi GC-MS effettuate non hanno rilevato la presenza di altri composti, dimostrando come questi prodotti ad alto peso molecolare non si formino per via termica.



Fig. 3.17. Il prodotto ottenuto in assenza del catalizzatore a temperatura di reazione 210°C per un tempo di reazione di 30min

Test di riutilizzabilità

Una volta terminato lo studio dell'influenza del tempo di reazione sull'attività catalitica del sistema, sono state eseguite prove di riutilizzabilità. Queste prove permettono di verificare l'efficienza del catalizzatore dopo il primo utilizzo nelle sue condizioni migliori. Visti i risultati ottenuti in precedenza per questo sistema catalitico, i test di riutilizzabilità sono stati effettuati nelle seguenti condizioni operative : T reazione = 210°C, t reazione = 3h, T calcinazione cat = 700°C. Il catalizzatore dopo il primo uso è stato lavato con acetone ed essiccato per 16 ore a 120°C, prima di essere nuovamente

caricato in autoclave. Durante tutte le prove il rapporto substrato/catalizzatore è stato mantenuto costante e le condizioni operative sono rimaste invariate. I risultati delle prove del riuso del catalizzatore sono riportate in Fig. 3.18. e come si può notare dal grafico la conversione e la resa non subiscono variazioni significative tra il primo uso e il quinto utilizzo. Dal primo uso al quinto utilizzo la conversione passa da 99% a 91% mentre invece la resa varia da 99% a 90%. Diversamente dall'ossido di magnesio, l'ossido di calcio presenta ottimi valori di conversione della FU e resa in FAL anche dopo 5 cicli senza essere ricalcinato.

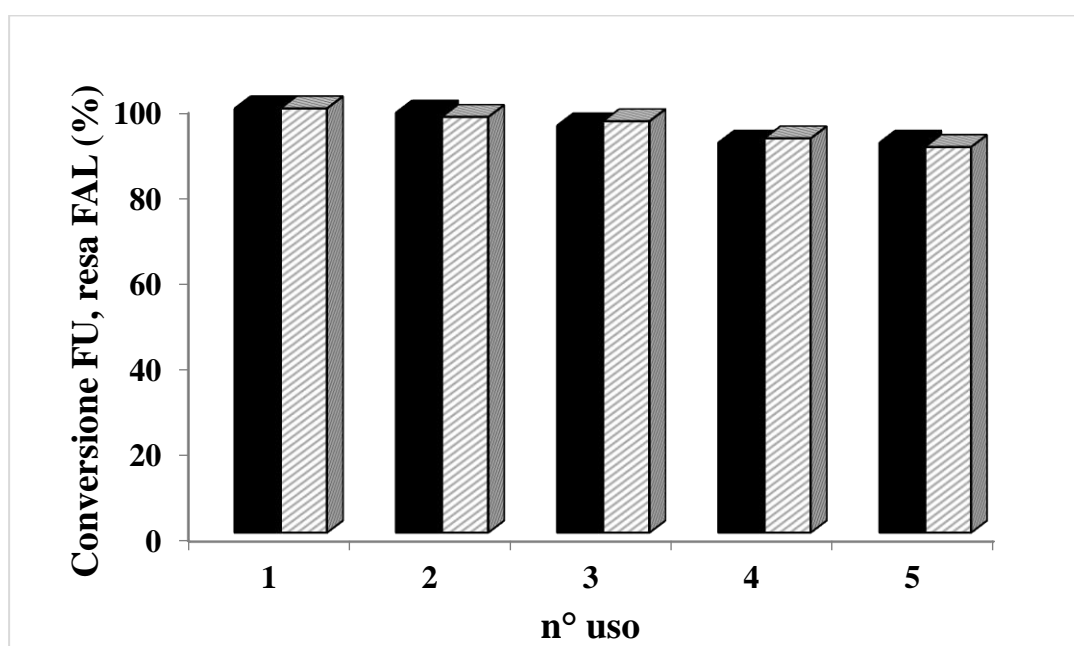


Fig. 3.18. Valori di resa e conversione ottenuti nei test di riutilizzabilità nella riduzione della FU tramite il catalizzatore basico CaO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C. Legenda: (■) conversione FU, (//) resa FAL

3.4 Ossido di stronzio (SrO)

L'ultimo sistema catalitico studiato è stato quello di SrO, anch'esso un ossido estremamente basico. Si riportano di seguito i dati relativi alla caratterizzazione e alle proprietà catalitiche di questo materiale.

Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore SrO

L'ossido di stronzio è stato sintetizzato a partire dal precursore SrCO₃ ottenuto mediante la tecnica di precipitazione descritta nella parte sperimentale utilizzando il nitrato di stronzio Sr(NO₃)₂ come reagente di partenza. Il precursore così ottenuto è stato infine calcinato a diverse temperature comprese tra 500°C e 1200°C (*Tabella 3.5.*) ed è stato infine caratterizzato assieme ai catalizzatori calcinati con le tecniche di analisi come: Diffrazione ai raggi X (XRD), determinazione dell'area superficiale tramite tecnica BET, analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA/DTA).

In *Tabella 3.5.* sono riportati i valori di area superficiale al variare della temperatura di calcinazione utilizzata. È possibile notare, come anche nel caso dell'ossido di calcio che l'area superficiale rimane invariata con l'aumento della temperatura di calcinazione. SrO calcinato a temperature tra 500-1200°C ha un area superficiale minore di 5 m²/g.

Catalizzatore	Precursore	Condizioni di calcinazione	S _{BET} (m ² /g)
SrO	Sr(CO) ₃	500°C, 700°C, 900°C, 1200°C, 5h	< 5

Tabella 3.5. Condizioni di calcinazione del precursore e rispettive aree superficiali determinate tramite tecnica BET

Inoltre sono state eseguite le analisi termogravimetriche per identificare la temperatura alla quale il precursore decompone. Dal grafico riportato in *Fig. 3.19.* si nota un processo endotermico tra 40-100°C, legato alla perdita dell'acqua adsorbita fisicamente. Nell'intervallo di temperatura tra 800-1050°C avviene il processo di decarbonatazione che provoca un cambiamento della struttura del precursore con una perdita in peso del 29% (valore teorico della perdita in peso del 30%), dando origine a quella del

catalizzatore $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Infatti nel grafico riportato in Fig. 3.19. è presente il picco endotermico con un massimo alla temperatura di 937°C imputabile a questa trasformazione. Il processo è il seguente:

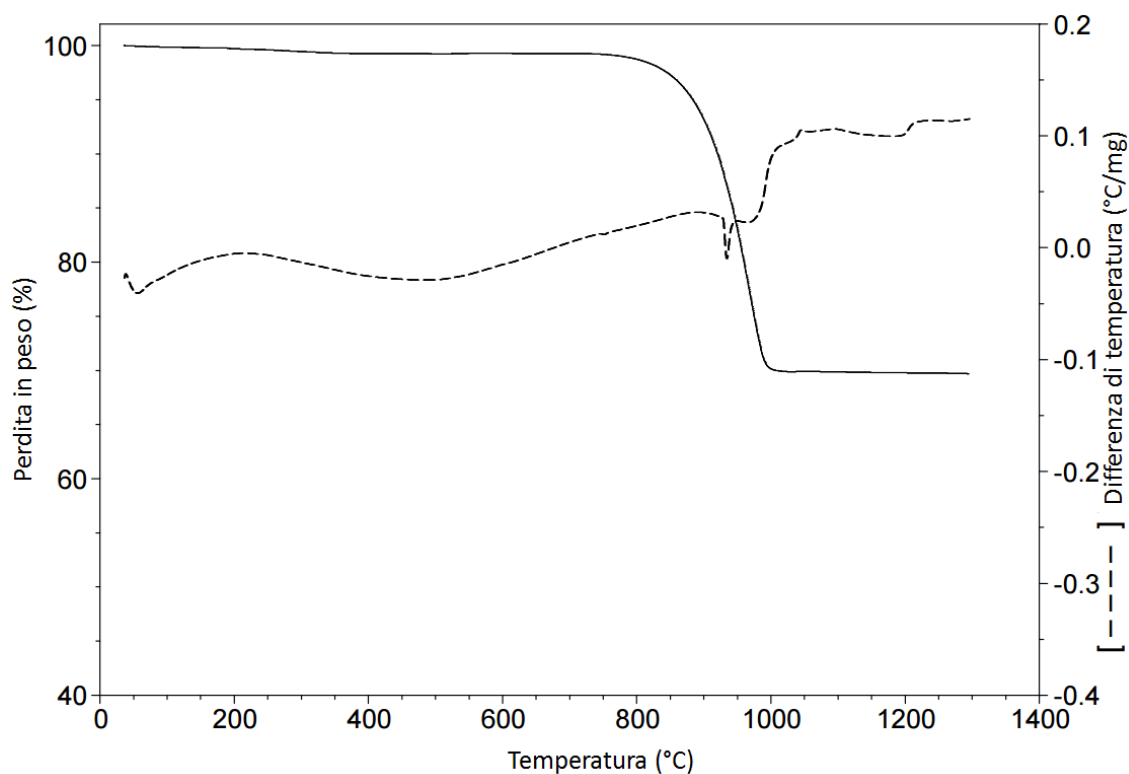
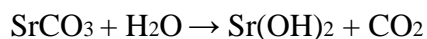


Fig. 3.19. Grafici relativi alla TGA e DTA del precursore SrCO_3

Infine in Fig. 3.20. è riportato il confronto tra i diffrattogrammi del precursore essiccato e calcinato a diverse temperature. Il precursore essiccato a 120°C presenta il diffrattogramma caratteristico del carbonato di stronzio (stronzianite) con riflessi osservati a: 25.2° , 25.9° , 29.7° , 31.6° , 36.7° , 36.8° , 44.2° , 45.9° , 46.7° , 47.9° , 50.0° , 50.4° 2θ . Invece i diffrattogrammi dei campioni calcinati a 500°C e a 700°C mostrano la medesima posizione dei riflessi però si presentano più stretti e intensi: ciò dimostra la presenza di una maggiore cristallinità nei campioni calcinati. Il diffrattogramma del campione calcinato a 900°C presenta i riflessi già osservati negli altri campioni e caratteristici della stronzianite. Inoltre si osservano riflessi a: 14.3° , 19.5° , e 28.4° 2θ attribuibili all'idrossido di stronzio. Nel caso del campione calcinato a 1200°C sono osservabili i riflessi a 14.3° , 19.5° , 24.4° , 26.5° , 28.4° , 30.3° , 31.4° , 31.8° , 36.3° , 39.2° ,

40.5°, 42.9°, 54.9°, 50.0°, 51.9°, 52.2°, 52.7°, 54.1°, 56.6°, 56.8°, 57.5°, 59.5°, 59.6°, 60.4°, 60.7°, 62.7°, 62.9°, 66.4°, 68.0°, 70.2°, 71.9°, 73.6°, 74.9°, 77.2°, e 77.4° \pm 2 θ attribuibili a Sr(OH)₂ e Sr(OH)₂(H₂O). Diversamente dal caso dell'ossido di calcio, l'ossido di stronzio tende a rilasciare il diossido di carbonio a temperature di calcinazione più alte. I campioni calcinati a temperature sotto i 1000°C sono ancora carbonatati anche se nel campione calcinato a 900°C inizia il cambiamento di fase. Inoltre, anche se calcinato ad alta temperatura il precursore SrCO₃ non porta alla formazione dell'ossido ma dell'idrossido.

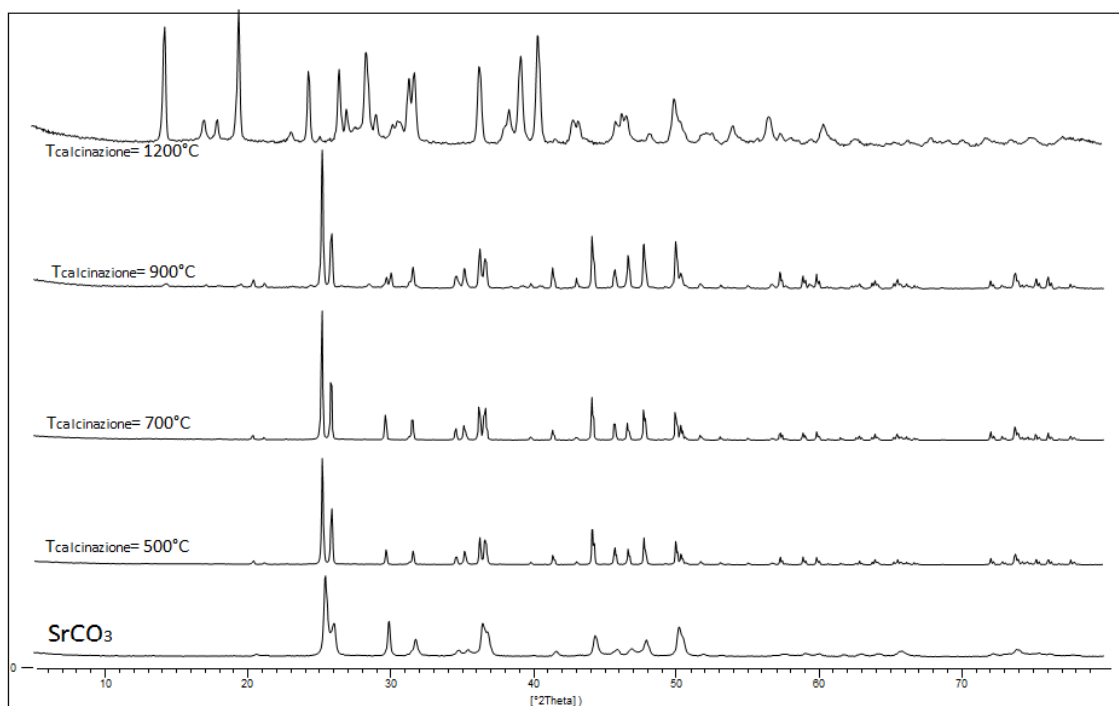


Fig. 3.20 Diffrazione ai raggi X del SrCO₃ sintetizzato e calcinato a diverse temperature

Attività catalitica di SrO

Sono state eseguite anche in questo caso, prove catalitiche di riduzione di FU a FAL per studiare l'attività dell'idrossido di stronzio in relazione alla variazione della temperatura di calcinazione, del tempo di reazione e della temperatura di reazione. Nelle condizioni ottimali di esercizio è stata poi valutata la stabilità del sistema catalitico mediante prove di riutilizzo a seguito di rigenerazione in aria. Ogni prova è stata eseguita nelle stesse condizioni usate per gli altri due ossidi.

Effetto della temperatura di calcinazione

Lo studio dell'effetto della temperatura di calcinazione è stato eseguito nelle condizioni operative sopra elencate. Si è deciso di iniziare lo studio impostando la temperatura di reazione inizialmente a 160°C. Dai test catalitici effettuati con SrO calcinato a diverse temperature, è possibile osservare come vengono influenzate conversione e resa (Fig. 3.21.)

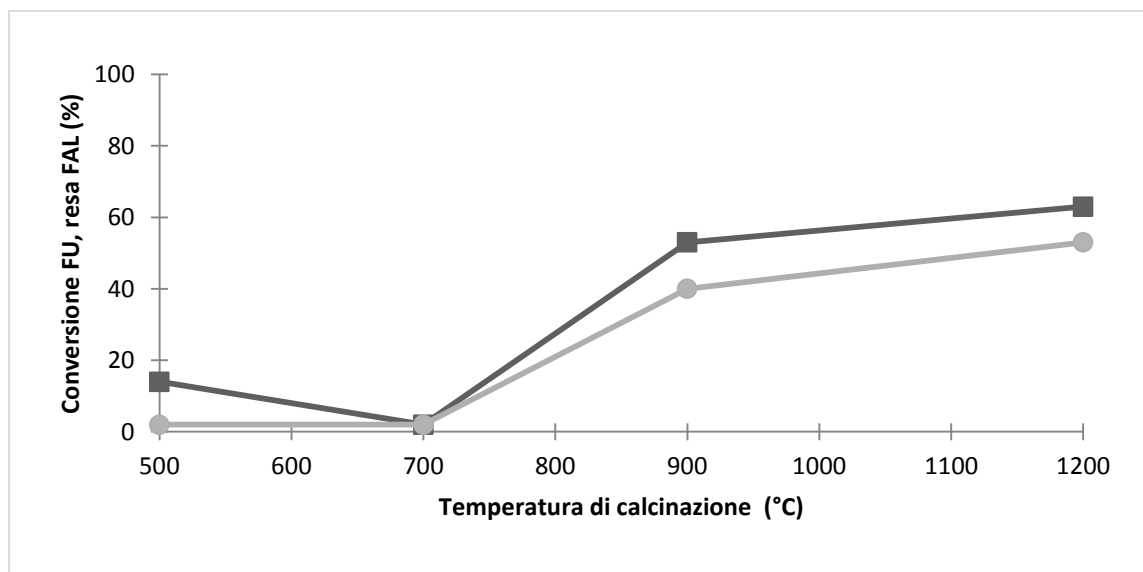


Fig. 3.21. Andamento di conversione di FU e resa in FAL in funzione della temperatura di calcinazione per il catalizzatore SrO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 160°C, tempo di reazione 3h
 Legenda: ■ conversione FU ● resa FAL

Dal grafico riportato in Fig 3.21. si nota che quando il SrO è calcinato a temperature al di sotto di 700°C la conversione della furfurale ad alcol furfurilico presenta valori molto bassi. Con l'aumento della temperatura di calcinazione i valori di conversione e resa aumentano e a 900°C essi sono rispettivamente 53% e 40%. A 1200°C si nota un massimo della conversione di FU pari a 63% con una resa in FAL del 53%. Tuttavia, osservando i risultati ottenuti a 160°C e mostrati in Fig. 5.21, si è deciso di effettuare le prove come nel caso precedente del catalizzatore CaO, anche a temperatura di reazione 210°C perché si è pensato che fosse necessaria una temperatura più alta per attivare il catalizzatore ed ottenere valori di conversione e di resa più alte.

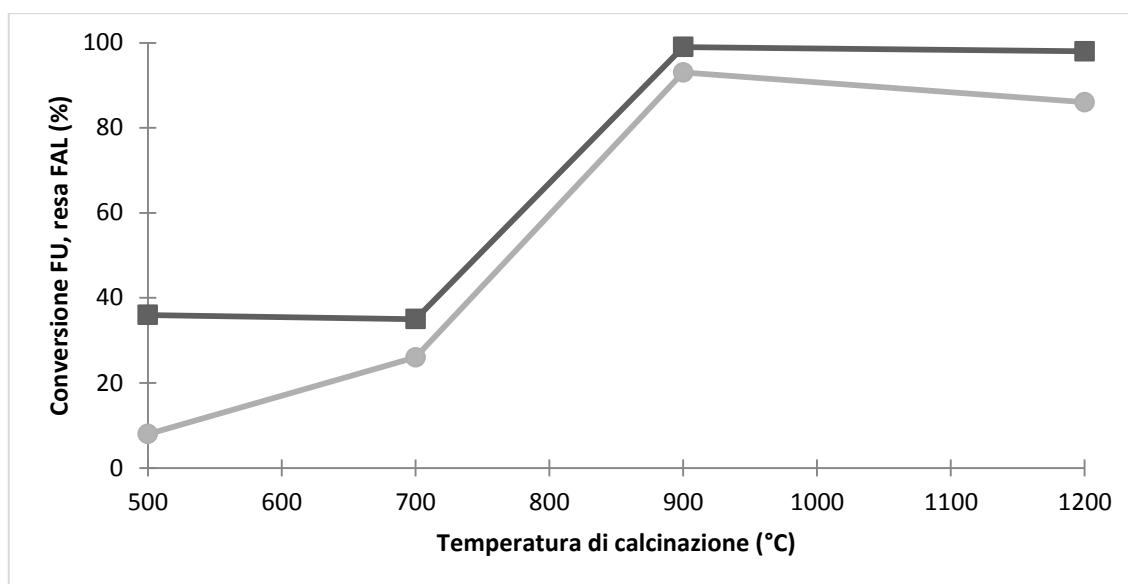


Fig. 3.22. Andamento di conversione in FU e resa in FAL in funzione della temperatura di calcinazione per il catalizzatore SrO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C, tempo di reazione 3h. Legenda: ■ conversione FU ● resa FAL

I valori di conversione in FU e resa in FAL in funzione della temperatura di calcinazione di SrO hanno quasi il medesimo andamento per entrambe le temperature a cui è condotto il processo (160°C e 210°C). I risultati di questi due grafici fanno vedere come a temperature di calcinazione minori di 700°C si ottengano bassi valori di resa e di conversione, raggiungendo il massimo delle prestazioni con il catalizzatore calcinato a 1200°C, quando la temperatura di reazione è 160°C e con quello calcinato a 900°C per temperatura di reazione pari a 210°C. Tuttavia, l'impiego di una maggiore temperatura di reazione (210°C) porta all'ottenimento di prestazioni migliori con tutti i quattro sistemi catalitici. L'area superficiale dato che presenta un valore uguale per tutti i campioni calcinati a diverse temperature non giustifica l'attività catalitica dell'idrossido di stronzio. È possibile giustificare l'andamento dell'attività catalitica ottenuta attraverso il confronto dei risultati delle analisi XRD e TGA-DTA dell'ossido di calcio. Questi dati dimostrano che la fase attiva nella reazione è quella che si forma dopo i 900°C. Infatti dai risultati ottenuti dalla TGA-DTA il processo di decarbonatazione avviene intorno a 900°C, collegato al cambiamento della struttura del catalizzatore. Il catalizzatore diventa attivo dopo la formazione del Sr(OH)₂. La temperatura alla quale avviene il cambiamento di fase, che provoca un cambiamento della struttura con la

formazione della fase attiva, è maggiore rispetto a quella ottenuta nel caso dell'ossido di calcio CaO.

Ottimizzazione delle condizioni di reazione

È stato inoltre studiato l'effetto del tempo di reazione (0.35-3h) con il catalizzatore calcinato a 900°C, poiché questo è risultato essere il campione con la maggiore attività catalitica e minore temperatura di calcinazione. Come temperatura della prova è stata scelta 210°C, la migliore fra quelle già utilizzate. Dal grafico in Fig. 3.23. si vede che si ottiene il massimo delle prestazioni dopo 3h di reazione con valori di conversione e resa rispettivamente pari a 99% e 86%. La conversione della furfurale e la resa in alcol furfurilico aumentano gradualmente aumentando il tempo di reazione. La conversione per un tempo di reazione di 0.25h è 64% con un resa in alcol furfurilico pari a 36%. La minor selettività presente a bassi tempi di reazione è dovuta, come nel caso di CaO alla presenza di sottoprodotti ad alto peso molecolare; la reversibilità di questa reazione fa sì che questi prodotti siano nuovamente convertiti in FU, favorendo un incremento della selettività dopo 3h di reazione.

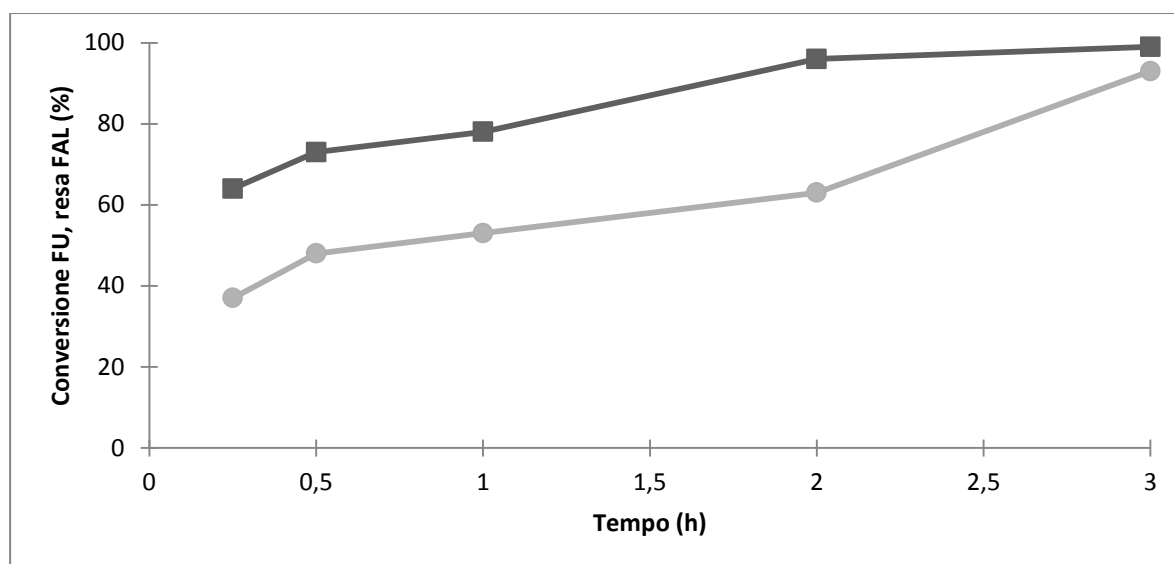


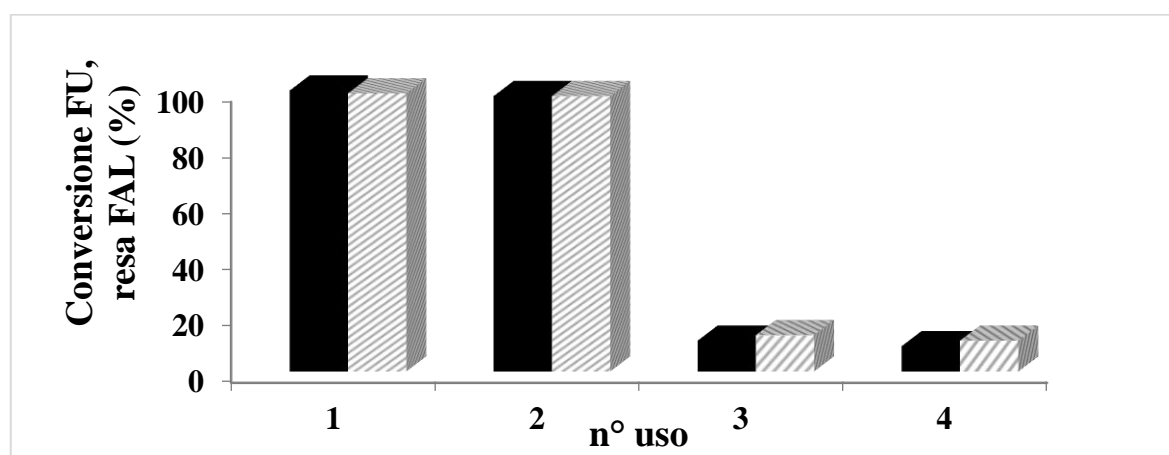
Fig. 3.23. Time on-line SrO calcinato a 900°C. Condizioni di reazione: 50mL

CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C

Legenda ● resa FAL, ■ conversione FU

Test di riutilizzabilità

Una volta terminato lo studio dell'influenza della temperatura di calcinazione, temperatura e tempo di reazione sull'attività catalitica del sistema è stato deciso di concludere l'analisi di questo catalizzatore effettuando delle prove di riutilizzabilità. Visti i risultati ottenuti in precedenza per questo sistema catalitico i test di riutilizzabilità sono stati effettuati nelle seguenti condizioni operative : T reazione = 210°C, t reazione = 3h, T calcinazione cat = 900°C. In particolare è stato deciso di lavorare alla temperatura di calcinazione 900°C in quanto dalle prove precedenti è stato dimostrato che a questa temperatura il sistema catalitico cambia struttura nella sua fase attiva e la temperatura di reazione è stata scelta quella di 210°C in quanto è la temperatura ottimale per ottenere alti valori di resa e conversione. Il catalizzatore fresco dopo il primo uso è stato lavato con acetone, essiccato per 16 ore a 120°C e i valori di conversione e resa ottenuti sono stati rispettivamente 99% e 98% dopo l'uso del catalizzatore fresco, dopo il primo riuso invece 99% e 99%. Dopo il primo riuso il catalizzatore è stato pretrattato per il secondo ed il terzo riuso in maniera del tutto analoga; tuttavia i valori della conversione/resa hanno subito un forte decremento (7% conversione della furfurale e 10% in resa dell'alcol furfurilico) (Fig. 3.24.).



*Fig. 3.24. Valori di resa e conversione ottenuti nei test di riutilizzabilità nella riduzione della FU tramite il catalizzatore SrO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C
Legenda:(■) conversione FU, (//) resa FAL*

È stato quindi deciso di effettuare un secondo test (Fig. 3.25) di riutilizzabilità del catalizzatore per verificare i risultati ottenuti del primo test. Anche in queste caso le prime tre prove hanno portato allo stesso risultato. Si è quindi pensato riscalcinare a 900°C il campione recuperato dal secondo riuso a 900°C. I valori ottenuti di conversione e di resa dopo questo trattamento sono pari a 99% e 90% dimostrando che la calcinazione riporta il catalizzatore ad avere le prestazioni iniziali. L'ultimo campione recuperato dopo il terzo riuso è stato essiccato per 16h a 120°C, ottenendo valori di conversione della furfurale al 90% e di resa in alcol furfurilico del 90%.

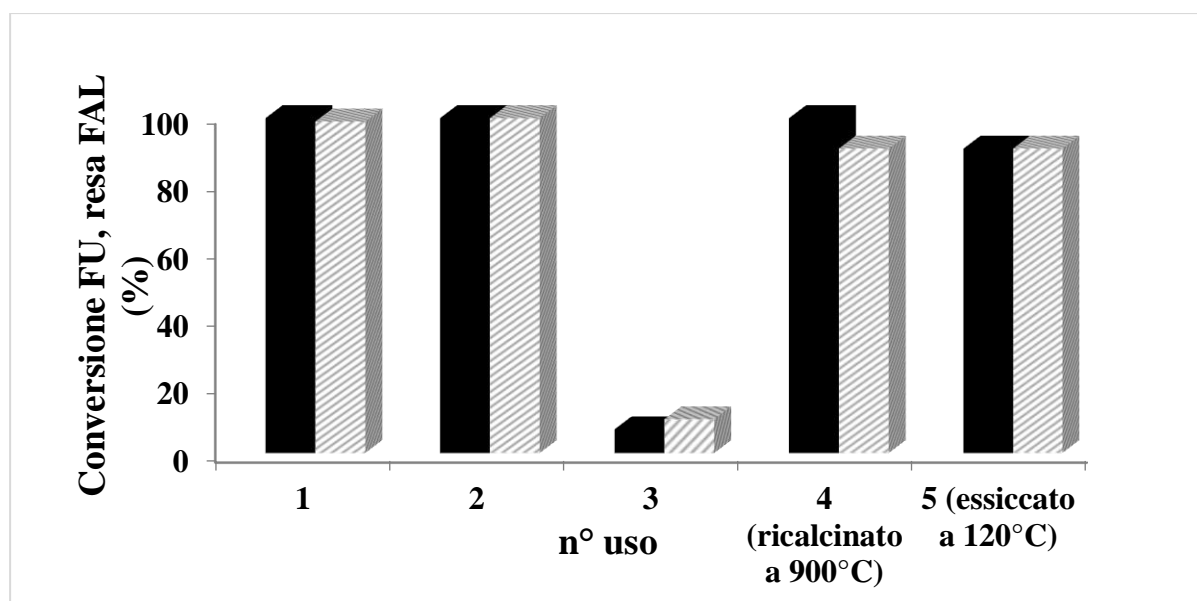


Fig. 3.25. Valori di resa e conversione ottenuti nel secondo test di riutilizzabilità nella riduzione della FU tramite il catalizzatore SrO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, T reazione = 210°C

Legenda: (■) conversione FU, (//) resa FAL

Questi risultati fanno vedere che il sistema catalitico dopo il primo riuso in qualche maniera non converte più efficientemente la furfurale ottenendo così una resa bassissima in alcol furfurilico. Calcinando di nuovo il campione, si ottiene nuovamente un sistema molto attivo con risultati paragonabili al suo primo utilizzo. Per poter spiegare il comportamento osservato in queste prove di stabilità è stata effettuata l'analisi XRD (Fig. 3.26.) e un'analisi TGA/DTA del campione dopo il secondo riuso.

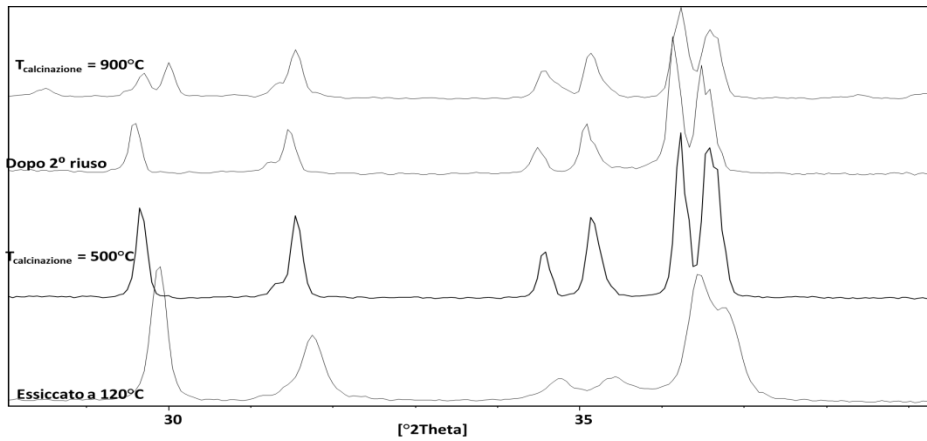
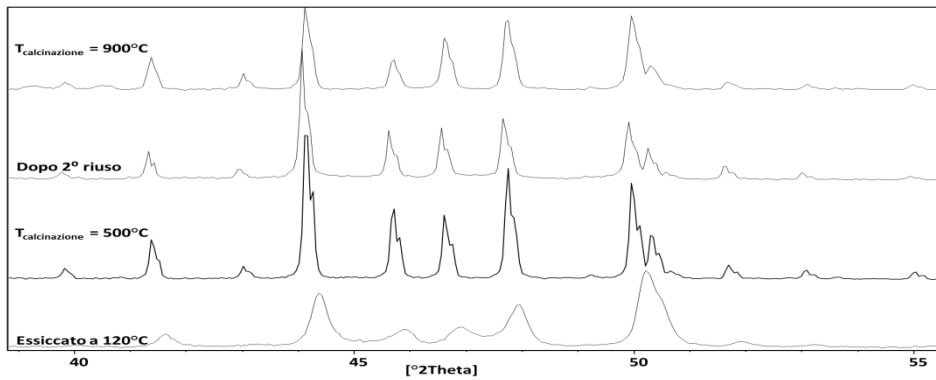
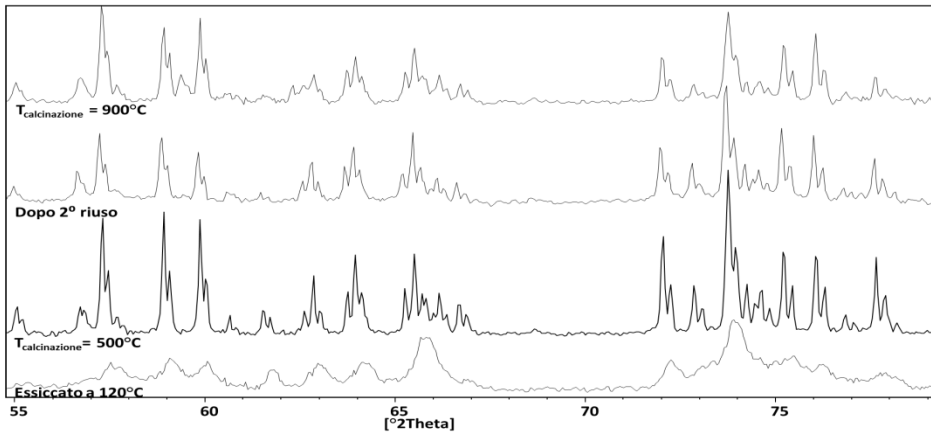
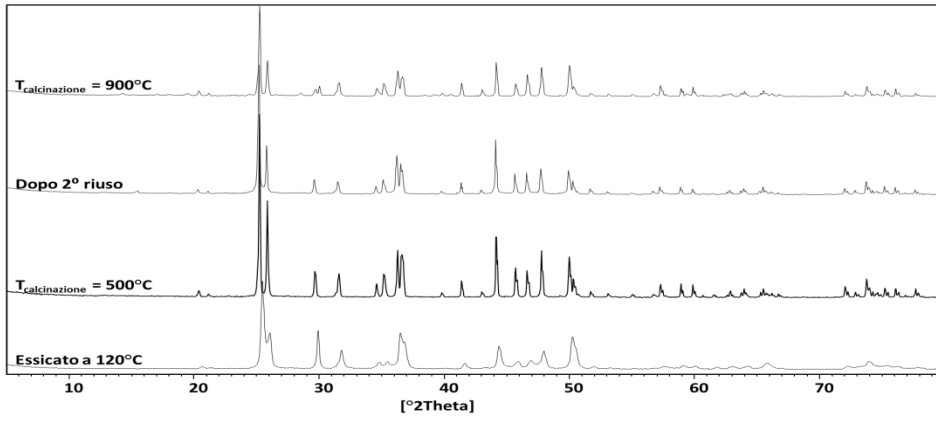


Fig. 3.26. Diffrazione ai raggi X dei diversi campioni di SrO. Legenda: (-) campione essiccato a 120°C, (-) campione calcinato a 500°C, (-) campione ottenuto dopo il 2° riuso, (-) campione calcinato a 900°C

I risultati ottenuti tramite XRD (Fig. 3.26.) fanno vedere che i riflessi dell'ossido di stronzio dopo il secondo riuso sono molto più simili ai riflessi del campione calcinato a 500°C piuttosto che a quello calcinato a 900°C. Questo risultato è stato confermato anche dall'analisi TGA (Fig. 5.27.) dove si nota chiaramente la somiglianza tra l'andamento del campione dopo il secondo riuso e quello solamente essiccato a 120°C (Fig. 3.27). Il catalizzatore recuperato dopo il suo 2° riuso dimostra una perdita di peso del 2-3% a 300°C che si può legare alla perdita del carbonio amorfo depositato, formato durante la reazione. Il campione dimostra una seconda perdita di peso del 30% a 900°C, simile alla decomposizione del campione non calcinato legato alla decarbonatazione come verificato anche in precedenza dai risultati di XRD e TGA/DTA. Questi risultati ci permettono di concludere che il catalizzatore cambia la sua struttura dopo il 2° riuso, però comunque è possibile riattivare la sua attività catalitica semplicemente ricalcinandolo a 900°C.

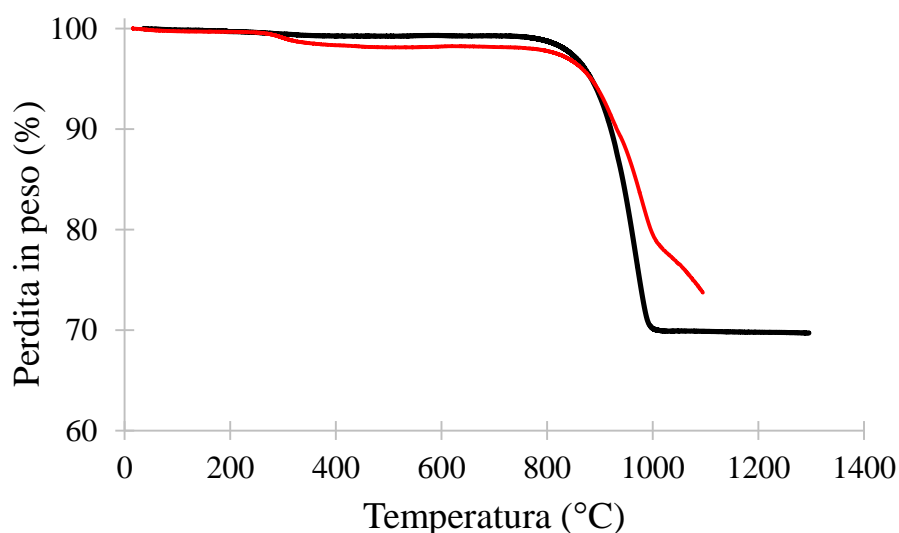


Fig. 3.27. TGA dei campioni (-) dopo il 2° riuso, (-) quello essiccato a 120°C

^{1,3} B.M. Nagaraja, A. H. Padsmani, B. D. Raju, K. S. Rama Rao; *J.Mol.Catal. A: Chem*; **2007**, 265, 90

² J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska: *Appl. Catal. A*, **2002**, 233, 171

⁴ J. K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D. I. Enache, D. W. Knight, G.J. Hutchings *Appl. Catalysis B*, **2012**

⁵ V.K. Diez, C. A. Ferretti, P. A. Torresi, C. R. Apesteguia, J. I. Di Cosimo; *Catal. Today*, **2011**, 173, 21-27

CAPITOLO 4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà catalitiche dei sistemi MgO, CaO, SrO nella reazione di riduzione della furfurale (FU) in fase liquida ad alcol furfurilico (FAL) attraverso il meccanismo di H- transfer, utilizzando il metanolo sia come donatore di idrogeno che come solvente di reazione. Questi sistemi basici sono stati preparati per precipitazione partendo dai rispettivi nitrati. I precursori ottenuti sono stati filtrati, essiccati e calcinati a diverse temperature. Tutti i materiali sintetizzati sono stati caratterizzati mediante diffrazione ai raggi X (XRD) e analisi termogravimetriche ed è stata misurata l'area superficiale attraverso la tecnica BET. La caratterizzazione effettuata ha permesso di comprendere il comportamento catalitico degli ossidi in esame. In *Tabella 4.1.* si riportano i catalizzatori sintetizzati, i relativi precursori, le temperature di calcinazione ed i risultati della analisi di area superficiale.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Precursore</i>	<i>Temperatura di calcinazione (°C)</i>	<i>S_{bet} (m²/g)</i>
MgO	Mg(OH) ₂	350, 450, 500	190
		700	30
		900	16
CaO	CaCO ₃	500, 600, 700, 900	<5
SrO	SrCO ₃	500, 600, 700, 900	<5

Tabella 4.1. Caratteristiche principali degli ossidi basici sintetizzati e calcinati a diverse temperature

I risultati ottenuti mostrano che i catalizzatori contenenti Ca e Sr sono caratterizzati da una bassa area superficiale, che rimane invariata all'aumentare della temperatura di calcinazione. Al contrario l'ossido di magnesio è caratterizzato da un' area superficiale

maggiore, che però diminuisce all'aumentare della temperatura di calcinazione a causa del collasso della porosità del materiale.

È stato poi valutata come varia l'attività catalitica al variare della temperatura di calcinazione per ciascun ossido (Fig. 4.1.). Le prove sono state effettuate a 160°C e 210°C. Nel caso dell'ossido di magnesio la resa in alcol furfurilico (FAL) aumenta con l'aumentare della temperatura di calcinazione fino ad un massimo a 450°C con un valore di resa pari a 100% per poi diminuire aumentando ulteriormente la temperatura di calcinazione. L'ossido di calcio e l'ossido di stronzio presentano il medesimo andamento dell'ossido di magnesio con massimi rispettivamente a temperature di calcinazione pari a 700°C e 900°C e valori di resa in alcol furfurilico pari a 92% e 93%. Quindi l'ossido che richiede la minor temperatura di calcinazione per ottenere il valore più alto di resa in alcol furfurilico è l'ossido di magnesio, invece l'ossido di stronzio è quello che richiede quella più alta.

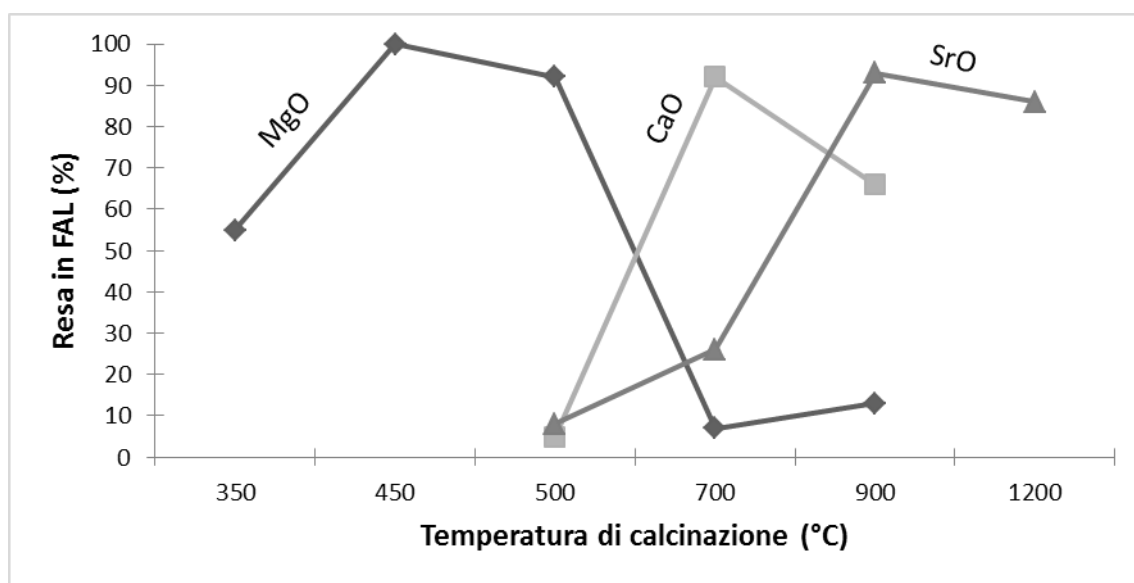


Fig. 4.1. Andamento della resa in alcol furfurilico in funzione della temperatura di calcinazione. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore, tempo di reazione 3h, T reazione MgO:160°C, CaO, SrO: 210°C. Legenda: ◆- MgO, ■- CaO, ▲-SrO

Per meglio interpretare i dati catalitici ottenuti, è stato necessario eseguire le analisi TGA e XRD per identificare le temperature alle quali i precursori decompongono per dare origine alla struttura del catalizzatore finale e capire quali fasi cristalline sono presenti nei vari campioni alle diverse temperature. In Fig. 4.2. sono riportate le analisi

termogravimetriche effettuate sui tre precursori degli ossidi. In tutte e tre le analisi si nota una piccola perdita imputabile alla perdita dell'acqua adsorbita fisicamente sugli ossidi. La perdita in peso più significativa si osserva nel caso del campione contenente Mg; questa variazione di massa è pari al 29% ed è imputabile alla perdita di H₂O con conseguente formazione di MgO. Infatti le analisi XRD (Fig. 4.3) mostrano il cambiamento della struttura del precursore. La formazione dell'ossido di magnesio avviene a temperature minori, rispetto agli altri, in un intervallo compreso tra 250°-400°C mentre la decomposizione del precursore che avviene a temperature maggiori è quello del carbonato di stronzio. Le perdite di peso più significative dei campioni a base di Ca e Sr avvengono a temperature rispettivamente tra 550°-770° e 800°- 1050°C. CaCO₃ e SrCO₃ mostrano perdite in peso rispettivamente del 42% e del 29% legate alla perdita dell'anidride carbonica; dal punto di vista teorico le perdite in peso sarebbero dovute essere pari al 44% e del 30%.

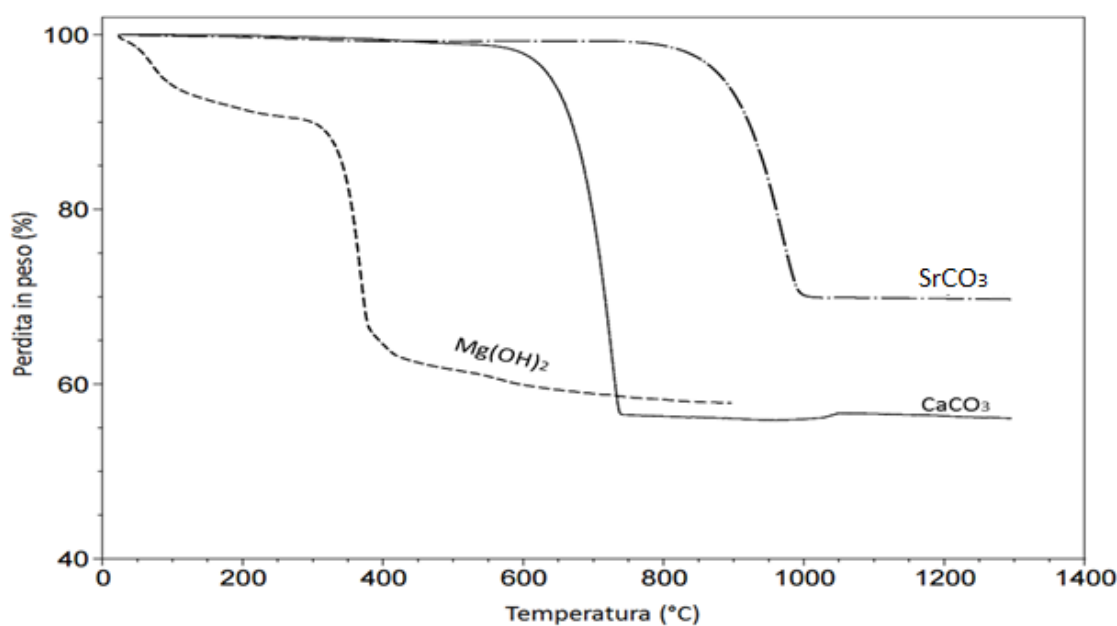


Fig. 4.2. TGA dei precursori sintetizzati. Legenda: (- - -) Mg(OH)₂, (—) CaCO₃,
(— • — •) SrCO₃

In Fig.4.3. vengono rappresentati i risultati ottenuti dalla analisi XRD sui precursori calcinandoli alla temperatura nel range delle perdite di peso confermate dalla TGA. Dai risultati si nota che le fasi cristalline cambiano in base alla temperatura di calcinazione, portando un cambiamento nelle fasi presenti. Nel caso di Mg e Ca il cambiamento della

struttura porta alla formazione dei corrispondenti ossidi; al contrario, la calcinazione del carbonato di stronzio dà origine all'idrossido di stronzio.

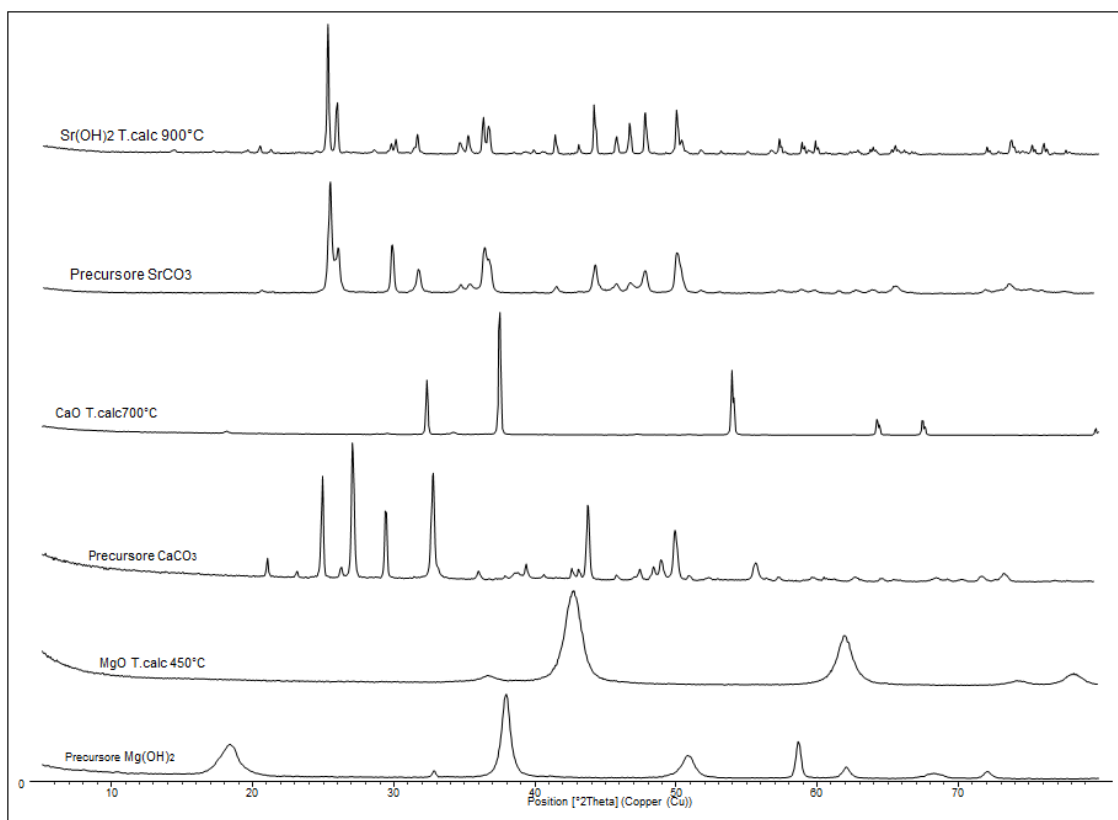


Fig.4.3. Diffratogramma dei precursori e dei rispettivi campioni calcinati alle temperature di calcinazione ottimali

Questi dati di caratterizzazione sono correlabili con le prestazioni catalitiche. Infatti per il campione a base di Mg, si verifica la migliore prestazione a 450°C, quando si forma l'ossido (periclase): sono invece necessarie le temperature di 700°C per la formazione di CaO (lime) e 900°C per portare alla formazione dell'idrossido di stronzio, fase attiva in questa reazione.

L'altro fattore che influenza le prestazioni dei catalizzatori basici è la temperatura di reazione. Per questo motivo è stato verificato come l'attività del catalizzatore cambi modificando la temperatura di reazione, permettendo di capire le condizioni di lavoro ottimale di ogni catalizzatore. Per queste prove sono stati utilizzati i catalizzatori calcinati alla temperatura ottimale per la formazione della fase attiva. Dalle *Tabella 4.2* è possibile notare il medesimo andamento per tutti e tre i sistemi. Con l'aumento della

temperatura di reazione aumenta la resa in alcol furfurilico fino ad arrivare a dei massimi di temperatura: 160°C per MgO e 210°C per CaO e SrO. I valori di resa in FAL ottenuti sono rispettivamente 97%, 92% e 93%.

Temperatura (°C)	Resa FAL (%), MgO	Resa FAL (%), CaO	Resa FAL (%), SrO
100	0		
130	55		
150	90		
160	97	44	40
210		92	93

Tabella 5.2.. Valori di resa in alcol furfurilico (FAL) al variare la temperatura di reazione per MgO, CaO, SrO

Una volta identificata la miglior temperatura di calcinazione da utilizzare e la temperatura ideale di reazione al fine di avere valori alti di resa in alcol furfurilico, l'ultimo parametro studiato è stato quello del tempo di reazione. In Fig. 4.4. sono riportati gli andamenti della resa in FAL all'aumentare del tempo di reazione per i sistemi a base di Ca e Sr. Questi sistemi sono stati studiati calcinandoli alla loro temperatura migliore di calcinazione rispettivamente a 700°C e 900°C. In tutti e due i casi si ottengono valori alti di resa in FAL rispettivamente pari a 92% e 93% dopo 3h di reazione.

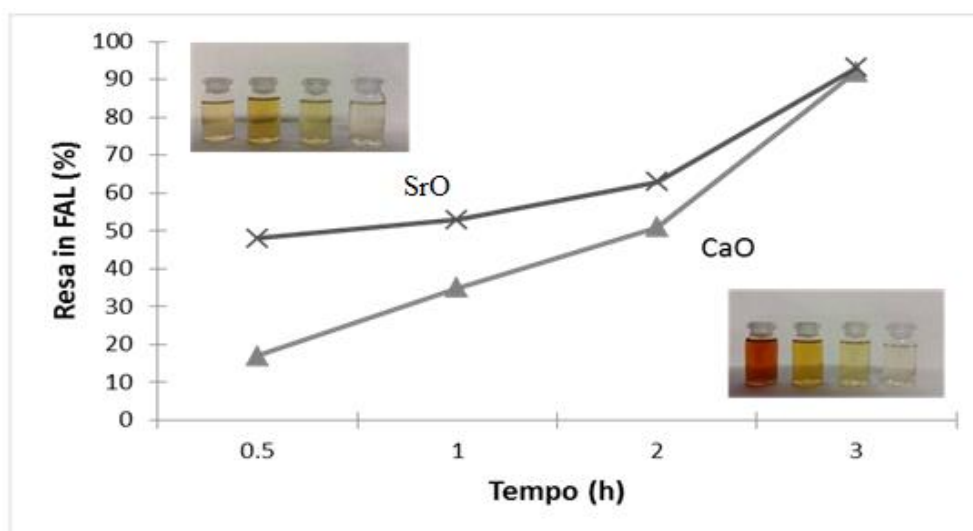


Fig. 4.4. Time on-line dei catalizzatori: CaO, SrO. Condizioni di reazione: 50mL CH₃OH, 1.21 mmol FU, 1g catalizzatore T_{reazione}= 210°C per CaO, SrO.

Legenda: ▲ - CaO calcinato a 700°C, X- SrO calcinato a 900°C

La resa in alcol furfurilico per lo stronzio aumenta aumentando il tempo di reazione. Il cambiamento di colore della soluzione scaricata a fine reazione per diversi tempi di reazione, è più marcata invece nel caso dell'ossido di calcio. A brevi tempi di reazione la soluzione è colorata, mentre allungando i tempi di reazione la miscela diventa incolore. Si può dedurre che ci siano delle reazioni parallele reversibili che avvengono a brevi tempi di reazione. Infatti, viene verificata la presenza dei segnali con pesi molecolari alti sopra i 200 presenti nello spettro relativo alla miscela scaricata dopo 15 minuti di reazione tramite l'analisi ESI-MS. Aumentando invece, il tempo di reazione si nota la presenza del segnale a 97 corrispondente all'unico prodotto: alcol furfurilico verificato anche tramite le analisi HPLC e GC-MS.

Infine sono state effettuate delle prove di riutilizzabilità di ogni catalizzatore preparato. Per queste prove è stata scelta la migliore temperatura di lavoro per ogni sistema, ovvero 450°C per MgO, 700°C per CaO e 900°C nel caso del SrO. Il sistema catalitico del MgO è stabile anche dopo due utilizzi anche se il solo essiccamento non risulta efficace come la calcinazione che invece fa recuperare l'attività catalitica del catalizzatore fresco. Questo perché il trattamento a più alta temperatura permette di eliminare sia l'eventuale presenza dei oligomeri, ovvero, prodotti ottenuti dalla condensazione aldolica della formaldeide che a sua volta è il prodotto della deidrogenazione del metanolo, che l'adsorbimento della CO₂ sulla superficie del catalizzatore. L'ossido di calcio è quello che presenta ottimi valori di resa in FAL anche dopo il suo quinto riuso per solo essiccamento. Questo sistema risulta essere il più stabile e non necessita di alcun trattamento di rigenerazione. L'attività catalitica del sistema a base di Sr presenta un andamento differente sia dall'ossido di magnesio che da quello di calcio. Dopo il terzo uso, il valore di resa in FAL cala drasticamente. È possibile però ottenere nuovamente i valori del catalizzatore fresco dopo aver ricalcinato il campione. A differenza però di quanto osservato con MgO, la calcinazione di questo campione tra un utilizzo e l'altro è necessaria per riformare la fase attiva Sr(OH)₂(H₂O). Infatti tramite l'analisi XRD e TGA si è visto che i riflessi dell'ossido di stronzio dopo il secondo riuso sono molto più simili al campione calcinato a 500°C che

quello calcinato a 900°C. Questi risultati permettono di concludere che il catalizzatore cambi struttura dopo il secondo riuso, però è possibile riattivare la sua attività catalitica riscalcinandolo a 900°C.