

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Produzione di alcol furfurilico da furfurale in
fase gas con catalizzatori a base di CaO**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Tito Della Rosa

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott. Lorenzo Grazia

Sessione II

Anno Accademico 2015-2016

A Laura

Se tutta l'acqua balsamo tornasse
e la terr'òr diventasse a carrate,
e tutte queste cose me donasse
Quel che n'avrebbe ben la podestate,
perché mia donna del mondo passasse,
e' li direi: — Misser, or l'abbiate! —
ed anzi ch'al partito m'accordasse
sosterrei dura morte, en veritate.

Ché solamente du' o pur tre capegli
contra sua voglia non vorrei l'uscisse
per caricar d'oro mille camegli.

Ma i' vorrei ched ella mel credesse;
ché tante maitinate e tanti svegli,
come li fo, non credo che perdesse.

Cecco Angiolieri, sonetto XXIX, Rime

Parole chiave

Riduzione selettiva della furfurale

Sintesi di alcol furfurilico

Catalizzatori a base di CaO e CaCO₃

Metanolo come fonte di idrogeno

Reazione di Hydrogen-Transfer

SOMMARIO

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1 – Valorizzazione delle Biomasse	5
1.1. Introduzione	5
1.2. La Bioraffineria Integrata.....	6
1.3. Furani come molecole piattaforma.....	8
1.3.1. 5-idrossimetilfurfurale.....	9
1.3.2. Furfurale.....	9
1.4. Alcol furfurilico (FAL) e 2-metilfurano (MFU) da furfurale (FU).....	10
CAPITOLO 2 – Reazione di Hydrogen Transfer	17
2.1. Introduzione	17
2.2. Reazione di MPV	17
2.2.1. Reazione MPV utilizzando catalizzatori omogenei	18
2.2.2. Reazione MPV utilizzando catalizzatori eterogenei	21
2.3. Prospettive.....	24
CAPITOLO 3 – Catalizzatori Basici	27
3.1. Introduzione	27
3.2. Catalisi basica in petrolchimica	28
3.3. Catalisi basica per la produzione di biofuels e biochemicals.....	29
3.3.1. Produzione Biodiesel	29
3.3.2. Depolimerizzazione lignina	31
3.3.3. Produzione acido lattico da carboidrati	31
3.3.4. Upgrade molecole bio-based mediante Hydrogen Transfer.....	32
CAPITOLO 4 – Parte Sperimentale	35
4.1. Introduzione	35
4.2. Materie prime utilizzate	36
4.3. Sintesi catalizzatore.....	37
4.4. Caratterizzazione dei catalizzatori	39

4.4.1.	Diffrazione a raggi X (XRD).....	39
4.4.2.	Determinazione dell'area superficiale (BET).....	40
4.4.3.	Analisi termogravimetrica e termica differenziale (TGA/DTA).....	42
4.5.	Purificazione della furfurale.....	43
4.6.	Impianto di laboratorio.....	45
4.6.1.	Caratteristiche dell'impianto di laboratorio.....	45
4.7.	Analisi della miscela di reazione.....	48
4.7.1.	Analisi HPLC.....	48
4.7.2.	Analisi GC.....	49
4.7.3.	Elaborazione dei dati catalitici.....	50
CAPITOLO 5 – Risultati e Discussioni.....		51
5.1.	Introduzione.....	51
5.2.	Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore.....	52
5.3.	Test catalitici.....	55
5.3.1.	Effetto della temperatura di calcinazione.....	56
5.3.2.	Effetto della temperatura di reazione.....	58
5.3.3.	Effetto del tempo di contatto.....	78
5.3.4.	Effetto della composizione di alimentazione.....	86
CAPITOLO 6 - Conclusioni.....		99

SCOPO DELLA TESI

Mentre per l'energia elettrica nel futuro esistono già diverse alternative, per la chimica del carbonio, quando i combustibili fossili finiranno, non ci saranno che le biomasse¹. La presa di coscienza di questa situazione da parte sia della comunità scientifica che delle istituzioni sta portando ad una lenta transizione nella produzione di combustibili e prodotti chimici da materie prime di origine fossile a materie prime rinnovabili. All'interno di questo contesto si sono inserite in modo preponderante le biomasse di seconda generazione o più comunemente chiamate **biomasse lignocellulosiche**. I principali vantaggi di quest'ultime sono di tipo *logistico* (elevata disponibilità, in quanto presente in quasi tutte le piante) e *etico* (non son in conflitto con scopi agro-alimentari come mais, barbabietola ecc...)². La trasformazione di molecole piattaforma derivanti da questa materia prima rinnovabile è studiata in diversi centri di ricerca di tutto il pianeta con l'obiettivo di ottenere una nuova gamma di prodotti ad elevato valore aggiunto. Attualmente sono state identificate diverse molecole piattaforma derivanti da fonti rinnovabili. Tra queste ha suscitato grande interesse la 2-furaldeide o furfurale (FU)³. Tale molecola può essere ottenuta mediante disidratazione di monosaccaridi pentosi e possiede elevate potenzialità. La conversione di tale molecola in alcol furfurilico (FAL) e 2-metilfurano (MFU) tramite idrogenazione selettiva del gruppo aldeidico, è la fonte industriale più recente e più strategica per la produzione di un'ampia gamma di bioprodotto e biocarburanti⁴. Il FAL è un importante intermedio nell'industria polimerica per la produzione di resine termostatiche resistenti ad acidi e basi, resine liquide per il potenziamento delle ceramiche e nella sintesi di fibre sintetiche. Inoltre è utilizzato come intermedio nella sintesi di lisina, vitamina C, lubrificanti, agenti disperdenti e plasticizzanti⁵. Il MFU invece oltre ad essere principalmente noto nell'ambito dei biocarburanti in quanto presenta caratteristiche simili a quelle dell'etanolo e della benzina a 95 ottani, viene utilizzato come intermedio per la produzione di pesticidi, profumi e come farmaco contro la malaria⁶.

Attualmente per la produzione di queste due importanti molecole l'idrogenazione catalitica è ancora la tecnica principalmente utilizzata. Di recente per motivi legati al costo, alla tossicità e alla difficoltà di smaltimento dei catalizzatori a base di metalli nobili impiegati nella riduzione della furfurale in presenza di idrogeno molecolare (gas

facilmente infiammabile ad alta diffusività) si stanno sperimentando vie alternative con lo scopo di diminuire i costi e i rischi legati alla gestione degli impianti interessati.

In questo contesto si inserisce la reazione di *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) o più recentemente chiamata di *Hydrogen Transfer*, messa a punto negli anni '20 e che prende il nome dagli omonimi scopritori⁷. Questa reazione offre un approccio alternativo nella riduzione di aldeidi e chetoni ad opera di un agente donatore di idrogeno evitando l'utilizzo di H₂ molecolare. Recenti lavori, svolti nei laboratori di Sviluppo dei Processi Catalitici all'interno dei quali ho svolto la mia attività di tesi, si sono incentrati sulla riduzione in fase liquida della furfurale ad opera del metanolo come agente riducente in presenza di diversi sistemi catalitici quali MgO, CaO, SrO^{8,9}. Mentre in fase liquida però la reazione ha delle limitazioni operative dovute all'aumento della pressione a causa dell'ebollizione del metanolo rendendo impossibile ulteriori aumenti di temperatura, in fase gas si ha il vantaggio di poter lavorare in condizioni più blande (pressione atmosferica) andando a valutare in modo più approfondito l'effetto della temperatura e in condizioni di una maggiore produttività intrinseca visto l'utilizzo di un processo in continuo.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di ottimizzare il processo in continuo di riduzione in fase gas della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MFU), utilizzando metanolo come fonte alternativa di idrogeno tramite un meccanismo H-transfer in presenza di un catalizzatore a base di CaO. Il lavoro è stato strutturato in modo da confrontare l'attività catalitica del CaO con quella dell'MgO studiato in precedenza per la medesima reazione. In particolare identificando eventuali modificazioni alla struttura cristallina del catalizzatore prima e dopo la reattività tramite caratterizzazioni XRD, TGA/DTA e BET, e comprendere quali siano i fattori che possono influire sulla prestazioni del catalizzatore.

-
- ¹ F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, **2012**, 1, 74-77
- ² L. D'Avino, B. Croce, E. Schembari, L. Lazzeri, *La sostenibilità dei bioprodotti*, Chimica Verde bionet, **2012**
- ³ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2411
- ⁴ D. Vargas-Hernández et al.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **2014**, 383– 384, 106– 113
- ⁵ J. Climent, A. Corma and S. Iborra; *Green Chem.*; **2011**, 13, 520
- ⁶ Lorenzo Grazia, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **2013-2014**, “*Riduzione selettiva della 2-furaldeide ad alcol furfurilico e metil-furano con catalizzatori a base di Mg/M/O e metanolo come fonte di idrogeno*”
- ⁷ C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis*, **1994**, 10, 1007-1017
- ⁸ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani, M. Mella, *J. Cat.* **2014**, 317, 206–219
- ⁹ Iva Tabaku, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **2015-2016**, “*Studio della sintesi di alcol furfurilico da furfurale mediante catalisi basica eterogenea*”

CAPITOLO 1

Valorizzazione delle biomasse

1.1. Introduzione

Uno degli ambiti più interessanti, ma certamente non l'unico nella nascente **green chemistry**, è l'utilizzo di biomasse per la produzione di combustibili (*biofuels*) e di sostanze chimiche di base (*bioproducts*) in sostituzione alle tradizionali materie prime di origine fossile. Questa transizione energetica è guidata principalmente da tre fattori: *questioni economiche* (elevati e crescenti costi del petrolio), *questioni ambientali* (aumento emissioni dei gas a effetto serra) e *questioni socio-politiche* (conflitti mondiali legati all'approvvigionamento di materie prime fossili sempre più scarse)^{10,11}. Infatti, sebbene la trasformazione delle biomasse permetta di ottenere sostanze utilizzabili per produrre combustibili o intermedi per l'industria chimica mediante processi con rilascio di CO₂ analogo a quanto già succede con le fonti fossili, a differenza di queste le biomasse, durante la fase della crescita, sequestrano CO₂ dall'ambiente contribuendo all'abbassamento della concentrazione nell'atmosfera¹².

La sfida della comunità scientifica, con un impegno congiunto sia da parte delle istituzioni che delle imprese, le quali stanno prendendo sempre più coscienza di tale situazione, è quella di promuovere l'utilizzo di **biomasse come materia prima industriale**, rendendo sostenibili i processi di lavorazione, sia da un punto di vista economico (creando prodotti di lavorazione competitivi sul mercato), che dell'impatto ambientale. La conquista più grande di questa transizione, inoltre, consisterebbe nel delocalizzare l'approvvigionamento delle materie prime, che allo stato attuale, per quanto riguarda le importazioni di greggio in Europa, è detenuto da pochi paesi del Medio Oriente, del Nord Africa e dell'Ex URSS¹³, valorizzando allo stesso tempo aree locali e creando maggiore occupazione. In **Europa** la strategia comunitaria *Horizon 2020* si è posta l'obiettivo dello sviluppo della bioeconomia come elemento chiave per una crescita "intelligente e verde" dei Paesi europei "in grado di riconciliare la sicurezza alimentare con lo sfruttamento sostenibile delle risorse rinnovabili a fini industriali garantendo al contempo la protezione dell'ambiente"¹⁴. Negli **Stati Uniti** invece, in cui nell'anno 2010 sono stati raffinati un

totale di 7 miliardi di barili di petrolio per soddisfare la domanda di benzina, gasolio e jet fuel¹⁵, un comitato consultivo, il Department of Energy (DOE), ha previsto che circa il 20% dei carburanti liquidi sarà prodotto da biomassa lignocellulosica entro il 2030¹⁶.

Ad oggi però non tutte le biomasse (classificate in prima, seconda e terza generazione sulla base della natura della materia prima e della tecnologia utilizzata per la loro produzione), godono della stessa attenzione scientifica. Sebbene quelle di *prima generazione (1G)*, come ad esempio il mais, la barbabietola da zucchero o semi oleosi commestibili abbiano un grosso potenziale, hanno notevoli limitazioni economiche ed ambientali, tra cui lo svantaggio più importante l'inevitabile competizione di terreni dedicati alla coltivazione di biomassa per la bio-production con terreni adibiti alla produzione agro-alimentare, con possibili ripercussioni negative sui prezzi dei prodotti alimentari. La piattaforma di *seconda generazione (2G)*, al contrario, si basa su **biomassa lignocellulosica** e su semi oleosi non commestibili come materia prima, e può essere sfruttata a livello industriale realizzando coltivazioni intenzionali in rapida crescita (ciclo breve di carbonio)¹⁷ su terreni non utilizzabili per scopi agro-alimentari, o meglio ancora, valorizzando biomasse di scarto generate dalla produzione di colture commestibili (paglia di grano, paglia di mais, bagassa della canna da zucchero, lolla di riso, ecc...). Infine esistono biomasse di *terza generazione (3G)* basate sulla coltura di alghe, le quali sebbene non competano con l'utilizzo seminativo o alimentare dispongono di quantitativi molto bassi tali da rendere questa filiera ancora poco attraente dal punto di vista economico^{18,19}.

La nuova e promettente *bio-economy* sta affondando le sue radici sul pieno utilizzo delle biomasse lignocellulosiche di seconda generazione per la produzione di combustibili e prodotti chimici più sostenibili.

1.2. La Bioraffineria Integrata

Analogamente al concetto di raffinazione dell'industria petrolchimica, anche in questo contesto sta diventando centrale il **concetto di bioraffineria**, ovvero un sistema produttivo dal quale si ottengono carburanti e altri prodotti utilizzando biomasse come materia prima. Nello specifico la bioraffineria integrata ha come obiettivo primario la produzione di biocarburanti (es. biodiesel, bioetanolo), integrando al contempo la produzione di prodotti chimici e materiali ad elevato valore aggiunto, sfruttando

coprodotti e sottoprodotti del ciclo produttivo e garantendo un maggiore ritorno economico sugli investimenti rispetto ai soli biocarburanti¹⁹. Inoltre per rendere più remunerativo il ciclo produttivo si cerca di ottimizzare gli input (energia, acqua e materie prime) e gli output del processo (energia, sostanze di scarto, trattamenti delle emissioni gassose e delle acque reflue)^{20,21}. In *Figura 1-1* viene illustrato lo schema semplificato di funzionamento di una bioraffineria integrata, impianto nel quale viene integrata la conversione delle biomasse alla produzione di combustibili, calore e prodotti chimici ad elevato valore aggiunto¹².

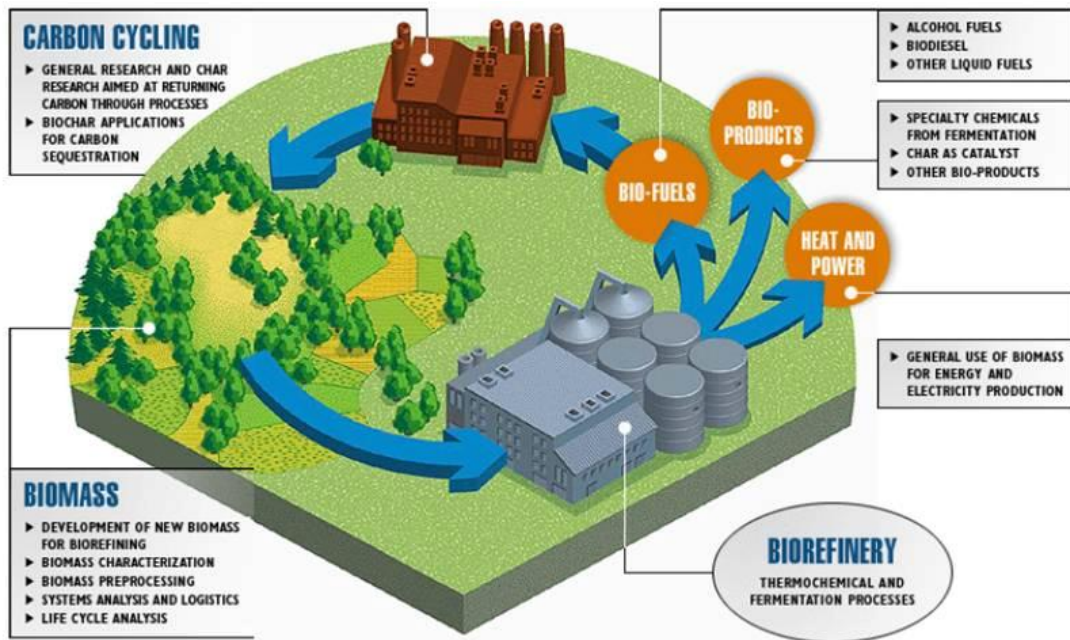


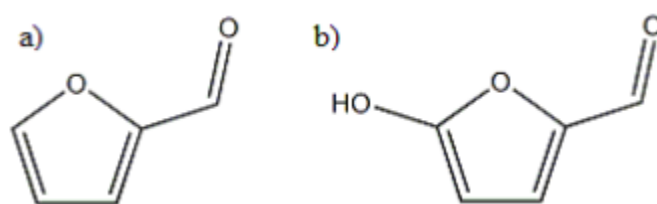
Figura 1-1 Schema semplificato del ciclo produttivo alla base della bioraffineria.

L'idea alla base di una bioraffineria integrata, quindi, è quella di utilizzare materia prima rinnovabile (biomassa) in alternativa a fonti non-rinnovabili creando un *circuito positivo* che permetta di valorizzare e di inserire nella filiera produttiva di composti utili all'uomo coprodotti, sottoprodotti e prodotti di scarto. Inoltre il grande vantaggio nell'utilizzo di biomassa come materia prima è che le molecole piattaforma che possono esserne ricavate possiedono già in molti casi elevati gradi di funzionalizzazione, con conseguente diminuzione di passaggi di sintesi nella produzione di specifiche molecole target, se comparati con i processi che partono da building block di tipo fossile, con una conseguente diminuzione dei sottoprodotti²².

Nonostante bioraffineria e raffineria possano essere considerati due approcci analoghi per la trasformazione delle materie prime negli intermedi destinati alla produzione di prodotti chimici e carburanti²³, i rispettivi processi di trasformazione ed i prodotti finali sono caratterizzati da proprietà e strutture chimiche completamente differenti fra loro; basti pensare all'elevato contenuto di ossigeno delle molecole piattaforma derivanti da biomasse, caratteristica che potrebbe da una parte facilitare il coinvolgimento in numerose reazioni chimiche per la sintesi di biochemicals ma dall'altra essere deleteria per la produzione di carburanti, che, come per quelli tradizionali ottenuti dalla distillazione frazionata del petrolio, sono caratterizzati da un contenuto pressoché nullo di ossigeno^{24,25}. Rimane infatti una delle sfide più importanti la deossigenazione di queste molecole destinate all'utilizzo come biocarburanti.

1.3. Furani come molecole piattaforma

Attualmente le molecole piattaforma che stanno promuovendo la *chimica bio-based* sono quelle derivanti da biomassa lignocellulosica. La lignocellulosa è un materiale fibroso naturale presente in tutte le piante e per questo disponibile in grandi quantità¹⁹. Essa è principalmente composta due polimeri naturali: **cellulosa** (40-45%), costituita da unità β -D-glucosio, e **emicellulosa** (25-35%) contenente xilosio, glucosio, arabinosio, mannosio e galattosio^{26,27}. Questi carboidrati polimerici sono protetti da un ulteriore polimero: la **lignina** (15-20%)¹¹.



Schema 1 (a)Furfurale (FU) e (b)5-idrossimetilfurfurale (HMF).

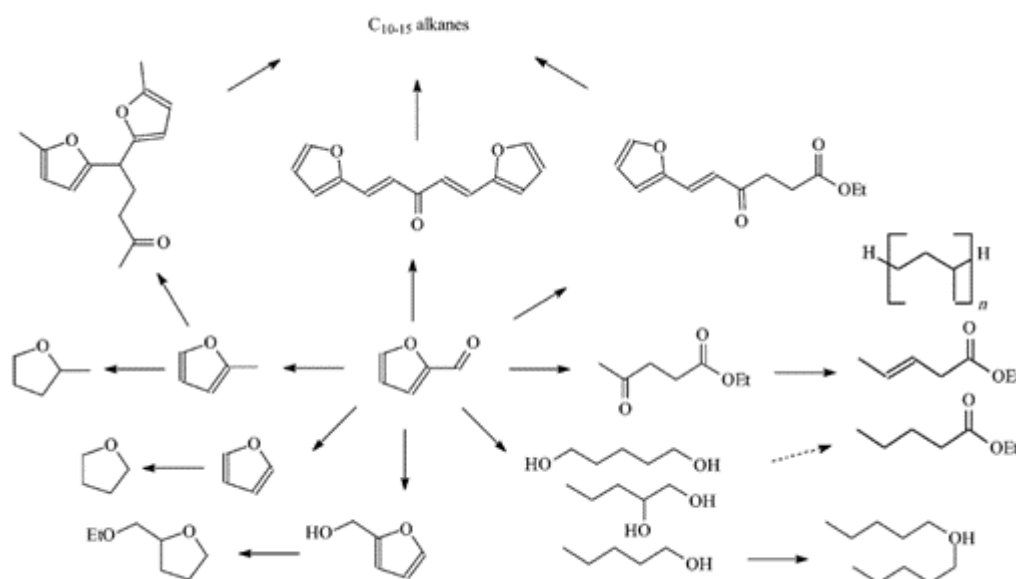
I composti furanici sono, nel contesto delle biomasse, la più promettente famiglia di composti di fonte rinnovabile. I principali componenti di questa famiglia sono due (Schema 1 (a)Furfurale (FU) e (b)5-idrossimetilfurfurale (HMF).): **furfurale (FU)** e **5-idrossimetilfurfurale (HMF)** ottenuti per disidratazione acido catalizzata di zuccheri C₅ e C₆ rispettivamente, ottenuti a loro volta per idrolisi di emicellulosa e cellulosa.

1.3.1. 5-idrossimetilfurfurale

L'HMF si sintetizza a partire da zuccheri a sei atomi di carbonio e in particolare dalla componente cellulosa della lignocellulosa. L'importante ruolo rivestito in questo contesto e le possibili applicazioni sintetiche sono strettamente legate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Tali caratteristiche rendono questa molecola un ottimo materiale di partenza per la produzione di macrocicli, polimeri termoresistenti e precursori per l'industria farmaceutica²⁸. Tuttavia sia la produzione che l'applicazione di processi che utilizzano l'HMF come materia prima non hanno ancora avuto rilevanza industriale a causa delle difficoltà riscontrate nelle operazioni di isolamento e purificazione del composto furanico.

1.3.2. Furfurale

Il 2-furfuraldeide o 2-furancarbaldeide o più comunemente conosciuto come furfurale, grazie alla sua produzione di quasi 450 000 tonnellate annue, di cui circa il 50% in Cina²⁹, è il capostipite della famiglia dei furani. Il nome deriva dal latino *furfur* che significa crusca in quanto si ottiene principalmente da zuccheri quali xilosio e arabinosio (a cinque atomi di carbonio) presenti in pannocchie di mais, crusca, avena, canna da zucchero, ecc. Nello specifico viene ottenuto mediante un processo di idrolisi acido catalizzato della catena polisaccaridica, presente nella componente emicellulosica della lignocellulosa.

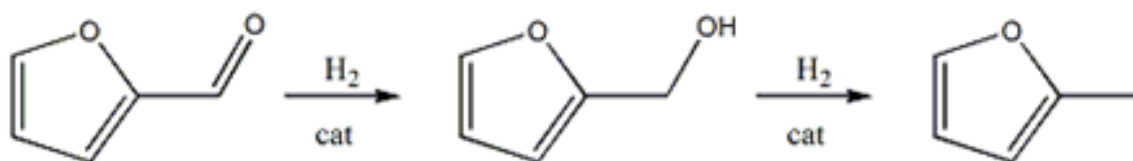


Schema 2 Upgrade della furfurale

Questa importante aldeide eteroaromatica, il cui odore aromatico ricorda la mandorla, viene anche molto utilizzata per le eccezionali *proprietà fisiche*. È sfruttata come solvente selettivo: per rimuovere gli aromatici da oli lubrificanti migliorando il rapporto della viscosità in funzione della temperatura, per rimuovere aromatici da combustibili diesel migliorando le proprietà di accensione e per formare polimeri reticolati. Inoltre, è stato utilizzato anche come fungicida efficace e come inibitore per la crescita di fuliggine nel grano^{30,31}. L'elevato interesse per questa molecola piattaforma è legato alla sue *proprietà chimiche* in quanto presenta differenti funzionalità chimiche quali il gruppo aldeidico e le insaturazioni coniugate dell'anello furanico che possono essere sfruttate, tramite processi di upgrade, per ottenere molecole ad elevato valore aggiunto³² (Schema 2 Upgrade della furfurale). Il gruppo aldeidico può subire reazioni tipiche come acetalizzazione, acilazione, condensazione aldolica e di Knoevenagel, la riduzione di alcoli, amminazione riduttiva di ammine, decarbonilazione-, l'ossidazione di acidi carbossilici, e le reazioni di Grignard. L'anello furanico può subire processi di alchilazione, idrogenazione, ossidazione, alogenazione, apertura dell'anello per ottenere prodotti lineari. Per effetto però elettron-attrattore e sterico del gruppo carbonile, l'anello furanico è meno accessibile e meno reattivo se comparato con quello dei derivati aromatici benzenici. Per queste motivazioni le reazioni più importanti studiate su questa molecola riguardano le trasformazioni del gruppo aldeidico³³.

1.4. Alcol furfurilico (FAL) e 2-metilfurano (MFU) da furfurale (FU)

La conversione del furfurale in alcol furfurilico e metilfurano (Schema 3 Idrogenazione selettiva del FU a FAL e MFU.), tramite idrogenazione selettiva del gruppo aldeidico, è la fonte industriale più recente e più strategica per la produzione di un'ampia gamma di bioprodotto e biocarburanti da fonti rinnovabili³⁴.



Schema 3 Idrogenazione selettiva del FU a FAL e MFU.

L'**alcol furfurilico** è infatti un importante prodotto chimico molto conosciuto nell'industria, soprattutto polimerica, grazie all'elevata resistenza all'attacco di solventi e agenti corrosivi, in processi chimici in cui si usano solventi aromatici clorurati o organici ossigenati. In particolare trova maggiore impiego nella la produzione di resine termostatiche resistenti ad acidi, basi e vari solventi, di resine liquide per il potenziamento delle ceramiche e nella sintesi di fibre sintetiche, di gomme, resine e di prodotti chimici agricoli. Inoltre, oltre ad essere molto utilizzato come solvente, è conosciuto come intermedio chimico nella sintesi di lisina, vitamina C, lubrificanti, agenti disperdenti e plasticizzanti^{25, 35}.

Il **2-metilfurano** ha attirato l'attenzione dei ricercatori nell'ambito dei biofuels grazie al suo alto rendimento come combustione nei motori. Il MFU infatti ha un numero di ottano superiore di quello della benzina (103 vs 96,8 RON), con densità di energia comparabili (28,5 MJ/L vs 31,9 MJ/L), il che significa che a parità di volume di combustibile il MFU contiene il 34% di energia in più rispetto all'etanolo leader nel mercato dei biocarburanti³⁶. Inoltre è un intermedio chimico molto versatile usato per la produzione di pesticidi, profumi e come farmaco contro la malaria¹⁸.

Sia il FAL che il MFU vengono ottenuti dalla idrogenazione selettiva del furfurale, in particolare sono il prodotto di due reazioni consecutive: nella prima il gruppo carbonilico del FU viene ridotto a gruppo alcolico del FAL, nella seconda, l'idrogenolisi del gruppo alcolico con conseguente perdita di acqua permette di ottenere il MFU⁴⁴.

Come ben noto le reazioni di idrogenazione necessitano di catalizzatori a base di metalli nobili che, oltre ad essere costosi, spesso sono molto tossici rendendo quindi onerosi processi basati su principi di economicità e del rispetto per l'ambiente.

Produzione Alcol Furfurilico

L'alcol furfurilico viene prodotto principalmente per idrogenazione selettiva in fase gas o in fase liquida della furfurale*. Metalli come Cu, Cr, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, e Pt sono normalmente utilizzati come fase attiva. Tra questi, i catalizzatori a base di cromo, in particolare quelli rame-cromo (Cu-Cr), sono stati quelli di maggior successo commerciale nell'ultima decade³⁷. Sebbene la selettività in FAL in fase gassosa è del 35-98% questo catalizzatore mostra solo moderata attività nella conversione della FU. Ma il più grande

* Si stima infatti che circa il 62% della produzione mondiale di furfurale è dedicata alla produzione dell'alcol furfurilico³³.

inconveniente di questo catalizzatore è proprio legato alla sua tossicità. Al fine di superare il problema relativo alla tossicità intrinseca dei catalizzatori a base di cromo, sono stati sviluppati negli anni diversi sistemi catalitici che consentono di operare la riduzione della furfurale in condizioni di temperatura e pressione più blande utilizzando idrogeno come agente riducente e catalizzatori che permettano uno smaltimento più eco-friendly.

I catalizzatori a base di rame con elevata area superficiale sono quelli più studiati per elevata attività e selettività nell'idrogenazione del FU a FAL, generando basse rese di 2-metilfurano come sottoprodotto. Tra gli studi più importanti, trascurando quelli incentrati su catalizzatori Cu-Cr, ci sono Cu/SiO₂, Cu/SiO₂-TiO₂, Cu/C, Cu/MgO^{37,38}.

Anche i catalizzatori a base di Pt sono molto studiati per questa reazione, in quanto il Pt è noto per la sua capacità di ridurre la furfurale. Al fine però di migliorare la selettività nella idrogenazione del doppio legame C-O piuttosto che il doppio legame C-C dell'anello sono stati proposti diversi accorgimenti nella preparazione di tali catalizzatori, come ad esempio il drogaggio con un metallo di transizione elettropositivo (Sn, Fe, Ga)³⁹ o la deposizione del metallo su superfici parzialmente riducibili (TiO₂, ZrO₂)⁴⁰.

Un'alternativa più economica e meno tossica è rappresentata dai catalizzatori a base di Nichel (metallo appartenente allo stesso gruppo del Platino) in quanto presentano un'attività catalitica simile a quella del Pt. Leghe amorfe a base di Nichel, come il Ni-B o Ni-Raney, sono riportate in letteratura nella reazione di idrogenazione del FU. Tuttavia questi sistemi presentano problemi connessi alla bassa attività e specialmente bassa selettività. Per porre rimedio a tali problematiche sono stati svolti successivi studi aggiungendo un metallo di transizione (Ce⁴¹, Fe⁴², Sn⁴³) per formare un catalizzatore bimetallico oppure aggiungendo ossidi di metallo (Al₂O₃, AlOH, carboni attivi (AC), SiO₂, and TiO₂) per avere migliore attività, selettività e anche stabilità durante l'idrogenazione.

Produzione 2-Metilfurano

È dimostrato che la produzione di 2-metilfurano da furfurale procede attraverso l'alcol furfurilico come intermedio⁴⁴. La maggioranza dei processi riportati in letteratura per il processo di idrogenazione- idrogenolisi della FU per ottenere MFU viene eseguita in fase liquida con catalizzatori eterogenei, soprattutto metalli nobili supportati o catalizzatori bimetallici. Il metallo maggiormente impiegato infatti è il Platino, come dimostrano gli

studi di Hronec et al.⁴⁵ che utilizzano Pt/C, in cui utilizzando diversi solventi a 175°C e 80 bar di H₂ ottengono conversione totale di FU e rese dal 4% (usando H₂O) al 40% (usando butanolo).

I catalizzatori a base di rame (Cu-Zn-Al, Cu-Mn-Si) sono molto impiegati per processi in fase gas permettendo di ottenere selettività del 95% nel prodotto di interesse e operanti ad alta temperatura e bassa pressione, per esempio 200-300°C e 1 atm⁴⁶. È noto però che questi catalizzatori subiscono una rapida disattivazione, principalmente a causa della formazione di composti pesanti sulla superficie derivanti dalla polimerizzazione del FAL, composti che possono essere rimossi facilmente per combustione a 400°C. Nello studio di H.-Y. Zheng et al.⁴⁷ sono stati studiati due catalizzatori (Cu/Zn/Al/Ca/Na e Cu/Cr/Ni/Zn/Fe) entrambi attivi nella idrogenazione del FU a MFU, esponendo una conversione quasi totale nell'intervallo tra 200-300°C. Il primo dei due ha mostrato una resa migliore in 2-metilfurano con un valore massimo (87,0 %) a 250°C.

- ¹⁰ *Ruolo e priorità della chimica da biomasse in Italia*; Spring;
- ¹¹ U. Addepally, C. Thulluri, *Fuel*, **2015**, 159, 935–942
- ¹² Lorenzo Grazia, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **2013-2014**, “*Riduzione selettiva della 2-furaldeide ad alcol furfurilico e metil-furano con catalizzatori a base di Mg/M/O e metanolo come fonte di idrogeno*”
- ¹³ *Importazioni di petrolio greggio per paese di provenienza*, quickstat <http://www.unione petrolifera.it/> del mese di giugno 2016
- ¹⁴ “*L’innovazione per una crescita sostenibile: una bioeconomia per l’Europa*” comunicazione della Commissione Europea del 13.03.2012 – COM(2012) 60 final.
- ¹⁵ Repice R, Adler R, Berry J, Michaels J, Schmitt R, King RF, et al. *Annual energy review*. Washington (D.C.): United States Energy Information Administration; **2010**
- ¹⁶ *The Roadmap for Biomass technologies in the U.S.* Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of energy, Accession No. ADA 436527, **2002**
- ¹⁷ L. D’Avino, B. Croce, E. Schembari, L. Lazzeri, *La sostenibilità dei bioprodotto*, Chimica Verde bionet, **2012**
- ¹⁸ A. Bohre, S. Dutta, B. Saha, and M. M. Abu-Omar, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 1263–1277
- ¹⁹ Roger A. Sheldon, *Green Chem.*, **2014**, 16,950–963
- ²⁰ J. Climent, A. Corma and S. Iborra; *Green Chem.*; **2011**, 13, 520
- ²¹ J. C. Serrano-Ruiz, R. L. and A. Sepulveda-Escribano; *Chem. Soc. Rev.*; **2011**, 40, 5266
- ²² P. Gallezot, “*Catalysis of renewables: from feedstock to energy production*”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. Van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53
- ²³ F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.*, 2010, **51**, 1412–1421
- ²⁴ J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2006
- ²⁵ Danilo Bonincontro, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica, **2014-2015**, “*Produzione di 2-metilfurano da furfurale in fase gas con metanolo come reagente di H-transfer*”
- ²⁶ Lange JP. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2007**; 1; 39–48
- ²⁷ Stocker M. *Angew Chem Int Ed* **2008**; 47; 200–11.
- ²⁸ J. Lewkowski, *Arkivoc*, 2005, **2001**, 17–54
- ²⁹ H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, P. A. Jacobs; *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**
- ³⁰ Zeitsch KJ. *The chemistry and technology of furfural and its many by- products*. Amsterdam: Elsevier; **2000**
- ³¹ Mckillip WJ, Collin G, Hoke H, Zeitsch KJ. *Furan and derivatives. In ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; **2001**
- ³² A. J. J. E. Eerhart, M. K. Patel and A. P. C. Faaij, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **2015**, 9, 307–325
- ³³ K. Yan et al.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, 38, 663–676
- ³⁴ D. Vargas-Hernández et al.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **2014**, 383–384, 106–113
- ³⁵ J. Kijeński et al.; *Applied Catalysis A: General*; **2002**, 233, 171–182
- ³⁶ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418–4427

- ³⁷ F. Li, B. Cao, R. Ma, J. Liang, H. Song and Hua Song; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*; **2016**, 94, 1368-1374
- ³⁸ B.M. Nagaraja et al., *Catalysis Communications*, **2003**, 4, 287–293
- ³⁹ T. B. L. W. Marinelli, V. Ponc, C. G. Raab and J. A. Lercher, in *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**, vol. 78, pp. 195–202
- ⁴⁰ P. Gallezot and D. Richard, *Catal. Rev.*, **1998**, 40, 81–126.
- ⁴¹ Li H, Zhang S, Luo H., *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 2741–2746
- ⁴² Li H, Luo H, Zhuang L, Dai W, Qiao M., *Journ. Mol. Catal.*, **2003**, 203, 267–275
- ⁴³ R. Khairi S, Hara T, Ichikuni N, Shimazu S., *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2139–2145
- ⁴⁴ Lange JP, van der Heide E, van Buijtenen J, Price R., *ChemSusChem* **2012**, 5, 150–166
- ⁴⁵ M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catalysis Communications*, **2012**, 24, 100–104
- ⁴⁶ J. G. M. Bremner, R. K. F. Keays; *J. Chem. Soc.*; **1947**, 1068
- ⁴⁷ H.-Y. Zheng et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 246, 18–23

CAPITOLO 2

Reazione di Hydrogen-Transfer

2.1. Introduzione

Come unica fonte abbondante di carbonio rinnovabile le biomasse lignocellulosiche, sfruttabili per la produzione di combustibili e prodotti chimici, hanno il potenziale di ridurre sostanzialmente l'impronta di carbonio di origine antropica, se attuate su scala globale⁴⁸. In contrasto con le materie prime di origine fossile, caratterizzate da un elevato rapporto H/C, stabilità chimica e basso/medio peso molecolare, le materie prime rinnovabili contengono carboidrati altamente funzionalizzati con un'abbondanza di ossigeno⁴⁹. Dal momento che le molecole derivanti da biomassa sono generalmente composti altamente ossidati, una trasformazione essenziale di questi composti a combustibili alternativi e prodotti chimici richiede un processo di idro-deossigenazione (HDO) volto alla diminuzione del contenuto di ossigeno. Per i processi riduttivi l'idrogenazione catalitica è ancora la tecnica principalmente utilizzata. Tuttavia la riduzione di gruppi carbonilici utilizzando alcoli come fonti di idrogeno, cioè la reazione **Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)**, offre un approccio alternativo. Infatti i processi che prevedono l'utilizzo di idrogeno molecolare (gas facilmente infiammabile ad alta diffusività) sono spesso effettuati in condizioni di elevata pressione e con catalizzatori a base di metalli preziosi, con conseguente aumento dei costi e della complessità di gestione degli impianti.

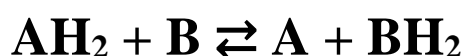
2.2. Reazione di MPV

La reazione MPV è un processo ben noto, il cui meccanismo comporta un trasferimento di idrogeno da un alcol a un carbonio carbonilico. La reazione è chemo-selettiva. Infatti, nelle condizioni di riduzione di MPV, aldeidi insature e chetoni non sono ridotti ad alcol saturi⁵⁰. La reazione MPV viene solitamente effettuata mediante catalisi omogenea utilizzando acidi di Lewis come alcossidi di Al, B o Zr. Tuttavia, con questi materiali, la reazione richiede un eccesso di alcossido di almeno 100-200 volte e quindi la necessità

di neutralizzarlo a fine reazione con una forte acido⁵¹. Al contrario, l'impiego di catalizzatori eterogenei è stato ampiamente esplorato. I catalizzatori solidi possono essere generalmente classificati in due tipi. Uno è il caso in cui cationi metallici come Al^{3+} , Zr^{4+} e Sn^{4+} , sono incorporati, come siti acidi di Lewis all'interno di zeoliti o supportati su ossidi. La seconda possibilità è l'utilizzo di ossidi basici, quali MgO o ossidi anfoteri come catalizzatori. La reazione di H-transfer sta riscuotendo particolare attenzione nelle reazioni di idrogenazione di molecole bio-based⁵².

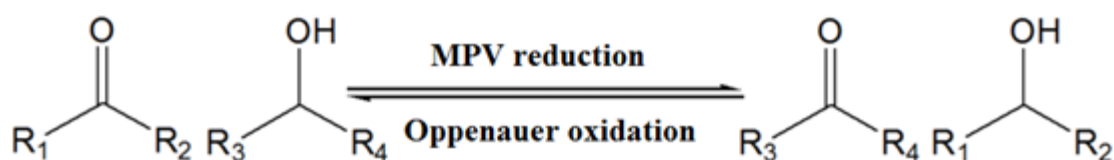
2.2.1 Reazione MPV utilizzando catalizzatori omogenei

La reazione Meerwein-Ponndorf-Verley è una riduzione catalitica del carbonile in presenza di un alcol come donatore di idrogeno. Molti degli elementi appartenenti alla seconda serie di transizione della tavola periodica, come i sali e complessi di Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Fe, Ni e Co sono stati utilizzati come catalizzatori di H-transfer. Il principio generale consiste nel trasferire idrogeno da AH_2 donatore e tipicamente un alcol, ad un accettore B tipicamente un chetone o di un'aldeide, che viene ridotto (*Schema 4*).



Schema 4 Meccanismo semplificato di H-transfer.

Nel 1920, Meerwein, Ponndorf e Verley scoprirono indipendentemente che i composti carbonilici venivano ridotti in presenza di 2-propanolo⁵³. Successivamente, Oppenauer scoprì che alcoli secondari venivano ossidati in presenza di acetone⁵⁴ (*Schema 5*).



Schema 5 Riduzione di Meerwein-Ponndorf-Verley e ossidazione di Oppenauer.

L'efficienza della riduzione è determinata in parte da considerazioni termodinamiche. Infatti, alcoli secondari sono riducenti più forti di quelli primari e le aldeidi sono più

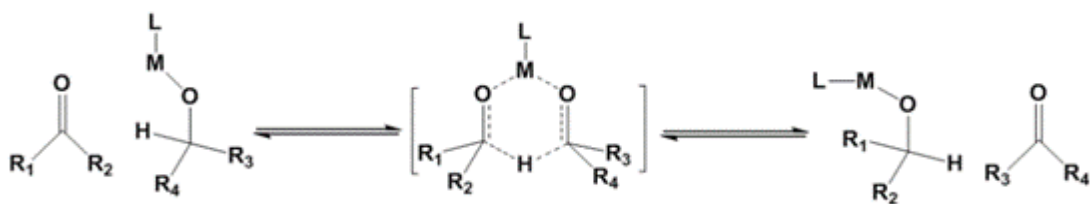
facilmente ridotte dei chetoni. Di conseguenza, l'isopropanolo è il donatore di idrogeno più comunemente usato. La reazione è un equilibrio e di solito è spinto a destra utilizzando un forte eccesso di agente riducente; questa è la ragione per cui nei processi in fase liquida gli alcoli vengono utilizzati sia come donatore di idrogeno che come solvente. I vantaggi più grandi per questa reazione sono la semplicità operativa e il rispetto per l'ambiente, infatti nessun rifiuto pericoloso viene prodotto dalla reazione. Quando viene utilizzato 2-propanolo come donatore di idrogeno, l'unico sottoprodotto che si forma è acetone, che viene facilmente rimosso per distillazione. Sia il 2-propanolo che l'acido formico sono spesso usati come donatori di idrogeno in quanto non sono tossici e sono poco costosi. Tuttavia lo svantaggio più grande risiede nel fatto che ogni fase del ciclo è reversibile e la selettività è guidata dalle proprietà termodinamiche dei prodotti e degli intermedi. È stato però studiato che se si utilizza formiato come donatore di idrogeno la reazione diventa irreversibile in quanto c'è perdita di CO₂.

Meccanismo di H-Transfer per catalizzatori omogenei

Il meccanismo di hydrogen-transfer è stato studiato in dettaglio⁵⁵: due principali meccanismi di reazione sono stati proposti a seconda del tipo di metallo utilizzato, ossia il **trasferimento di idrogeno in modo concertato** e il **trasferimento di idrogeno con formazione di un idruro**. In generale, il meccanismo concertato viene proposto per elementi del 1° e 2° gruppo mentre la formazione dell'idruro è considerata la via principale per i metalli di transizione.

1) **Trasferimento concertato**

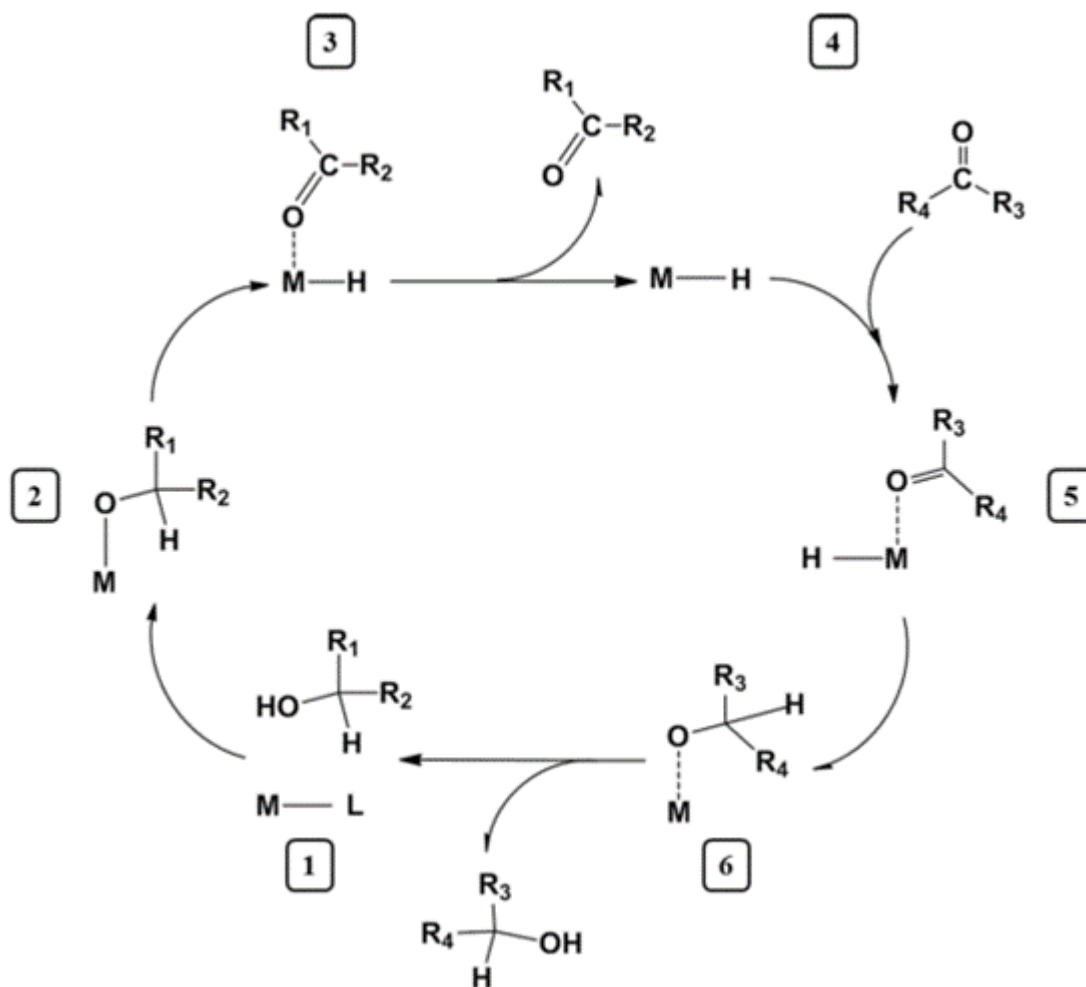
Nel meccanismo concertato di hydrogen-transfer (*Schema 6*), l'idrogeno viene trasferito direttamente dal donatore all'accettore senza alcun coinvolgimento di idruri metallici. Il meccanismo si pensa proceda attraverso la formazione di un ciclo a sei membri dello stato di transizione⁵⁶. Questo meccanismo è stato originariamente proposto per la riduzione Meerwein-Ponndorf-Verley, dove veniva utilizzato come catalizzatore Al (O*i*-Pr)₃.



Schema 6 Meccanismo concertato di hydrogen transfer attraverso la formazione di un ciclo a sei membri.

2) Formazione dell'idruro

Il percorso procede in modo graduale attraverso una formazione di idruri metallici. Tipicamente, il catalizzatore metallico rimuove un idrogeno dal donatore attraverso l'eliminazione di un β -idruro (*Schema 7*). L'idrogeno viene poi trasferito dal metallo al accettore, ad esempio un chetone. I catalizzatori che di solito operano con questo tipo di meccanismo sono composti da metalli di transizione.



Schema 7 Trasferimento di idrogeno via idruro metallico.

Uno dei principali vantaggi nell'uso di reazione MPV per la riduzione dei composti carbonilici, è la sua alta selettività per il doppio legame C=O. È noto che i composti carbonilici α - β insaturi possono essere selettivamente ridotti tramite reazione MPV lasciando intatto il doppio legame C=C.

2.2.2. Reazione MPV utilizzando catalizzatori eterogenei

L'elevata quantità di reagenti e la presenza di reazioni indesiderate sono i principali inconvenienti della riduzione MPV utilizzando catalizzatori omogenei. Per superare questi problemi, la reazione è stata studiata su diversi catalizzatori eterogenei, contenenti ossidi metallici, zirconio, idrotalciti, zeoliti e persino alcossidi metallici immobilizzati su materiali mesoporosi. È stato dimostrato che la reazione di riduzione mediante H-transfer per mezzo di donatori di idrogeno su catalizzatori eterogenei ha molti vantaggi interessanti, rispetto alla procedura di riduzione classica, che richiede l'idrogeno molecolare. Pertanto, nel corso degli ultimi due decenni, un numero crescente di studi su catalizzatori eterogenei per la reazione MPV sono stati pubblicati⁵⁷. La maggior parte dei catalizzatori solidi riportati in letteratura sono basati su ossidi alcalini e alcalino-terrosi, che a volte vengono studiati inserendo atomi di metallo all'interno della struttura cristallina, conferendo al catalizzatore proprietà acide di Lewis. I catalizzatori solidi che sono stati studiati per questo tipo di reazione possono essere suddivisi in tre gruppi principali: basi di Lewis, acidi di Lewis e metalli supportati. In *Tabella 2-1* sono riportati i catalizzatori utilizzati più di frequente

Acidi di Lewis	Zr containing catalyst
	Metal doped zeolites (with Ti, Sn, Zr)
	Alumina
	Metal-doped mesoporous silica
Basi di Lewis	Mg based mixed oxide
	CuO
	MnO _x
Metalli Supportati	Pt, Au, Pd, Ir,
	Co, Cu, Ni
	Ru, RuO _x

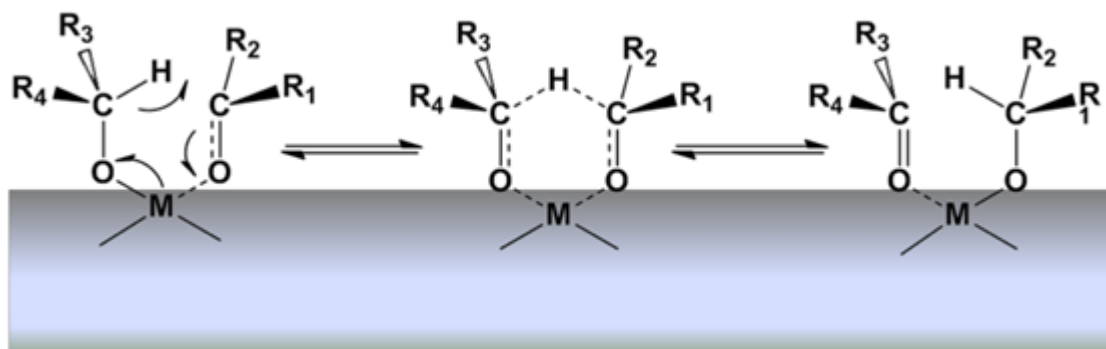
Tabella 2-1 Lista dei catalizzatori eterogenei più utilizzati nella reazione di H-Transfer.

Tra i catalizzatori tipo acidi di Lewis la zeolite beta si è visto essere il catalizzatore maggiormente stereoselettivo nella riduzione MPV soprattutto quando qualche elemento metallico come Ti, Sn e Zr viene introdotto nella struttura. Ad esempio, le zeoliti come H-beta^{58,59,60} e allumina⁶¹ sono stati utilizzati nella reazione H-transfer usando isopropanolo, etanolo, o ciclopentanolo come donatore di idrogeno. Corma et al.⁶² hanno sviluppato un sistema catalitico tipo acido di Lewis (zeolite Sn-beta) totalmente resistente all'acqua. Per quanto riguarda i sistemi a base di Zr, i risultati più rilevanti sono stati ottenuti con ZrO₂ e zirconio idrato, sia drogato che innestato su supporti^{63,64}. Nel campo dei catalizzatori tipo basi di Lewis, l'ossido di magnesio è sicuramente quello maggiormente studiato nelle reazioni di H-transfer. Tra i più utilizzati ci sono MgO puro oppure drogato con un metallo di transizione per formare ossidi misti, che sono stati utilizzati per la riduzione di diversi substrati quali cicloesanone, acetofenone, esanone, acetone, benzaldeide e, in generale come già visto, per le varie aldeidi e chetoni alifatici. Nella maggior parte dei casi, isopropanolo è stato usato come reagente H-transfer, con poche eccezioni in cui si usa etanolo⁶⁵ o altri alcol C₄⁶⁶. La maggior parte di questi

processi sono stati effettuati in fase liquida. Studi in fase gas utilizzando MgO e Mg/Al idrotalciti sono stati riportati da Cosimo et al.⁶⁷ Gliński⁶⁸ e Jyothi et al.⁶⁹ che hanno studiato la riduzione di chetoni alchilici arilici e ciclici. Altri catalizzatori basici quali CuO⁷⁰, MnO₂⁷¹ hanno dimostrato invece avere elevata efficienza nella riduzione di aldeidi in presenza di cicloesano, 1,4-butandiolo o etanolo come donatore di idrogeno. Di principale importanza è anche lo studio di Grazia et al.⁷² in cui i catalizzatori ossido MgO e ossido misto Mg/Fe/O sono stati studiati nella reazione di riduzione della 2-furfuraldeide ad alcol furfurilico e 2-metilfurano utilizzando metanolo come donatore di idrogeno che ha il vantaggio di rendere irreversibile la reazione di H-transfer liberando CO₂ e di produrre solamente sottoprodotti gassosi (CO₂, CH₄, CO). Tra i sistemi catalitici eterogenei i catalizzatori a base di metalli nobili supportati in particolare a base di Pt^{73,74}, Au^{75,76}, Pd⁷⁷ e Ir⁷⁸ sono risultati essere efficaci e riutilizzabili nella reazione MPV. Au supportato su diversi supporti (TiO₂, Fe₂O₃) e Pd/C sono stati utilizzati come catalizzatore per l'idrogenazione di acetofenone e molti altri composti carbonilici, utilizzando 2-propanolo come donatore di idrogeno. Pt-TiO₂ è stato testato nella riduzione di acetofenone in presenza di KOH, raggiungendo alti valori di resa del prodotto in tempi di reazione molto brevi⁷³.

Meccanismo di H-Transfer per catalizzatori eterogenei

Un meccanismo di reazione simile ai catalizzatori omogenei (alcossidi) è stato proposto per catalizzatori eterogenei. Nel percorso di trasferimento di idrogeno sia l'alcool (donatore) che il composto carbonilico (accettore) coordinano lo stesso centro metallico. Quindi si forma un anello a sei membri con successivo trasferimento concertato e formazione di nuovi prodotti (*Schema 8*).



Schema 8 Formazione del ciclo a 6 membri nella reazione di H-transfer.

Questo meccanismo è stato accettato per la maggior parte dei catalizzatori eterogenei, soprattutto per coloro che sono caratterizzati da siti acidi di Lewis come Al^{3+} , ZR^{4+} , Sn^{4+} .

2.3. Prospettive

La vasta gamma di catalizzatori e reagenti fino ad oggi studiati per la reazione di Hydrogen-Transfer hanno dimostrato l'importanza di questo processo come un approccio efficace per l'upgrade di materie prime derivanti da biomasse. L'impiego di donatori di idrogeno organici introduce percorsi alternativi a quelli tradizionali basati sull'impiego di idrogeno molecolare. Come infatti si è visto nei capitoli precedenti, l'utilizzo di questa nuova tipologia di reazione di idrogenazione mostra notevoli vantaggi rispetto a quelle tradizionali tra cui^{68,79}:

- ✓ economicità ed elevata disponibilità delle molecole H-donatrici
- ✓ processi intrinsecamente più sicuri
- ✓ idrogenazione selettiva della funzionalità carbonilica
- ✓ catalizzatori più economici

Inoltre, la prospettiva di utilizzare donatori di idrogeno organici rinnovabili potrebbe ridurre ulteriormente l'impronta di carbonio di origine fossile eliminando la dipendenza da idrogeno derivante da gas naturale. Per fare in modo che i processi di H-transfer abbiano un impatto reale nella conversione delle biomassa, è fondamentale che i processi diventino competitivi o al meglio complementari ai tradizionali processi basati sull'utilizzo di idrogeno ad alta pressione, che comunque resterà dominante nel futuro prossimo.

- ⁴⁸ M. J. Gilkey and B. Xu, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 1420–1436
- ⁴⁹ M. Dusselier, M. Mascal, B. Sels K.M. Nicholas (Ed.), *Sp. Intern. Publ.*, **2014**, 85-125
- ⁵⁰ C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis*, **1994**, 10, 1007-1017
- ⁵¹ Y. Ono, H. Hattori, *Solid Base Catalysis, Sp. Intern. Publ.*, **2011**, 11-68
- ⁵² F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile and A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, April **2016**, 758 pp., ISBN: 978-3-527-33897-9
- ⁵³ T. Laue, A. Plagens, Namen- and S. Reaktionen, *Vieweg Teubner Verlag*, **1994**,. 221-223
- ⁵⁴ W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138-143
- ⁵⁵ R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org.Chem.* **2001**, 66, 7931-7944
- ⁵⁶ R. Cohen, C.R. Graves, S.T. Nguyen, J.M.L. Martin, M.A. Ratner, *J. Am. Chem.Soc.*, **2004**, 126 (45), 14796-14803
- ⁵⁷ M. Geeta Pamar, P. Govender, K. Muthusamy, R. W. M. Krause and H.M. Nanjundaswamy Orient., *J. Chem.*, **2013**, 29 (3), 969-974
- ⁵⁸ A. Ramanathan, M.C. Castro Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 961-972
- ⁵⁹ D. Klomp, T. Maschmeyer, U. Hanefeld, J.A. Peters, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2088-2093
- ⁶⁰ O. Bortnovsky, Z. Sobalík, B. Wichterlová, Z. Bastl, *J. Catal.*, **2002**, 210, 171-182
- ⁶¹ S. Carre, N.S. Gnep, R. Revel, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: General*, **2008**, 348, 71-78
- ⁶² A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.*, **2003**, 215, 294-304
- ⁶³ F.J. Urbano, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.*, **2009**, 268, 79-88
- ⁶⁴ Y. Zhu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.*, **2003**, 218, 396-404
- ⁶⁵ M.A. Armedia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 385-389
- ⁶⁶ J.K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Appl. Catal. B*, **2012**, 128, 31-38
- ⁶⁷ J.J. Ramos, V.K. Díez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today*, **2011**, 172, 41-47
- ⁶⁸ M. Gliński, *Appl. Catal. A.*, **2008**, 349, 133-139
- ⁶⁹ T.M. Jyothi, T. Raja, B.S. Rao, *J. Mol. Catal. A.*, **2001**, 168, 187-191
- ⁷⁰ K.H.P. Reddy, N. Anand, V. Venkateswarlu, K.S.R. Rao, D.R. Burri, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2012**, 355, 180-185
- ⁷¹ N. Stamatis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, *Appl. Catal. A.*, **2007**, 325, 322-327
- ⁷² L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418–4427
- ⁷³ F. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez-Reinoso, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *J. Catal.* **2008**, 260, 113-118.
- ⁷⁴ F. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez-Reinoso, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *ChemCatChem* **2009**, 1, 75-77
- ⁷⁵ F.-Z. Su, L. He, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Commun.* **2008**, 3531-3533
- ⁷⁶ L. He, J. Ni, L.-C. Wang, F.-J. Yu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11833-11836

⁷⁷ J.-Q. Yu, H.-C. Wu, C. Ramarao, J.B. Spencer, S.V. Ley, *Chem. Commun.* **2003**, 678-679

⁷⁸ C. Hammond, M.T. Schümperli, S. Conrad, I. Hermans, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2983-2990

⁷⁹ Heidari, H.; Abedini, M.; Nemati, A.; Amini, M. M. *Catal. Lett.* **2009**, 130, 266-270

CAPITOLO 3

Catalizzatori basici

3.1. Introduzione

Alla fine degli anni Novanta del 20° secolo, i processi dell'industria petrolifera, petrolchimica e chimica si avvalevano di oltre 100 catalizzatori solidi di natura acida, di una decina di catalizzatori solidi di natura basica e di una quindicina di catalizzatori solidi bifunzionali acido-basici⁸⁰. Anche se la catalisi con solidi acidi, come manifesta questo dato appena riportato, ha ricevuto negli anni molta attenzione grazie alla sua importanza nei processi di raffinazione del petrolio, relativamente pochi studi si sono concentrati sulla catalisi basica. In particolare la catalisi acida eterogenea ha ricevuto molta attenzione in quanto utilizzata nel processo di cracking-catalitico che è il più importante tra i processi chimici industriali. Studi approfonditi del processo di cracking-catalitico intrapresi negli anni '50 hanno rivelato che il meccanismo catalitico sfrutta l'acidità del catalizzatore il quale provoca scissioni eterolitiche dei legami chimici producendo carbocationi. Per questo la generazione di siti acidi sui solidi è stato ampiamente studiato. Come risultato di un gran numero di studi, silice-allumina amorfa è stata indicata come catalizzatore ottimale di cracking, e successivamente in forma cristallina alluminosilicato (zeolite). Tuttavia catalizzatori di carattere basico svolgono un ruolo determinante in una serie di reazioni essenziali per la chimica fine⁸¹. Inoltre la catalisi basica sta avendo un ruolo fondamentale per quanto riguarda la nascente green chemistry basata principalmente sulla produzione di biofuels e bioproducts da materie prime rinnovabili. Gli studi su catalizzatori solidi basici sono stati avviati da Pines et al⁸².a metà degli anni '50, in cui venne dimostrato che il sodio metallico depositato su allumina agiva come un catalizzatore efficace per l'isomerizzazione del doppio legame di alcheni. Più tardi, nel 1970, il libro “*Solid Acids and Bases*”⁸³, contenente i lavori più importanti degli anni 1950-1960 sancisce l'importanza e la popolarità della catalisi basica eterogenea⁸⁴. In anni recenti, molti catalizzatori di tipo sia ossidi che non-ossidi sono stati riconosciuti come catalizzatori basici. I più importanti catalizzatori solidi basici (o solidi eterogenei) sono elencati in *Tabella 3-1*. Questa tipologia di catalizzatori in generale agiscono nei confronti dei reagenti o mediante estrazione di un protone (base di Brønsted) o mediante donazione

di una coppia di elettroni ai reagenti (base di Lewis) per formare intermedi anionici. Tranne che per i catalizzatori ‘non-ossido’, si ritiene che i siti basici siano localizzati sugli atomi superficiali di ossigeno in quanto sarebbero in grado di interagire con un protone.

Types of heterogeneous basic catalysts
Single component metal oxides
Alkaline earth oxides
Alkali metal oxides
Rare earth oxides
ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂
Zeolites
Alkali ion-exchanged zeolites
Alkali ion-added zeolites
Supported alkali metal ions
Alkali metal ions on alumina
Alkali metal ions on silica
Alkali metal on alkaline earth oxide
Alkali metals and alkali metal hydroxides on alumina
Clay minerals
Hydrotalcite
Chrysotile
Sepiolite
Non-oxide
KF supported on alumina
Lanthanide imide and nitride on zeolite

Tabella 3-1 Lista catalizzatori solidi basici di maggiore importanza⁸⁵.

3.2. Catalisi basica in petrolchimica

Nei processi di raffinaria in cui si utilizzano catalizzatori basici, la catalisi procede essenzialmente attraverso la formazione di carboanioni, cioè specie cariche negativamente che si formano con la rimozione di un protone da un alcano o da un altro idrocarburo. Le basi solide sono costituite principalmente da ossidi e ossidi modificati per esempio Al₂O₃-NaOH-Na, Al₂O₃-KOH-K, ZrO₂-KOH, ZrO₂-K₂O, MgO, MgO-Al₂O₃, idrotalciti, silici mesoporose modificate con gruppi amminici, CsNaX, CsNaY e altre zeoliti trattate con alcali⁸⁶.

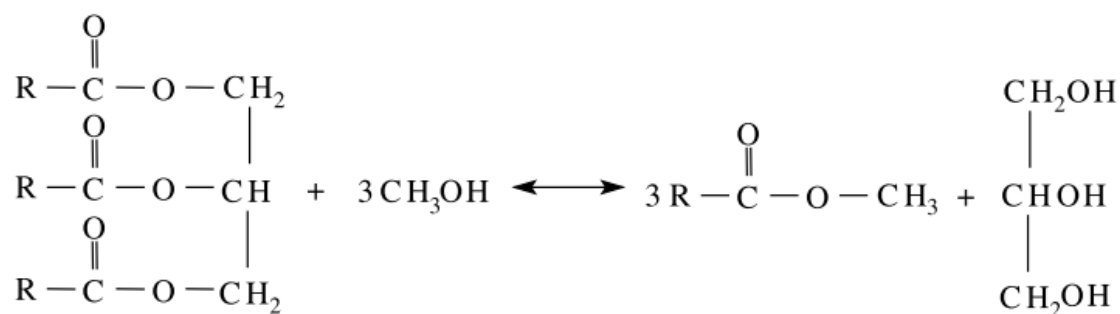
Le zeoliti basiche contengono o siti basici di Lewis, associati agli ioni ossigeno di reticolo, o siti basici di Brønsted, associati ai gruppi ossidrilici, o entrambi. I primi vengono influenzati dalla carica negativa sull'ossigeno, mentre i secondi dipendono dalla natura dei cationi presenti nella zeolite. La forza basica della zeolite cresce con l'aumentare del contenuto di alluminio di reticolo e con il crescere del raggio ionico del catione di scambio ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$). Al contrario di quanto avviene nella metilazione del toluene catalizzata da acido, dove viene attaccato l'anello aromatico e i prodotti sono xileni, le zeoliti basiche alchilano la catena laterale e formano etilbenzene e stirene. L'alchilazione base-catalizzata della catena laterale degli alchilaromatici procede in condizioni blande. Composti eteroaromatici, come per esempio l'anilina, sono alchilati con metanolo con elevata conversione e selettività a dare N-alchilati, quali N-metil- e N,N-dimetilanilina e N,N-dimetilparatoluidina.

Le zeoliti basiche catalizzano anche le condensazioni di Knoevenagel (formazione di un legame C=C fra un carbonile e un gruppo metilene) e le condensazioni aldoliche (che coinvolgono due legami C=O). Le forme sodiche delle zeoliti beta di Al, Ga, Si e Ge catalizzano la condensazione della benzaldeide con cianoacetato di etile, acetoacetato di etile e malonato di etile. La zeolite Na-beta è più basica rispetto alle NaY e NaX. La sostituzione dell'alluminio con gallio e del silicio con germanio aumenta ulteriormente la basicità. La sostituzione dell'alluminio con titanio crea un nuovo tipo di zeolite basica. Philippou e Anderson⁸⁷ hanno dimostrato che i materiali di tipo ETS-10 scambiati con ioni cesio sono molto attivi e selettivi nella condensazione aldolica catalizzata da una base.

3.3. Catalisi basica per la produzione di biofuels e biochemicals

3.3.1. Produzione Biodiesel

Il biodiesel prodotto dalla transesterificazione di oli vegetali e grassi animali è una delle più importanti alternative alle risorse di origine fossile per le sue caratteristiche di rinnovabilità, mancanza di composti aromatici, elevata biodegradabilità, bassi SOx e contenuti particolato^{88,89}. La transesterificazione (reazione tra un estere – trigliceridi – e un alcool per formare un nuovo estere) è uno dei metodi più utilizzati per produrre biodiesel (*Schema 9*).



Schema 9 Transesterificazione di trigliceridi ad opera del metanolo (metanolisi).

Il metodo di produzione tipica per il carburante biodiesel è un processo in cui si utilizza un catalizzatore omogeneo come KOH o NaOH. Sebbene si ottengano alte rese di prodotto in condizione blande (P atm e T=60°C)⁹⁰, vi sono problematiche legate alla separazione del catalizzatore dalla miscela di reazione e alla tossicità delle acque reflue legate alla basicità del catalizzatore che rendono il processo in fase omogenea non competitivo. Per questo diversi sistemi che utilizzano catalizzatori basici eterogenei sono stati studiati. Idrossidi metallici, complessi metallici, ossidi metallici come CaO, MgO, ZrO₂ e catalizzatori supportati sono stati studiati nei processi di transesterificazione di trigliceridi. I catalizzatori solidi non vengono disciolti nella reazione e quindi possono essere facilmente separate dai prodotti. Come risultato, i prodotti non contengono impurità del catalizzatore e il costo della separazione finale potrebbe essere ridotta⁹¹. Tra gli ossidi metallici alcalini, il CaO ha riscosso un importante successo nella produzione di biodiesel via transesterificazione in quanto possiede elevata forza basica e basso impatto ambientale grazie alla sua scarsa solubilità in metanolo; inoltre può essere sintetizzato da fonti a basso costo come calcare e idrossido di calcio. Granados et al.⁹² hanno utilizzato l'ossido di calcio nel processo di metanolisi dell'olio di girasole, dopo aver investigato la disattivazione del catalizzatore ad opera di CO₂ e H₂O quando esposto all'aria, con riformazione della specie carbonata sono stati svolti test catalitici in cui dopo 100 minuti, T=60°C, rapporto molare alcol/olio=13:1 peso del catalizzatore pari al 3% in peso dell'olio utilizzato è stata ottenuta una conversione del 94% e resa dell'80% nel prodotto (metilestere). Inoltre è stato constatato che piccole quantità di acqua possono migliorare l'attività catalitica del CaO in quanto questo è in grado di estrarre un protone dalla molecola di acqua e generare in situ specie OH⁻, estremamente attive nella formazione di anioni metossido, che sono molto più efficienti nell'attacco del trigliceride⁹³. Siano et al.⁹⁴ hanno brevettato l'applicazione di Mg-Al idrotalcite per la

produzione di biodiesel da olio di soia e hanno scoperto che l'attività del catalizzatore viene influenzata dal rapporto Mg/Al e che il valore ottimale del rapporto Mg/Al è 3/8. Il catalizzatore è stato trovato adatto ad oli con elevata quantità di acqua (10.000 ppm). I test catalitici hanno portato ad una conversione del 92% in 1 h di reazione utilizzando 5% in peso di catalizzatore e rapporto in peso alcol/olio=0.45 a T=180°C. Tra i catalizzatori basici supportati di rilevante importanza c'è potassio su allumina Al₂O₃/KNO₃ preparato con il metodo dell'impregnazione di una soluzione acquosa di nitrato di potassio su allumina. Utilizzando questo catalizzatore nella metanolisi dell'olio di soia si può ottenere una conversione dell'87% dopo 8 ore di reazione e rapporto metanolo/olio di soia=15:1 e 6,5% in peso del catalizzatore.

3.3.2. Depolimerizzazione lignina

Nonostante la lignina costituisce solo il 15-20% della lignocellulosa, biomassa protagonista della nascente green chemistry, le strategie per la sua valorizzazione, che allo stato attuale consiste solo nella combustione per recuperare calore ed energia, saranno essenziali per la vitalità economica delle bioraffinerie moderne. Attualmente la lignina viene prodotta per l'industria cartaria in forma di Kraft o soda lignina. Dalla lignina così prodotta si ricava inoltre vanillina e ligninsolfonati che sono i prodotti dominanti della lavorazione della lignina. La depolimerizzazione base catalizzata (BCD) della lignina utilizzando idrossido di sodio (NaOH) e altri supporti basici si è dimostrata essere un approccio per la trasformazione di questo biopolimero^{95,96}. La BCD è stata studiata da più gruppi per oltre 2 decenni. Shabtai⁹⁷, Chornet⁹⁸, Johnson⁹⁹ e collaboratori hanno pubblicato una serie di studi in cui descrivono un processo che impiega BCD per depolimerizzare la lignina seguita da idrodeossigenazione per produrre benzina. In un ulteriore studio Miller et al. hanno esaminato una varietà di basi mostrando che le basi forti (KOH, NaOH,...) sono in grado di produrre maggiori rese di specie a basso peso molecolare rispetto alle basi deboli (LiOH).

3.3.3. Produzione acido lattico da carboidrati

L'acido lattico è particolarmente interessante nell'industria polimerica per produrre polimeri biodegradabili. Attualmente, la fermentazione di amido è il metodo più comune per la produzione di acido lattico. Tuttavia, non potendo utilizzare processi fermentativi

per la conversione di cellulosa o lignocellulosa, si stanno studiando vie alternative per sfruttare anche queste materie prime. Tra i diversi processi di produzione dell'acido lattico da cellulosa, il trattamento idrotermale è tra quelli più promettenti. Questo processo si basa sull'utilizzo di acqua come mezzo di reazione ad alta temperatura e pressione. È noto inoltre che l'acido lattico è un prodotto nella conversione base catalizzata dei carboidrati¹⁰⁰. Nello studio di Yan et al.¹⁰¹ è stata studiata conversione idrotermale del glucosio ad acido lattico utilizzando come catalizzatori NaOH e Ca(OH)₂. L'acido lattico è stato ottenuto con il più alto rendimento (27%) alla temperatura di reazione di 300°C e tempo di reazione di 1 min con una soluzione 2,5 M di NaOH. Nel caso del Ca(OH)₂ il più alto rendimento di acido lattico è stato del 20%, che è stato ottenuto alla temperatura di reazione di 300°C e il tempo di reazione di 1 min usando una soluzione 0,32 M di Ca (OH)₂.

3.3.4. Upgrade molecole bio-based mediante Hydrogen Transfer

La catalisi basica per l'upgrade di molecole derivanti da biomassa è l'applicazione più promettente e innovativa di questa tipologia di catalizzatori. In particolare nel corso degli ultimi due decenni, un numero crescente di studi su catalizzatori basici eterogenei per la reazione MPV, già discussa nel Capitolo 2, sono stati pubblicati¹⁰². La maggior parte dei catalizzatori solidi riportati in letteratura sono basati su ossidi alcalini e alcalino-terrosi, che a volte si caratterizzano per l'inserimento di atomi di metallo, apportando proprietà acide di Lewis. Nel campo dei catalizzatori solidi basici, l'ossido di magnesio (MgO) è stato ampiamente studiato nella suddetta reazione, sia puro che drogato (Mg/M/O) a formare ossidi misti, che sono stati utilizzati per la riduzione di diverse specie carboniliche¹⁰³. Alcuni catalizzatori a base di ossidi alcalini sono stati segnalati anche essere efficienti nella riduzione catalitica di aldeidi; in particolare Chuah e coworker¹⁰⁴ hanno studiato la riduzione della benzaldeide su fosfato di potassio con 2-propanolo come fonte di idrogeno. Ossidi di metalli di transizione, come CuO^{105,106} e catalizzatori a base di MnO₂¹⁰⁷, con cicloesano, 1,4-butandiolo e etanolo come donatori di idrogeno sono stati studiati. Anche all'interno del laboratorio di ricerca di Catalisi dell'Università di Bologna sono stati condotti studi incentrati sulla riduzione della furfurale mediante H-transfer. Il primo di questi¹⁰⁸ ha riguardato la possibilità di utilizzare metanolo come agente H-donatore in fase liquida utilizzando MgO come catalizzatore. Nelle condizioni ottimali (160°C) la resa in alcol furfurilico registrata è stata paria al 97%. Il MgO si è

rivelato essere un ottimo catalizzatore poiché in grado di attivare il metanolo anche a basse temperature; inoltre l'uso del metanolo come specie H-donatrice fa sì che nelle condizioni operative riportate gli unici sottoprodotti siano specie gassose come CO, CO₂ e CH₄ e quindi facilmente allontanabili dalla miscela di reazione. Lo studio del comportamento di tale catalizzatore è stato eseguito anche per reazioni condotte in fase gas¹⁰⁹, utilizzando sempre metanolo come fonte di idrogeno, dimostrando come il sistema risulti essere totalmente selettivo nella conversione della furfurale ad alcool furfurilico per temperature comprese fra 200° e 320°C, mentre per temperature superiori si ha una progressiva diminuzione della selettività in alcool furfurilico a vantaggio del 2-metilfurano. Un altro catalizzatore che è stato studiato per la riduzione in fase gas della furfurale è il Mg/Fe/O, il quale, nelle condizioni ottimali (380°C) converte il 90% della furfurale alimentata nell'arco di un'ora di reazione con una selettività in 2-metilfurano pari a 80%. A causa della rapida disattivazione di questi catalizzatori si è deciso quindi di provare CaO. Questo catalizzatore è stato già testato nella reazione di H-transfer tra metanolo e furfurale in fase liquida ed avendo ottenuto ottimi risultati è stato pensato anche per questo catalizzatore di testare la medesima reazione in fase gas per esplorare condizioni operative limitate nella fase liquida, di valutare la produttività di un processo in continuo e di verificare eventuale stabilità del catalizzatore.

- ⁸⁰ K. Tanabe K., W.F. Hölderich, *App. Catal. A. Gen.*, **1999**, 181, 399-434
- ⁸¹ Y. Ono, *J. Catal.* **2006**, 216, 406-415
- ⁸² H. Pines, J.A. Veseley, V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6314
- ⁸³ Y. Ono, H. Hattori, *Preface*, **2010**
- ⁸⁴ H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 537
- ⁸⁵ H. Hattori, *App. Catal. A. Gen* **2004**, 222, 247-259
- ⁸⁶ S. M. Csicsery, *Enciclopedia degli idrocarburi*, **2003**, 2, 701-722
- ⁸⁷ A. Philippou, M.W. Anderson, *J. Catal.*, **2000**, 189, 395-400
- ⁸⁸ U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199-210
- ⁸⁹ F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1-15
- ⁹⁰ G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, *Bioresour. Technol.*, **2004**, 92, 297-305.
- ⁹¹ M. Zabeti, W. Wan Daud, M. Aroua, *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 770-777
- ⁹² M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *App. Catal. B: Env.*, **2007**, 73, 317-326
- ⁹³ X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel*, **2008**, 87, 216-221
- ⁹⁴ D. Siano, M. Nastasi, E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, G. Minutillo, M. Ledda, T. Tenore, WO 050925 A1 (**2006**).
- ⁹⁵ A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, *Science* **2014**, 344 (6185), 1246843
- ⁹⁶ J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, 110 (6), 3552-3599
- ⁹⁷ J.S. Shabtai, W.W. Zmierczak, E. Chornet, U.S. Patent 6, 172, 272 B1, January 9, **2001**
- ⁹⁸ E. Chornet, J.S. Shabtai, W.W. Zmierczak, U.S. Patent 5, 959, 167 A, September 28, **1999**
- ⁹⁹ D.K. Johnson, E. Chornet, W.W. Zmierczak, J. Shabtai, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2002**, 223, 583-584
- ¹⁰⁰ JU. Nef., *Ann Chem.* **1907**, 357, 294-312
- ¹⁰¹ X. Yan, F. Jin, K. Tohji, A. Kishita, and H. Enomoto, *AIChE Journal*, **2010**, 56 (10), 2727-2733
- ¹⁰² M. Geeta Pamar, P. Govender, K. Muthusamy, R. W. M. Krause and H.M. Nanjundaswamy Orient., *J. Chem.*, **2013**, 29 (3), 969-974
- ¹⁰³ F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile and A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, April **2016**, 758 pp., ISBN: 978-3-527-33897-9
- ¹⁰⁴ R. Radhakrishnan, D.M. Do, S. Jaenicke, Y. Sasson, G.-K. Chuah, *ACS Catal.*, **2011**, 1, 1631-1636
- ¹⁰⁵ K.H.P. Reddy, N. Anand, V. Venkateswarlu, K.S.R. Rao, D.R. Burri, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, 355, 180-185
- ¹⁰⁶ B.M. Nagaraja, A.H. Padmasri, P. Seetharamulu, K. Hari Prasad Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 278, 29-37
- ¹⁰⁷ N. Stamatis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 325, 322-327
- ¹⁰⁸ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani, M. Mella, *J. Catal.* **2014**, 317, 206-219
- ¹⁰⁹ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418-4427

CAPITOLO 4

Parte Sperimentale

4.1 Introduzione

In questo capitolo sono riportate tutte le operazioni pratiche compiute per la raccolta e l'elaborazione dei dati sperimentali del seguente progetto, svoltosi presso i laboratori di *Sviluppo dei Processi Catalitici* del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” di Bologna.

Il lavoro di tesi è stato incentrato sulla sintesi e caratterizzazione del catalizzatore CaO e sullo studio delle proprietà catalitiche di tale solido nella reazione di riduzione della 2-furaldeide (FU) in fase gas utilizzando metanolo (CH_3OH) come fonte di idrogeno, sfruttando il meccanismo di Hydrogen-Transfer.

Saranno descritte in questo capitolo: le materie prime utilizzate, la preparazione e le tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori, la descrizione e il funzionamento dell'impianto di laboratorio, le condizioni di esercizio dell'impianto per le prove catalitiche, tecniche di analisi utilizzate e calcoli effettuati per l'elaborazione dei dati.

4.2. Materie prime utilizzate

In *Tabella 4-1* è riportato l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzati nella sintesi dei sistemi catalitici CaO e nell'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Ca(NO₃)₂ * 4 H₂O n	Solido bianco	236	99	Sigma- Aldrich
Na₂CO₃ * 10 H₂O	Solido bianco	286	≥ 99	Sigma- Aldrich
NaOH	Pellets bianchi	40	98	Sigma- Aldrich
HNO₃	Liquido incolore	63	Soluzione al 65%	VWR Chemicals
2-furaldeide (FU)	Liquido giallo paglia	96	99	Sigma- Aldrich
Alcol furfurilico (FAL)	Liquido ambrato	98	99	Sigma- Aldrich
Metilfurano (MFU)	Liquido giallo	82	99	Sigma- Aldrich
Metanolo	Liquido incolore	32	≥ 99,9	Sigma- Aldrich
Acetonitrile	Liquido incolore	102	≥ 99,9	Sigma- Aldrich
Acetone	Liquido incolore	58	100	VWR Chemicals

Tabella 4-1 Caratteristiche generali materie prime utilizzate.

4.3. Sintesi catalizzatore

Il catalizzatore studiato è stato preparato mediante la tecnica di precipitazione/co-precipitazione, utilizzato anche per la sintesi dell'Ossido di Magnesio-MgO, in cui è stato sintetizzato il precursore dal cui trattamento termico è stato ottenuto l'ossido puro CaO. Per la preparazione (*Figura 4-1*) sono stati utilizzati i sali nitrati del catione, nello specifico calcio nitrato tetraidrato $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, 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 sotto agitazione magnetica. Questa soluzione anionica contiene gli anioni interstrato che hanno lo scopo di bilanciare l'eccesso di carica positiva che si genera nei fogli idrotalcitici quando viene aggiunto un catione trivalente; nello specifico si tratta di una soluzione 1M di carbonato di sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Durante lo sgocciolamento della soluzione cationica in quella anionica, il pH viene continuamente monitorato utilizzando un pHmetro dotato di elettrodo a vetro e mantenuto costante al valore di 10,5 mediante l'aggiunta di NaOH 3M. Questo valore di pH è stato scelto in quanto è quello ottimale per garantire la precipitazione degli idrossidi dei metalli coinvolti. La temperatura durante tutta la durata della sintesi viene mantenuta costante attorno ai 55°C. Dopo aver stabilizzato il pH, il precipitato è stato lasciato a invecchiare per un'ora alla temperatura di sintesi mantenendo attiva l'agitazione. Il solido ottenuto durante la sintesi è stato recuperato per filtrazione e lavato con abbondante acqua tiepida al fine di allontanare tutte le specie ioniche adsorbite sulla superficie del solido (CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , Na^+). Il filtrato è stato essiccato per una notte in stufa a 110°C e poi calcinato a 500, 700 e 900°C per 5 ore.

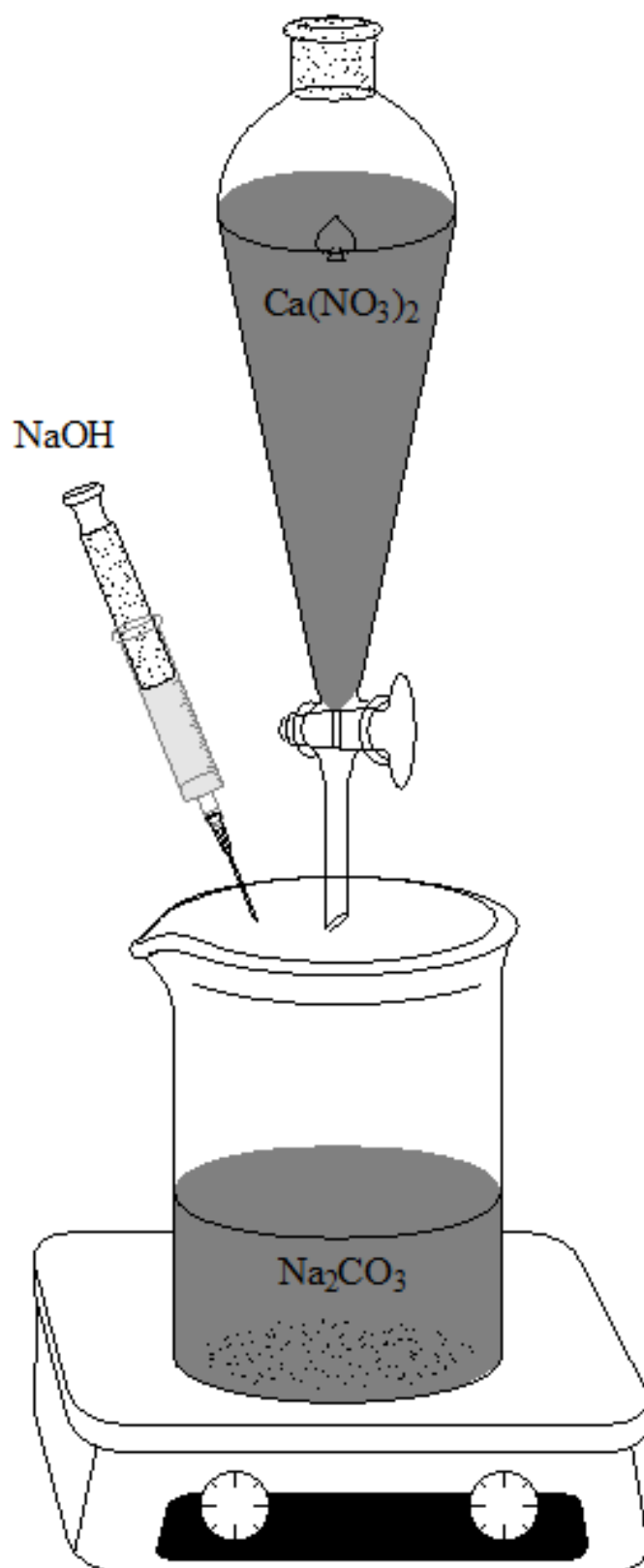


Figura 4-1 Schema generale del metodo di sintesi del catalizzatore per co-precipitazione.

4.4. Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti per decomposizione termica dei precursori e 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).

4.4.1. Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido.

Quest'analisi permette di determinare:

- La cristallinità di un solido o di un componente;
- Le dimensioni dei cristalliti;
- Il tipo di fasi presenti;
- Le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi si effettua facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

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

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente, d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione.

E' possibile stimare le dimensioni dei cristalliti di fase attiva presenti. L'equazione utilizzata è la seguente:

$$d = K\lambda / b \cos \theta$$

dove $b = \sqrt{B^2 - \beta^2}$ (B = larghezza del riflesso a metà altezza e β = allungamento strumentale), θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e K è una costante con un valore intorno a 0,9-1.

Ogni riflesso di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare d ; per questo motivo dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni

cella cristallina, è possibile identificare la fase presente, confrontando il diffrattogramma ottenuto con quelli registrati con gli standard JCPDS.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Philips X'Pert (Figura 4-2 Schema di un diffrattometro a raggi X.), sia sui precursori ottenuti per precipitazione sia sugli ossidi ottenuti per calcinazione dei precursori, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 1,5718$ nm).

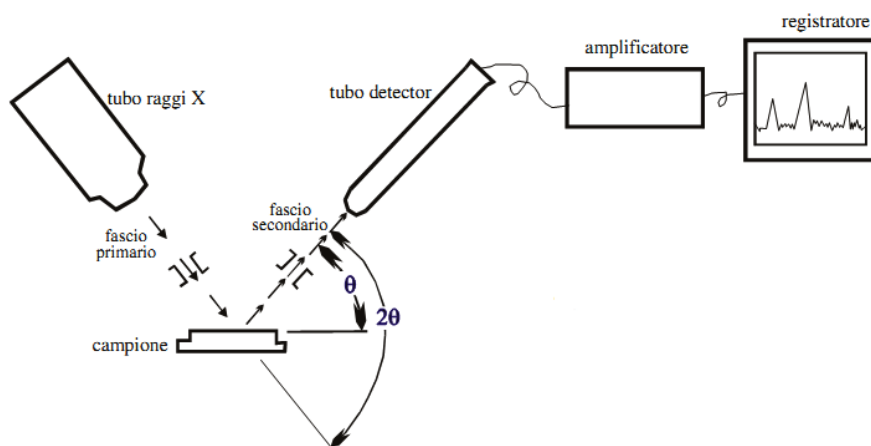


Figura 4-2 Schema di un diffrattometro a raggi X.

Sia per i precursori di tipo idrotalcitico che per gli ossidi ottenuti per calcinazione le analisi sono state eseguite con acquisizioni nella finestra $5 - 80^\circ 2\theta$ con step di $0,1^\circ$ ogni 2 secondi.

Preparazione dei campioni

La preparazione dei campioni per analisi XRD è molto semplice in quanto è sufficiente prendere una piccola quantità sia del precursore che dell'ossido ottenuto per trattamento termico e macinarli finemente in un mortaio.

4.4.2. Determinazione dell'area superficiale (BET)

L'area superficiale specifica di un catalizzatore rappresenta il rapporto tra la superficie complessiva del campione e il peso dello stesso ed è generalmente espresso in m^2/g .

Si tratta inoltre di uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) Fisons Sorpty 175.

L'area superficiale viene misurata tramite la determinazione della quantità di gas (solitamente N_2 a 77 K) che viene adsorbito fisicamente come strato monomolecolare,

conoscendo la sezione della molecola di N₂ (0,162 nm²). Si ricorre a questo processo poiché:

- è spontaneo;
- possiede un basso grado di specificità, perciò viene ricoperta tutta la superficie e non solo determinati siti;
- è veloce;
- è reversibile.

Dopo una fase di degassaggio per eliminare gas e composti adsorbiti sulla superficie, il campione viene mandato in vuoto e si procede con l'adsorbimento del N₂.

Il volume di gas adsorbito fisicamente viene misurato dalla differenza di conducibilità termica del gas prima e dopo l'adsorbimento. Questa differenza di conducibilità è data dalla diminuzione di azoto (che viene adsorbito). Dato che le condizioni più favorevoli per l'adsorbimento del gas sulla superficie del solido si verificano alla temperatura dell'azoto liquido (77 K), la misura della superficie specifica avviene pertanto subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido.

Al termine dell'analisi si ottengono delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento del gas.

Questa tecnica utilizza il modello BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller), rappresentato dall'equazione:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

Si tratta dell'equazione di una retta dove:

V=volume totale adsorbito;

V_m=volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P=pressione del gas adsorbito;

P₀=pressione di saturazione del gas;

C=costante di BET, legata alla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie.

Da questa, conoscendo le variabili necessarie, si ricava il valore del volume del monostrato gassoso (V_m) che, una volta inserito nell'equazione riportata di seguito, permette di ottenere l'area superficiale del campione (S_{BET}):

$$S_{BET} = \frac{\frac{V_m}{V_0} * N_A * A_{N_2}}{g}$$

V_0 =volume molare del gas;

N_A =numero di Avogadro;

A_{N_2} =sezione della molecola N_2 ;

g =massa del campione analizzato.

Preparazione dei campioni

Il campione in polvere viene posto nell'apposito portacampione in un quantitativo non superiore a 0,3 g e si effettua un pretrattamento sotto vuoto a 120 °C.

4.4.3. Analisi termogravimetrica e termica differenziale (TGA/DTA)

Le analisi TGA e DTA sono due delle principali tecniche di analisi termica che vengono solitamente eseguite su materiali solidi, in particolare inorganici e polimeri. Nel nostro caso si è deciso di effettuare queste tipologie di analisi sui catalizzatori freschi e scaricati dopo reazione in maniera tale da identificare e se possibile quantificare i composti pesanti che si formano sulla superficie del catalizzatore. Nello specifico la TGA è quella tecnica che permette di studiare e registrare le perdite di peso che il campione subisce in funzione dell'aumento della temperatura; molto importante risulta anche essere la possibilità di variare l'atmosfera, aria o azoto, con la quale viene eseguita l'analisi. Nelle strumentazioni nuove l'analisi TGA è quasi sempre affiancata in parallelo all'analisi DTA, ovvero quella tecnica analitica che permette di monitorare la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento (un materiale inerte che nelle condizioni di analisi non subisce alcuna transizione o evento termico), permettendo di identificare se l'evento termico avvenuto sia esotermico o endotermico. In funzione della temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso e in base alle informazioni della DTA è possibile ipotizzare che tipologia di evento termico sia avvenuto nel campione analizzato. 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.

Preparazione dei campioni

Il campione, circa 300 mg, viene caricato nel piattello della termobilancia dopo aver effettuato la calibrazione dello strumento; una volta impostata l'atmosfera di analisi e la programmata di temperatura si può far partire l'analisi.

4.5. Purificazione della furfurale

In questa sezione si descrivono nello specifico le operazioni necessarie da eseguire per purificare il reagente organico che deve essere alimentato in impianto. Le operazioni di purificazione sono necessarie in quanto la furfurale, come molte altre molecole piattaforma derivanti dalle biomasse, presenta problematiche dal punto di vista della conservazione e della stabilità durante lo stoccaggio. Dalla scheda di sicurezza fornita dai produttori la FU (Sigma–Aldrich) può presentarsi con un colore che va dal giallino molto chiaro trasparente fino a marrone scuro/nero; questa forte variazione di colore che può presentare dipende dalla quantità di specie oligomerche che sono presenti. È infatti noto che la FU in presenza di piccole quantità di acqua o ossigeno atmosferico e/o luce solare subisca reazioni di ossidazione che portano alla formazione dell'acido furanico; inoltre è noto che la formazione degli oligomeri della FU sia catalizzata in ambiente acido. Per tutte queste motivazioni le condizioni di conservazione e stoccaggio della FU devono essere controllate in maniera molto accurata.

La FU presente in laboratorio è di colore nero, infatti le prime prove di alimentazione effettuate in impianto hanno portato ad avere grosse problematiche in quanto dopo pochi minuti dall'inizio dell'alimentazione le linee vengono completamente bloccate mandando in pressione il sistema. Per cercare di rimediare a questa problematica è quindi stato deciso di purificare la FU tramite distillazione in modo tale da eliminare tutte le impurezze e gli oligomeri che possono creare problemi durante lo svolgimento delle prove catalitiche. Due dei metodi principali che vengono utilizzati anche a livello industriale per purificare la FU sono tramite distillazione azeotropica con acqua, o per distillazione normale se miscelata con un solvente organico.

Nel nostro caso è stato deciso di effettuare la distillazione azeotropica. La FU infatti ne forma uno con l'acqua avente una composizione in peso del 35% di FU e una temperatura di ebollizione di 97°C, che presenta il vantaggio di miscelare perfettamente a temperatura ambiente.

Di seguito viene riportato il procedimento eseguito per effettuare la distillazione (*Figura 4-3*):

- Prendere un becker da 3 litri e riempirlo con 1 litro di olio di silicone; porre il tutto su una piastra riscaldante munita di controllo di temperatura e riscaldare il tutto fino alla temperatura di 130°C;
- Prendere un pallone a un collo da 0,5 l e introdurvi all'interno la FU e l'acqua in rapporto azeotropico;
- Collegare al pallone la colonna di distillazione (piena di corpi di riempimento in quarzo);
- Posizionare quindi il sistema di refrigerazione in testa alla colonna; collegare infine un imbuto separatore nel quale raccogliere e far smiscelare l'azeotropo distillato.



Figura 4-3 Sistema utilizzato per effettuare la distillazione azeotropica della FU.

4.6. Impianto di laboratorio

L'impianto di laboratorio (*Figura 4-4*), che in questo paragrafo verrà descritto nei minimi dettagli, è stato il cuore dell'intero progetto ed è stato utilizzato per tutti i test catalitici successivamente descritti.



Figura 4-4 Impianto di laboratorio utilizzato per i test catalitici.

4.6.1. Caratteristiche dell'impianto di laboratorio

L'impianto da laboratorio per la conduzione delle prove catalitiche è stato assemblato in maniera tale da poter facilmente intervenire sui parametri operativi fondamentali come temperatura di reazione, tipo di alimentazione, tempo di contatto e concentrazione dei reagenti.

L'impianto utilizzato per i test catalitici è schematizzato in *Figura 4-5* Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per la conduzione. e può essere suddiviso in tre zone:

1. **Zona di alimentazione**
2. **Zona di reazione**
3. **Zona di raccolta**

Zona di alimentazione

Nella zona di alimentazione sono posti tutti i dispositivi necessari per l'invio e il controllo del flusso dei reagenti. L'alimentazione gassosa è costituita da azoto puro, la cui portata volumetrica viene regolata e mantenuta costante utilizzando un mass-flow-meter, tarato mediante un flussimetro a bolle situato a monte dell'impianto. Subito dopo il regolatore di flusso viene posto un manometro, necessario per avere sempre un'indicazione della

pressione di esercizio all'interno dell'impianto e essere quindi in grado di rilevare nel minor tempo possibile eventuali problematiche di intasamento delle linee di alimentazione.

L'alimentazione dei reagenti organici liquidi avviene, mediante l'utilizzo di una pompa ad infusione ad alta precisione, in una linea termostata a 180°C, grazie a fasce riscaldanti, che vaporizza istantaneamente sia la FU che il metanolo. La temperatura delle linee viene mantenuta costante da un controllore di temperatura associato ad una termocoppia.

Zona di reazione

La zona di reazione dell'impianto è costituita dal reattore e dal forno. Al fine di avere tutto il letto catalitico sempre alla stessa temperatura è stato studiato il profilo termico del forno per stabilire quale fosse la zona isoterma.

Il reattore, di tipo tubolare, è costituito da un tubo di vetro con un diametro interno di circa 0,8 cm e lungo 35 cm e presenta tre aperture, rispettivamente per l'ingresso dei reagenti, l'uscita dei prodotti e per la termocoppia. All'interno del reattore viene posizionato un setto ceramico sul quale viene adagiato il catalizzatore; tale setto permette inoltre di mantenere quest'ultimo nella zona isoterma.

Il reattore viene quindi collocato all'interno del forno. La temperatura del forno viene controllata da un controllore collegato ad una termocoppia posizionata all'interno della camicia riscaldante. Per monitorare invece la temperatura del letto catalitico, si inserisce una termocoppia all'interno del reattore, mediante l'utilizzo di un porta-termocoppia in vetro.

Zona di raccolta

All'uscita del reattore sono posizionati 2 gorgogliatori montati in serie ed immersi in un bagno di glicole raffreddato alla temperatura di -26°C con un criostato contenente una miscela di glicole etilenico : H₂O = 1:1; il primo di questi è riempito circa per metà con acetonitrile allo scopo di strappare la componente organica condensabile, il secondo è invece pieni di corpi di riempimento come graniglia e palline di vetro in maniera tale da bloccare quella frazione di acetonitrile che viene strappata dal gas mentre attraversa il primo gorgogliatore. A valle dei gorgogliatori sulla linea che porta la corrente gassosa al *vent*, è posizionato un setto attraverso il quale è possibile effettuare i prelievi per l'analisi della corrente gassosa.

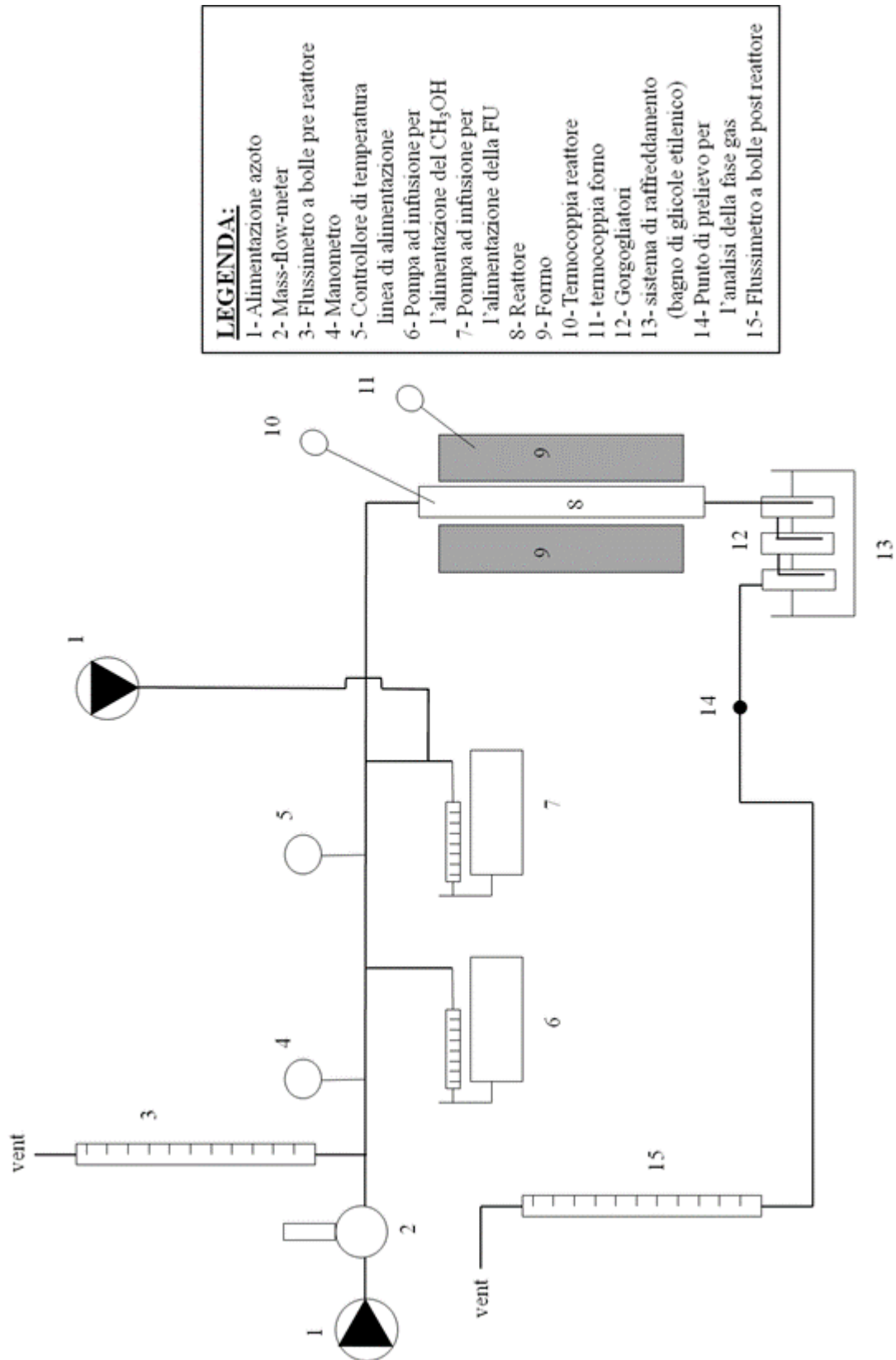


Figura 4-5 Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per la conduzione.

4.7. Analisi della miscela di reazione

Saranno qui descritte le metodologie di analisi utilizzate l'elaborazione dei risultati.

La corrente gassosa uscente dal reattore, convogliata nel sistema di gorgogliatori sopra descritto, è suddivisa in:

- *Una fase liquida* analizzata in discontinuo per ogni ora di reazione, in cui sono presenti le specie organiche che verranno analizzate tramite HPLC in maniera tale da poter ricavare i valori di conversione dei reagenti e selettività dei prodotti ottenuti;
- *Una fase gas* incondensabile, composta dai prodotti di decomposizione della formaldeide (coprodotto delle reazioni di H-transfer che il metanolo subisce), che una volta attraversato il sistema di gorgogliatori viene inviata ad un GC.

4.7.1. Analisi HPLC

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C-18 (core shell) Agilent POROshell 120 4.6x50mm ideale per la separazione composti organici. Nello specifico tale analisi viene effettuata per quantificare la furfurale non reagita e i prodotti di riduzione di questa, alcol furfurilico e metilfurano. L'analisi viene condotta con un'eluizione a gradiente utilizzando acqua e acetonitrile come solventi di eluizione. L'eluizione viene condotta per i primi 4 minuti con una miscela acqua:acetonitrile 90:10; dopo 4 minuti tale composizione passa a 50:50 ed infine dopo 8 minuti viene portata a 30:70. Complessivamente in tempo di eluizione è di 10 minuti, a seguito dei quali viene effettuata un'operazione di postrun che consiste nel far eluire in colonna una miscela che gradualmente ritorna al rapporto iniziale per far sì che la colonna non subisca repentini sbalzi di pressione. Per la quantificazione di questi composti è stata eseguita una taratura utilizzando standard commerciali. Le aree dei prodotti vengono misurate alla lunghezza d'onda massima di assorbimento tipica di ciascun composto, ovvero rispettivamente a 253 nm per la FU e 215 nm per il FAL e il MFU.

Il principio di funzionamento che permette di ottenere l'ottima separazione tra le molecole iniettate è quello della cromatografia a *fase inversa*, ovvero avere una colonna con una fase stazionaria apolare e quindi affine con i composti organici ed utilizzare una fase mobile polare che fa correre più velocemente in colonna i composti più polari. Nel nostro caso la fase stazionaria della colonna è costituita da sfere di piccole dimensioni

di silice sulla cui superficie viene legata una catena alchilica costituita da 18 atomi di carbonio (C-18). L'eluente è invece costituito da una miscela di acqua e acetonitrile a composizione variabile nel tempo. Con questa tecnica i primi composti ad uscire in colonna quelli più polari in quanto generano le interazioni più deboli con la fase stazionaria e parallelamente quelle più forti con l'eluente polare. L'uscita dei nostri composti dalla colonna è in accordo con quanto detto poiché il primo prodotto che è eluito è il FAL, il secondo la FU ed infine esce il MFU, il meno polare di tutti.

Preparazione del campione

Il contenuto del primo gorgogliatore viene trasferito in un matraccio da 50 ml insieme all'aliquota di acetonitrile utilizzata per lavare i riempimenti del secondo e del terzo; il tutto viene quindi portato a volume con acetonitrile da HPLC. Con una micropipetta tarata, 1 ml della soluzione viene prelevato e introdotto in un matraccio da 10 ml dal quale si preleva un'aliquota, la si inserisce in un vial per HPLC posizionando infine quest'ultimo in un campionatore, dal quale un sistema automatizzato effettuerà la misura. Si risale alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura mediante soluzione standard a concentrazione nota.

4.7.2. Analisi GC

L'analisi dei gas di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento Perkin Elmer Clarus 500 dotato di una colonna HP-FFAP lunga 50 m e avente diametro di 0,32 mm e di un detector FID (flame ionization detector).

Tramite gas cromatografia viene analizzata la corrente gassosa uscente dal reattore una volta passata attraverso il sistema dei gorgogliatori, necessario per bloccare tutti i prodotti organici derivanti dalla furfurale, in maniera tale da monitorare e quantificare i composti leggeri, H₂, CO, CO₂ e CH₄ che si formano durante la reazione. Nello specifico queste analisi vengono eseguite con lo strumento Perkin Elmer Autosystem XL dotato di una colonna PLOT-Q lunga 30 m e di un detector FID (flame ionization detector) con letto catalitico di metanizzazione. Durante le analisi l'iniettore viene mantenuto alla temperatura di 250°C. La programmata di temperatura del forno prevede il mantenimento alla temperatura di 60°C per 150 minuti e il successivo incremento fino a 120°C (15°C/min) con mantenimento finale a tale temperatura per 10 minuti.

La quantificazione di questi composti avviene mediante la costruzione di curve di calibrazione utilizzando miscele gassose a composizione nota.

4.7.3 Elaborazione dei dati catalitici

Dall'analisi HPLC è possibile risalire ai valori di conversione, selettività e resa che rappresentano le grandezze caratteristiche delle prove catalitiche.

$$\text{Conversione } (X_A) = \frac{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN} - n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, OUT}}{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN}} \times 100$$

$$\text{Selettività } (S_B) = \frac{n^{\text{ro}} \text{moli}_B}{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN} - n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, OUT}} \times 100$$

$$\text{Resa } (R_B) = \frac{n^{\text{ro}} \text{moli}_B / \text{coeff. stechiom.}}{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN} / \text{coeff. stechiom.}} \times 100$$

$$\text{Selettività} = \frac{\text{Resa}}{\text{Conversione}} \times 100$$

$$\text{Bilancio al Carbonio} = 100 - \sum_{i=1}^n S_n$$

CAPITOLO 5

Risultati e Discussioni

5.1. Introduzione

I risultati ottenuti durante il lavoro di ricerca sono illustrati e spiegati in questo capitolo, il quale si focalizza con particolare attenzione sulla caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati e sui test catalitici effettuati nella reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e 2-metilfurano (MFU) utilizzando metanolo (CH_3OH) come fonte di idrogeno, sfruttando il meccanismo di Hydrogen-Transfer.

Per avere una panoramica quanto più completa sul comportamento del sistema catalitico basico a base di CaO e per individuare eventuali modifiche della struttura chimica del catalizzatore durante la reazione, la caratterizzazione è stata effettuata sia sui precursori (freschi ed essiccati), sia sugli ossidi ottenuti per decomposizione termica, oltre che sui catalizzatori scaricati.

I test catalitici sono stati effettuati individuando innanzitutto le condizioni di preparazione ottimali del catalizzatore e successivamente sono stati effettuati i test variando i parametri di temperatura, tempo di contatto, tempo di reazione e rapporto dei reagenti, allo scopo di ottenere le condizioni di reazione migliori in termini di conversione e selettività.

5.2. Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore

Il catalizzatore studiato è stato preparato mediante la tecnica di precipitazione/co-precipitazione con cui è stato sintetizzato il precursore dell'ossido CaO e dal cui trattamento termico è stato ottenuto l'ossido stesso. Il precursore viene ottenuto partendo da una soluzione acquosa cationica contenente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e una soluzione anionica contenente Na_2CO_3 . Il processo prevede di unire per sgocciolamento la soluzione cationica a quella anionica sotto vigorosa agitazione controllando e mantenendo costante sia la velocità di aggiunta che il pH in modo da ottenere la formazione e la precipitazione del precursore.

Il precursore è stato poi trattato termicamente a temperature diverse in flusso di aria per portare alla formazione dell'ossido. In particolare, dopo essiccamento a 120°C , è stato calcinato a 500 , 700 , e 900°C . Tutti i campioni presentano area superficiale piuttosto bassa ($\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$).

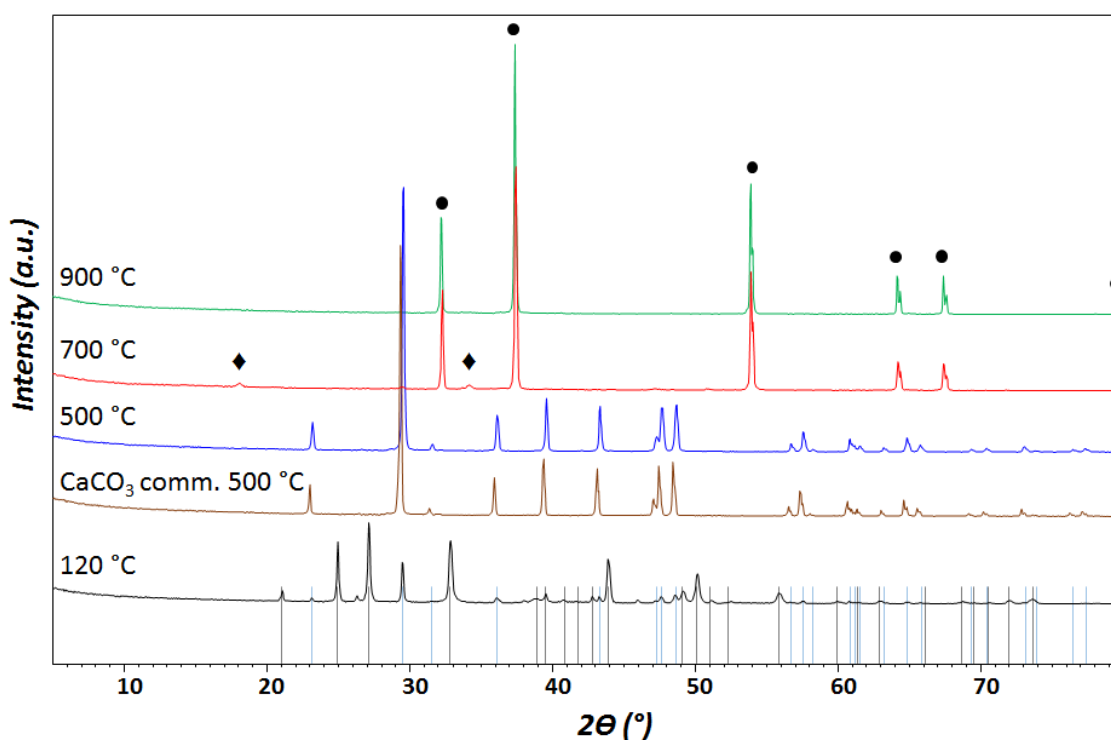
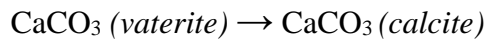


Figura 5-1 Diffratogrammi del CaCO_3 commerciale calcinato a 500°C (■). CaO essiccato a 120°C (■) e calcinato a 500°C (□), 700°C (◆), 900°C (●). Riferimenti CaCO_3 vaterite (■), CaCO_3 calcite (□), CaO (●) e del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (◆)

Dai diffrattogrammi rappresentati in *Figura 5-1* si può notare che il precursore essiccato a 120°C, confrontato con gli standard JCPDS, è costituito da una struttura mista di due forme allotropiche del CaCO₃: *vaterite* e *calcite*. Delle due forme allotropiche, come dimostrato nello studio di G. Wolf et al¹¹⁰, la *vaterite* è quella termodinamicamente più instabile. In particolare per temperature maggiori di 327°C avviene la transizione di fase da *vaterite* a *calcite*. La transizione di fase può essere rappresentata come:



In effetti dal diffrattogramma possiamo notare che tutti i riflessi del CaCO₃ calcinato a 500°C corrispondono con i riflessi del pattern di riferimento della *calcite* in quanto a quella temperatura di calcinazione la *vaterite* è instabile.

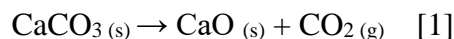
Osservando il diffrattogramma del campione calcinato a 500°C si può chiaramente notare come sia pressoché uguale a quello del CaCO₃ commerciale calcinato a 500°C, il che ci conferma che:

- il precursore precipitato in laboratorio è carbonato di calcio;
- dopo calcinazione a 500°C l'unica forma allotropica presente è quella della *calcite*;
- a questa temperatura il precursore ancora non si decompone a ossido di calcio.

Il precursore calcinato a 700°C, invece, subisce una modificazione della struttura cristallina e in particolare, come si vede da *Figura 5-1*, i riflessi del diffrattogramma corrispondono col pattern teorico di riferimento del CaO; oltre i riflessi caratteristici del CaO è possibile identificare due piccoli riflessi di bassa intensità attribuibili alla presenza di una piccola quantità di Ca(OH)₂.

Allo stesso modo del precedente, il precursore calcinato a 900°C si decompone a ossido di calcio, come si può notare dai diffrattogrammi praticamente uguali.

Dunque da una prima analisi sul catalizzatore sintetizzato risulta che l'ossido di calcio si forma solo a temperature maggiori o uguali a 700°C. Per avvalorare questa tesi è stata effettuata una *analisi termogravimetrica*, che ci mostra la perdita in peso del precursore riconducibile alla perdita di CO₂ nella reazione di decarbonatazione:



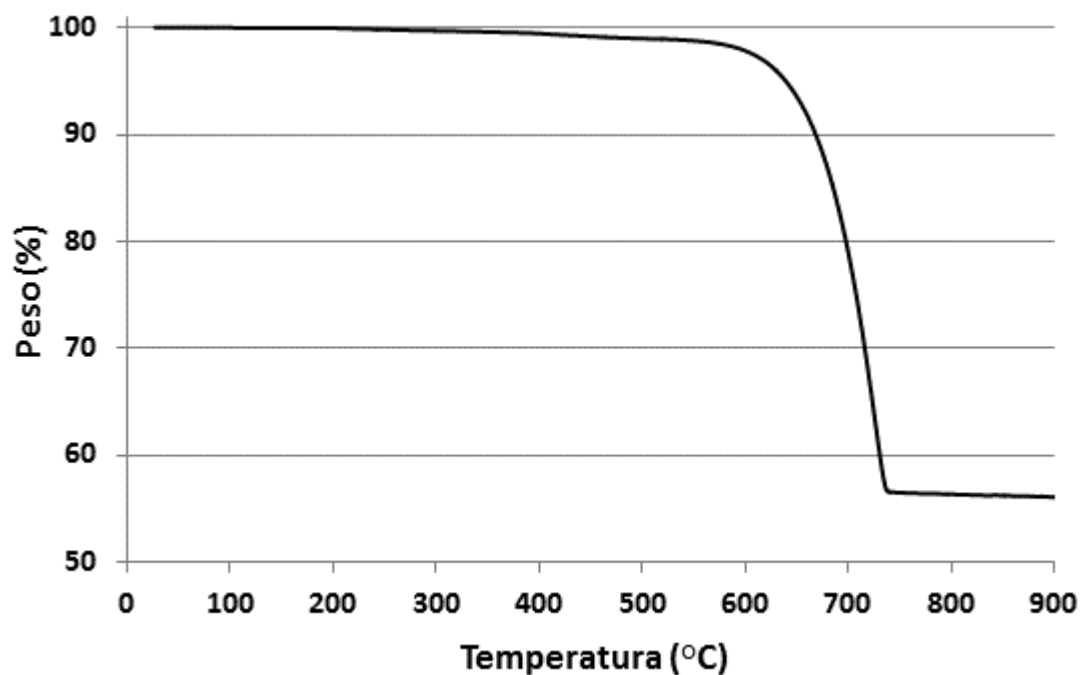


Figura 5-2 Analisi termogravimetrica in aria del precursore essiccato a 120°C.

Dal *termogramma* riportato in *Figura 5-2* si vede che la perdita di peso più significativa, associata alla perdita di CO_2 , avviene tra 650 e 750°C, confermando che la formazione dell'ossido di calcio avviene a temperatura maggiori o uguali di 700°C. La perdita in peso sperimentale del 44 % è coerente con quella teorica calcolata dalla stechiometria della reazione di decarbonatazione del carbonato di calcio e pari proprio al 44 %.

5.3. Test catalitici

I test catalitici rappresentati e commentati nel corrente capitolo hanno costituito la fase più significativa del lavoro di tesi, nella quale è stata studiata la reattività del sistema nei confronti della reazione di riduzione della furfurale (FU) con metanolo (CH₃OH) come fonte di idrogeno, condotta nell'impianto già descritto. I test effettuati sono stati studiati in funzione di: tempo di reazione, tempo di contatto, temperatura e rapporto dei reagenti.

Tutte le prove catalitiche sono state eseguite nelle seguenti condizioni operative:

- Temperatura di esercizio: **250÷500°C**
- Pressione di esercizio: **1 atm**
- Tempo di contatto ($\tau = \text{tau}$): **0,5÷2,0 s**
- Rapporto FU/ CH₃OH: **1/1, 1/5, 1/10, 1/15**
- Composizione alimentazione: **5% FU, 5÷75% MeOH, 20÷90% N₂**
- Portata volumetrica complessiva: **60 mL/min**
- Tempo di reazione complessivo: **6 h**
- Frequenza di analisi prodotti fase liquida: **1 h**
- Dimensione dei pellet catalizzatore: **30÷60 mesh**

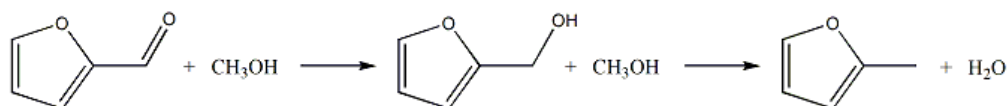
Le condizioni operative utilizzate sono state scelte tali in quanto confrontabili con lo studio precedente effettuato sul sistema catalitico MgO¹¹. Sono stati utilizzati per tutte le prove pellets di dimensioni 30-60 mesh, per cui il tempo di contatto (che per definizione è dato dal rapporto tra il volume di catalizzatore caricato per la portata volumetrica del flusso entrante) è stato variato tra 0,5-2,0 s.

$$\tau = V_{cat}^b / \dot{V}_{in}$$

Il tempo di reazione per tutte le prove, meno che per quelle dell'effetto della temperatura di calcinazione effettuate a 3 ore, è stato fissato a 6 ore. Alla fine di ogni ora la reazione è stata sospesa, è stata prelevata la fase liquida dal condensatore posto sul fondo del reattore (in cui sono presenti prodotti, sottoprodotti e reagente non convertito) ed è stata analizzata mediante HPLC. In queste condizioni, come mostrato nello *Schema 10*, i prodotti principali che si ottengono dalla reazione di H-transfer tra furfurale (FU) e

^b Il Volume è inteso come apparente in quanto viene calcolato come la somma del volume di materiale più quello dei vuoti presente in una provetta graduata, utilizzata per la misura di V_{cat} .

metanolo (CH₃OH) sono: alcool furfurilico (FAL), 2-metilfurano (MFU) e prodotti di degradazione o sottoprodotti sia del FU che del FAL i quali possono essere stimati dal bilancio al carbonio effettuato sulla componente organica aromatica alimentata in impianto con il nome di *C-Loss* per cui $C-Loss^c = 100 - Sel_{FAL} - Sel_{MFU}$.



Schema 10 Principali prodotti idrogenazione furfurale.

5.3.1. Effetto della temperatura di calcinazione

Dopo aver caratterizzato il catalizzatore sintetizzato in laboratorio, ed aver studiato l'effetto della temperatura di calcinazione sulla struttura finale, è stato determinato quale tra i catalizzatori calcinati (500, 700, e 900°C) risulta più attivo nella reazione studiata. Precedenti studi in fase liquida effettuati sulla medesima reazione¹¹², utilizzando CaO preparato con lo stesso metodo, hanno dimostrato che 700°C è la temperatura di calcinazione ottimale alla quale il catalizzatore presenta la massima attività. Quindi sono stati effettuati test catalitici di 3h, temperatura di reazione 350°C, tempo di contatto 1,0s e rapporto molare FU/CH₃OH = 1/10 (5%FU – 50 % CH₃OH – 45% N₂) per confermare se questa condizione risulti essere veritiera anche in fase gas.

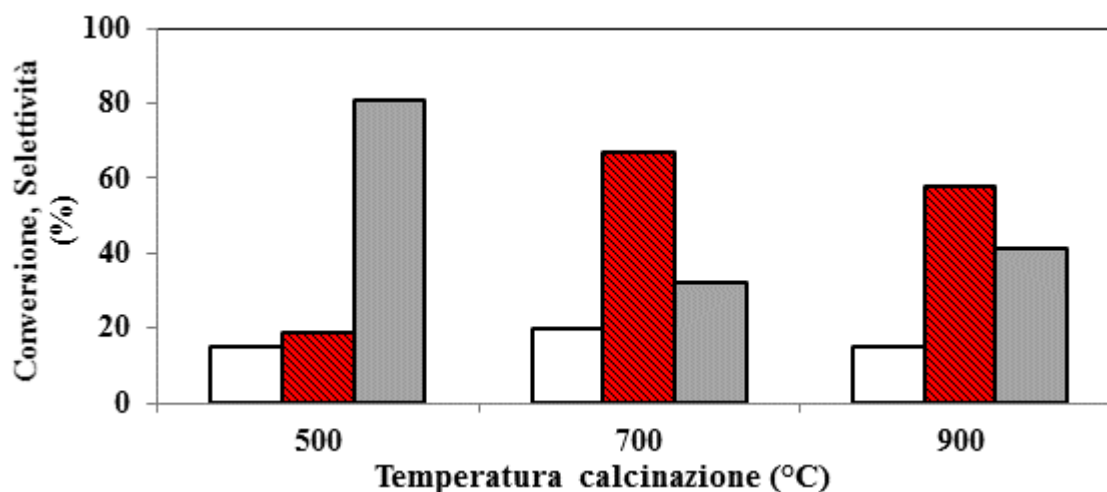


Figura 5-3 Andamento della conversione e delle selettività in funzione della temperatura di calcinazione. Condizioni operative: tempo reazione=1h, T=350°C, tempo di contatto 1,0 s, (□ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ■ C-Loss).

^c Questa equazione è valida solo per valori di conversione maggiori di zero, in quanto il bilancio è effettuato sulle specie prodotte dalle reazioni che può subire la furfurale.

Temperatura di calcinazione(°C)	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
500	15	19	0	81
700	20	67	1	32
900	15	58	1	41

Tabella 5-1 Andamento della conversione e delle selettività in funzione della temperatura di calcinazione, tempo reazione=1h, T=350°C, tempo di contatto 1,0 s.

Dal grafico di *Figura 5-3* e dalla *Tabella 5-1* si può dedurre che anche in fase gas la temperatura ottimale di calcinazione è quella di 700°C, in quanto:

- ✓ il precursore calcinato a 500°C, che come mostrato nel *paragrafo 5.2* non presenta la fase dell'ossido di calcio, risulta poco attivo nei confronti del substrato;
- ✓ il precursore calcinato a 900°C, sebbene abbia subito la decomposizione da carbonato a ossido di calcio, così come quello calcinato a 700°C, risulta meno attivo rispetto a quest'ultimo in quanto, probabilmente, a tale temperatura la struttura cristallina presenta minori difettività superficiali, cioè zone a maggior contenuto di energia libera e chimicamente più reattive che conferiscono al catalizzatore una maggiore esposizione dei siti attivi, e che tendono a scomparire aumentando la temperatura di calcinazione;
- ✓ il precursore calcinato a 700°C, presenta valori migliori in conversione della FU e selettività in FAL in quanto, essendo calcinato alla stessa temperatura di decomposizione del carbonato di calcio, probabilmente presenta sulla superficie un maggior numero di difettività che conferiscono al catalizzatore maggiore reattività nei confronti della reazione studiata.

Pertanto tutti i test catalitici successivi verranno eseguiti con catalizzatore CaO ottenuto mediante calcinazione del precursore CaCO₃, alla temperatura di 700°C per 5h.

5.3.2. Effetto della temperatura di reazione

Una volta trovate le condizioni ottimali di preparazione del catalizzatore sono stati condotti i primi test catalitici di 6 ore per studiare l'effetto della temperatura sulla reazione di riduzione del furfurale. La prima serie di test è stata condotta alle temperature di 250, 350 e 500°C e tempo di contatto 0,5 s. Sono state inizialmente scelte queste temperature in quanto sono state quelle studiate per il sistema a base di MgO nel precedente lavoro, in cui si è dimostrato che questo catalizzatore risulta totalmente selettivo nella produzione di FAL a fronte di una conversione della FU superiore al 50% alla temperatura di 250°C. Per il presente catalizzatore a base di CaO, preparato e studiato nel seguente lavoro, si è visto che nella prima prova, condotta proprio a 250°C, questo non presenta alcuna attività verso il substrato, portando quindi ad una conversione nulla della FU.

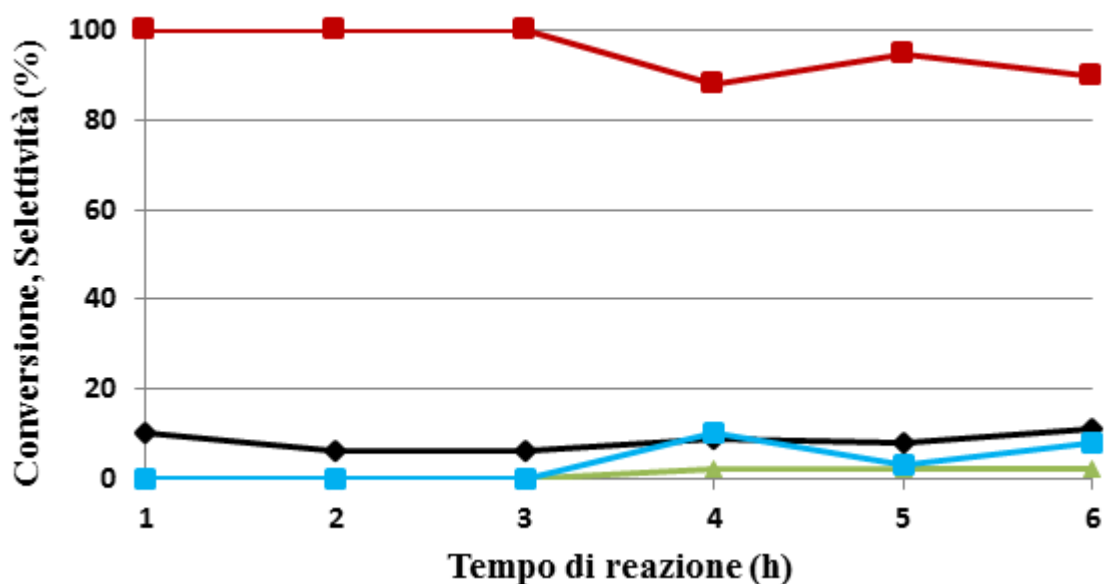


Figura 5-4 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 0,5 s

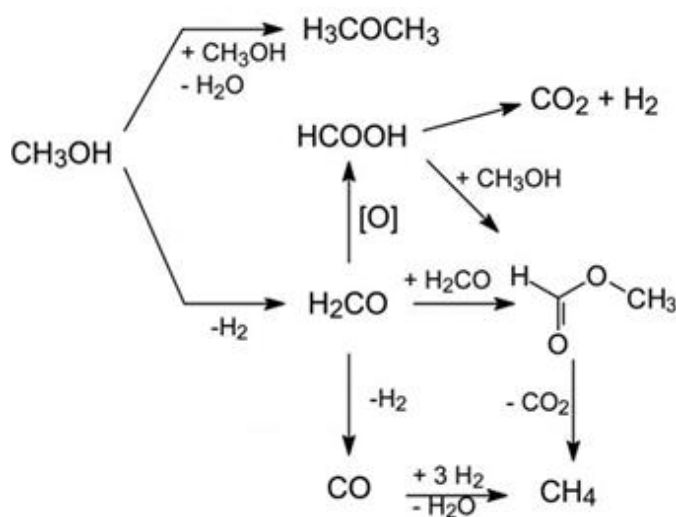
(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Alla temperatura di 350°C, come rappresentato in Figura 5-4 si evince che il catalizzatore è attivo verso il substrato e in particolare si può vedere che la piccola quantità di FU è convertita quasi totalmente nel corso delle 6 ore in alcol furfurilico, con una perdita al bilancio al carbonio pressoché nulla come mostrato in Tabella 5-2.

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	10	100	0	0
2	6	100	0	0
3	6	100	0	0
4	9	88	2	10
5	8	95	2	3
6	11	90	2	8

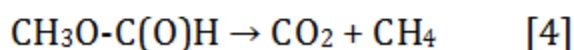
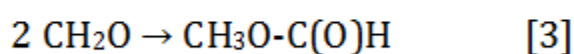
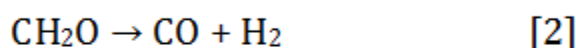
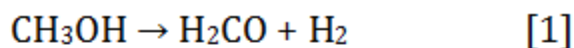
Tabella 5-2 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 0,5 s.

► È doveroso precisare che nelle fasi di prelievo, di preparazione del campione per le analisi (*fase preanalitica*) e nell'analisi stessa dei prodotti (*fase analitica*) si incorre ad una certa percentuale di errore del dato fornito, stimato intorno al 5% e dovuto principalmente ad errori sistematici riguardo la strumentazione utilizzata (micropipette, vetreria tarata, sensibilità rivelatore HPLC, ecc ...). Quindi a rigor di logica tutti i dati presentano un errore del $\pm 5\%$ ◀



Schema 11 Principali reazioni che può subire il CH_3OH in fase gas¹¹³.

Parallelamente ai prodotti liquidi condensati, di principale importanza, nello studio effettuato, sono anche quelli gassosi^d (CO, CO₂, CH₄ e H₂) derivanti dalle varie reazioni che subisce la formaldeide (*Schema 11*): coprodotto delle reazioni di H-transfer che il metanolo subisce (come affermato dagli studi effettuati da Cavani et al¹¹³, relative alle reazioni che il metanolo può subire in fase gas in presenza di MgO come catalizzatore).

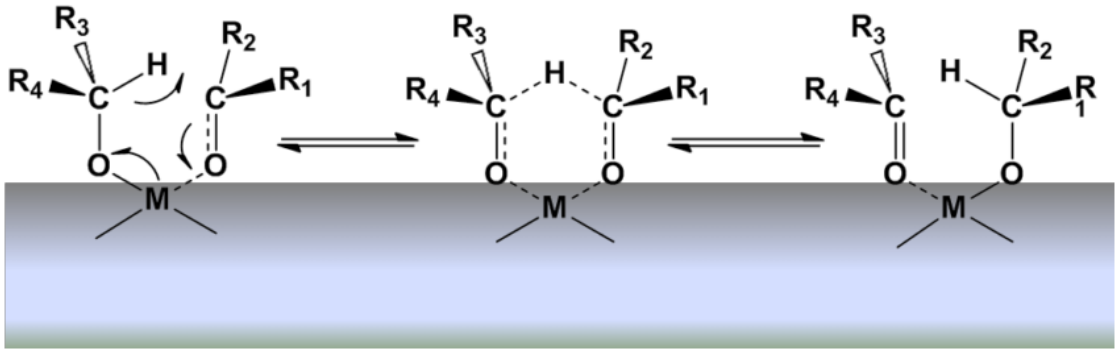


Schema 12 Reazioni coinvolte nella conversione del metanolo.

La principale reazione di Hydrogen Transfer del metanolo produce formaldeide (H₂CO) la quale può subire diverse reazioni con produzione delle specie gassose CO, H₂, CO₂ e CH₄. Con rapporto 2/1 H₂ e CO sono gli unici prodotti dalle reazioni 1 e 2 (*Schema 12*). In alternativa, due molecole di CH₂O possono dimerizzare, secondo la reazione di Tishchenko in metilformiato (reazione 3) il quale può decomporsi a temperature elevate in CH₄ e CO₂ (reazione 4).

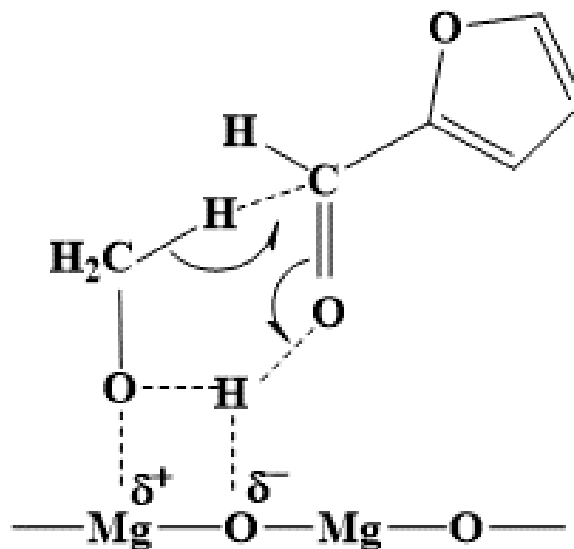
Per quanto riguarda il meccanismo di Hydrogen Transfer, studiato in dettaglio e proposto da Noyori et al.¹¹⁴, si tratta di un trasferimento diretto di idrogeno dal donatore all'accettore senza alcun coinvolgimento di idruri metallici. Il meccanismo si è pensato essere concertato e precedente attraverso uno stato di transizione composto da un ciclo a sei membri (*Schema 14*). Questo meccanismo è stato originariamente proposto per la riduzione Meerwein-Ponndorf-Verley, dove Al (Oi-Pr)₃ è stato usato come catalizzatore.

^d Nei grafici riferiti alla fase gas si noterà una certa discontinuità nei dati ottenuti a 70, 130, 190, 250 e 310 minuti. Poiché queste analisi vengono effettuate 10 minuti, dopo l'interruzione dell'alimentazione dei reagenti, al fine di poter recuperare gli accumuli ed eseguire le analisi per la determinazione dei prodotti in fase liquida, tale discontinuità è da imputare alla procedura di campionamento.



Schema 13 Formazione del ciclo a 6 membri nella reazione di H-transfer.

Nel percorso di trasferimento di idrogeno sia l'alcool (*donatore*) che il composto carbonilico (*accettore*) coordinano lo stesso sito catalitico con formazione dell'anello a sei membri.



Schema 14 Meccanismo di H-transfer tra il metanolo e la furfurale utilizzando MgO.

Nello *Schema 14* è rappresentato lo stesso meccanismo di cui appena discusso e proposto nella medesima reazione utilizzando MgO come catalizzatore. Si ipotizza che con il catalizzatore utilizzato nel presente lavoro si verifichi lo stesso meccanismo di reazione.

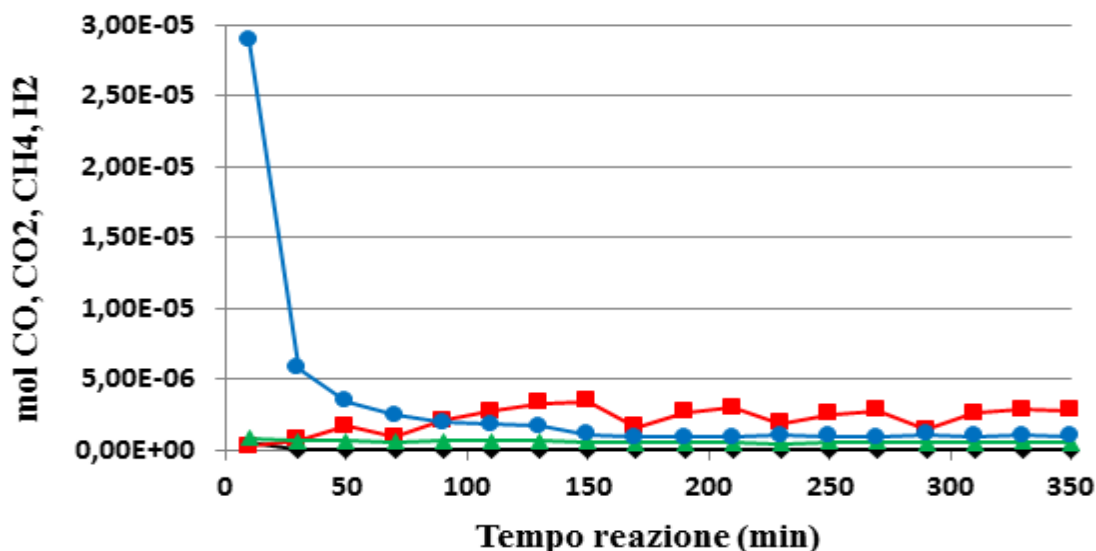


Figura 5-5 Andamento delle moli di CO (◆), CO₂ (■), CH₄ (▲) e H₂ (●) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, P=1atm, tempo di contatto 0,5 s

Dall'analisi della Figura 5-5 in cui è rappresentato l'andamento della componente gassosa durante le 6 ore della reazione a T=350°C e τ=0,5s, si può notare che nei primi minuti vi è un'elevata presenza di H₂ e una pressoché nulla presenza di CO₂ che difatti iniziamo a vedere solo dopo la 1^a ora di reazione. Al fine di comprendere questo diverso andamento è doveroso rappresentare ulteriori test catalitici effettuati.

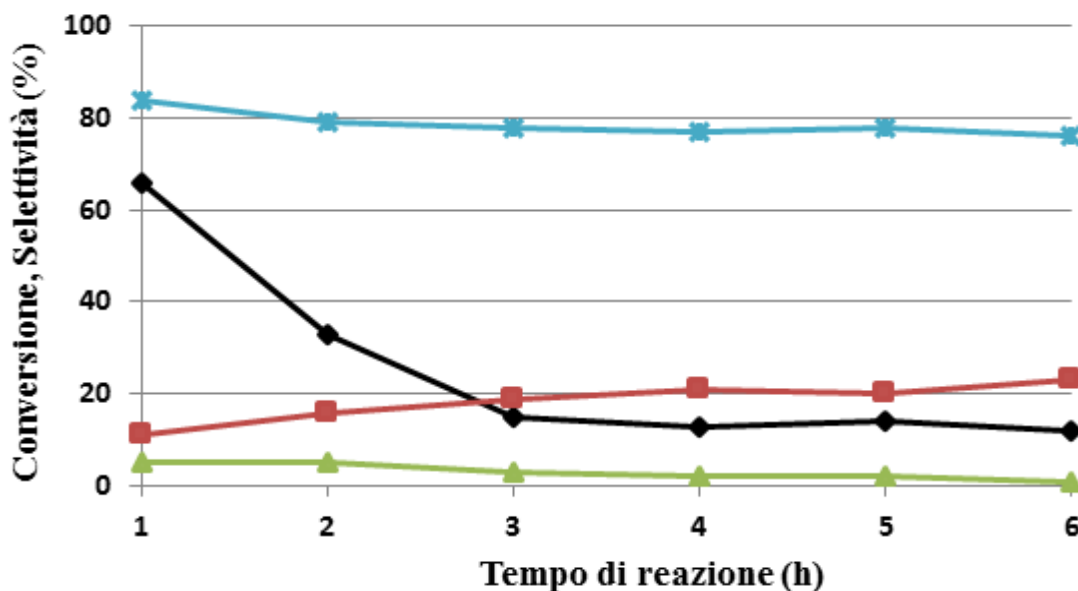


Figura 5-6 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=500°C, P=1atm, tempo di contatto=0,5 s (◆ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	66	11	5	84
2	33	16	5	79
3	15	19	3	78
4	13	21	2	77
5	14	20	2	78
6	12	23	1	76

Tabella 5-3 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=500°C, tempo di contatto 0,5 s.

Nel grafico di *Figura 5-6* e *Tabella 5-3* viene rappresentato l'andamento della conversione e delle selettività per la reazione di riduzione della furfurale alle medesime condizioni operative ma utilizzando una temperatura di 500°C. Da questo test si può osservare che a 500°C il catalizzatore presenta una elevata attività iniziale per poi disattivarsi, in particolare si vede che nella 1^a ora di reazione vi è un'elevata conversione della FU che però si dimezza dopo la 2^a ora e si stabilizza dalla 3^a ora in poi a bassi valori, come mostrato in *Tabella 5-3*. Inoltre il sistema si mostra essere anche scarsamente selettivo nei confronti della produzione di l'alcol furfurilico che, in queste condizioni, è prodotto in piccole quantità. Questo comportamento è probabilmente imputabile a reazioni di degradazione termica del substrato e reazioni parassite, che intervengono sul prodotto di reazione e che portano alla formazione di sottoprodotti non desiderati quantificati con il nome di *C-Loss*.

Dalle prove finora rappresentate emerge che, alla temperatura di 350°C, il catalizzatore, calcinato a 700°C è globalmente più attivo nella reazione di riduzione della FU, in presenza di CH₃OH come fonte di idrogeno. Quest'affermazione è chiaramente rappresentata nel prossimo grafico di *Figura 5-7* e *Tabella 5-4* in cui vengono confrontati i valori di conversione e selettività riferiti alla 1^a ora di reazione per le prove fino ad adesso descritte.

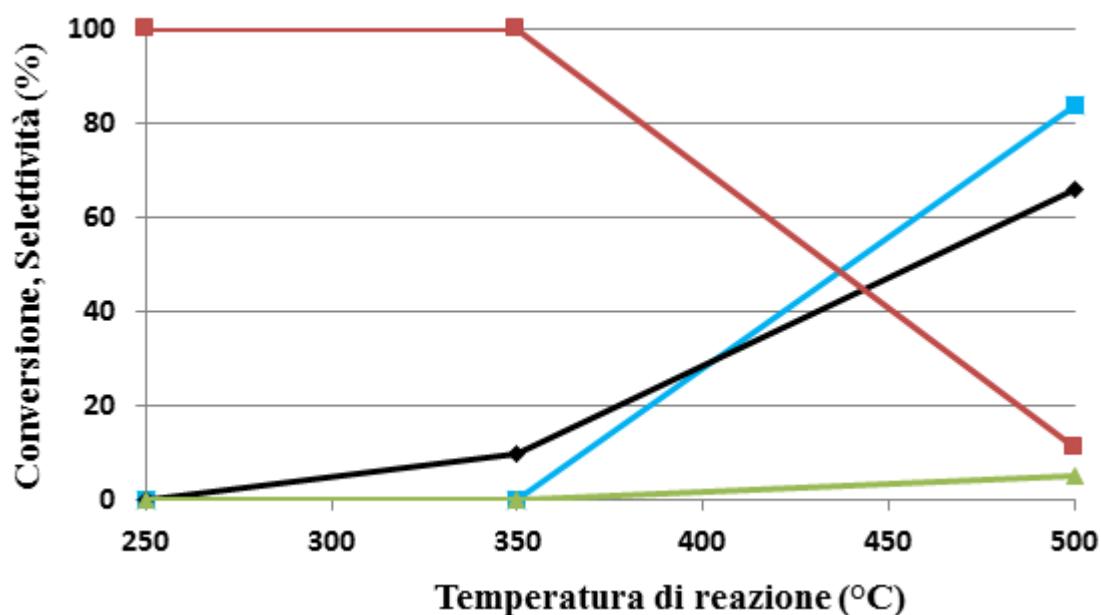


Figura 5-7 Andamento della conversione e delle selettività riferiti alla 1h di reazione in funzione della temperatura di reazione. $T=250\div 500^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 0,5 s. (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Conversione, Selettività (%mol)				
Temperatura di reazione (°C)	FU	FAL	MFU	C-Loss
250	0	/	/	/
350	10	100	0	0
500	66	11	5	84

Tabella 5-4 Andamento della conversione e delle selettività, per la 1^a ora di reazione a 250, 350 e 500°C, tempo di contatto 0,5 s.

Da questa prima analisi sull'effetto della temperatura si evince che il catalizzatore a base di CaO:

- è tanto più attivo nella conversione della furfurale quanto più alta è la temperatura, in particolare si vede che a 250°C la conversione è nulla mentre a 500°C è maggiore del 60%;
- è molto attivo nella conversione della FU a 500°C ma scarsamente selettivo nel prodotto principale (FAL). Ciò è probabilmente dovuto a reazioni di degradazione

del substrato e reazioni parassite che portano alla formazione di sottoprodotti non desiderati;

- è sostanzialmente inattivo nella reazione consecutiva di idrogenolisi da alcol furfurilico a 2-metilfurano.

Per una migliore comprensione dell'effetto della temperatura sulla reazione studiata sono stati effettuati ulteriori test catalitici utilizzando le stesse condizioni operative ma variando il tempo di contatto a 1,0 s. In particolare sono state effettuate prove a 250, 300, 350 e 400°C. Tra queste la prova a 250°C ci ha dato conferma che a questa temperatura il sistema non presenta alcuna attività verso il substrato, per cui non verrà rappresentata graficamente.

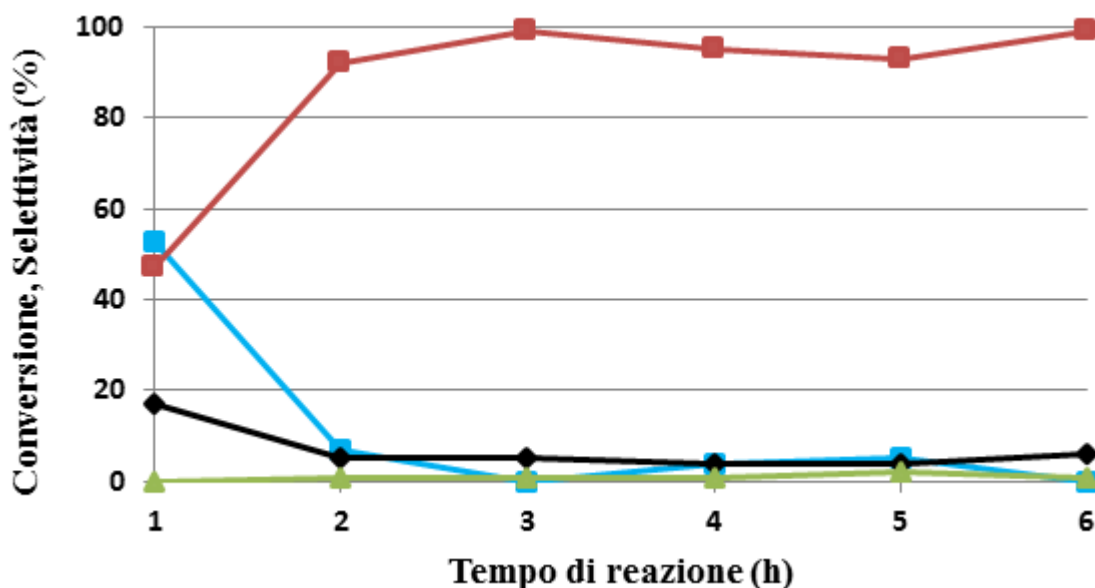


Figura 5-8 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,0 s

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

La Figura 5-8 rappresenta l'andamento della conversione della furfurale (FU), e delle selettività nei prodotti di riduzione alla temperatura di 300°C in funzione del tempo di reazione. Sebbene si veda che la conversione della furfurale sia molto bassa si possono evincere subito due importanti aspetti. Il primo è che nella 1^a ora di reazione il sistema si comporta in modo diverso rispetto alle successive cinque, infatti viene registrata una conversione molto più alta rispetto a quella ottenuta nelle successive ore; inoltre anche l'andamento della selettività in FAL e dei sottoprodotti C-Loss è differente. Il secondo è

che il sistema è stabile a partire dalla 2^a ora di reazione, sia per quanto riguarda la conversione del reagente FU che per le selettività dei prodotti, in particolar modo nei confronti dell'alcol furfurilico, come si può osservare in *Tabella 5-5*.

Conversione, Selettività (%mol)				
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	17	47	0	53
2	5	92	1	7
3	5	99	1	0
4	4	95	1	4
5	4	93	2	5
6	6	99	1	0

Tabella 5-5 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=300^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,0 s.

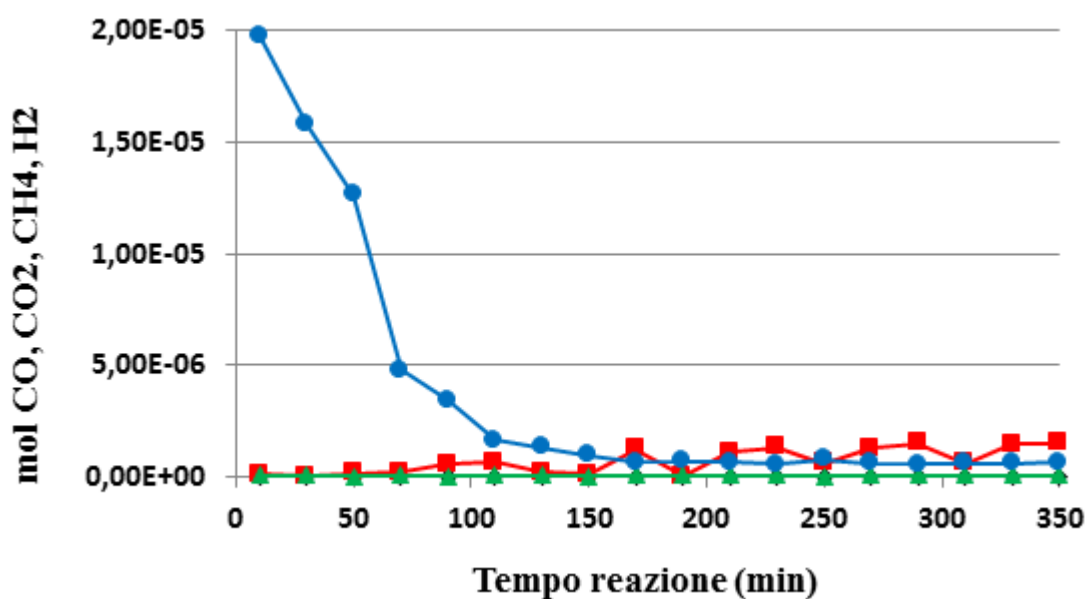


Figura 5-9 Andamento delle moli di CO (◆), CO₂ (■), CH₄ (▲) e H₂ (●) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,0 s.

L'andamento della fase gas per la prova a 300°C e tempo di contatto 1,0 s è sostanzialmente uguale a quello precedentemente rappresentato in Figura 5-5 riguardante la prova a 350°C e tempo di contatto 0,5 s, in cui inizialmente viene liberata una certa quantità di idrogeno che però non partecipa alla idrogenazione del furfurale e vi è l'assenza totale di CO₂ che di fatto iniziamo a vedere solo dopo la 1^a ora di reazione. In questo caso però, visti i risultati ottenuti per la fase liquida, è possibile fare con la fase gas un parallelismo. Molto probabilmente infatti i diversi andamenti iniziali sia per la fase liquida (Figura 5-8) che per la fase gas (Figura 5-9) sono correlati. L'elevata produzione di idrogeno iniziale che non partecipa alla reazione potrebbe essere giustificata dalla bassa produzione iniziale di FAL (che ricordiamo essere il principale prodotto di idrogenazione del FU) a favore di altri prodotti quantificati con il C-Loss. Tuttavia per effettuare delle considerazioni più dettagliate su ciò che avviene nella 1^a ora di reazione al catalizzatore utilizzato, e giustificare anche l'andamento della CO₂, bisogna rimandare a successivi e più precisi chiarimenti.

► Inoltre da ora in poi i grafici riguardanti gli andamenti delle specie gassose prodotte non verranno più rappresentati, salvo casi particolari, in quanto è stato riscontrato il medesimo andamento per ogni test catalitico e quindi, onde evitare di ripetere gli stessi risultati, non verranno discussi. ◀

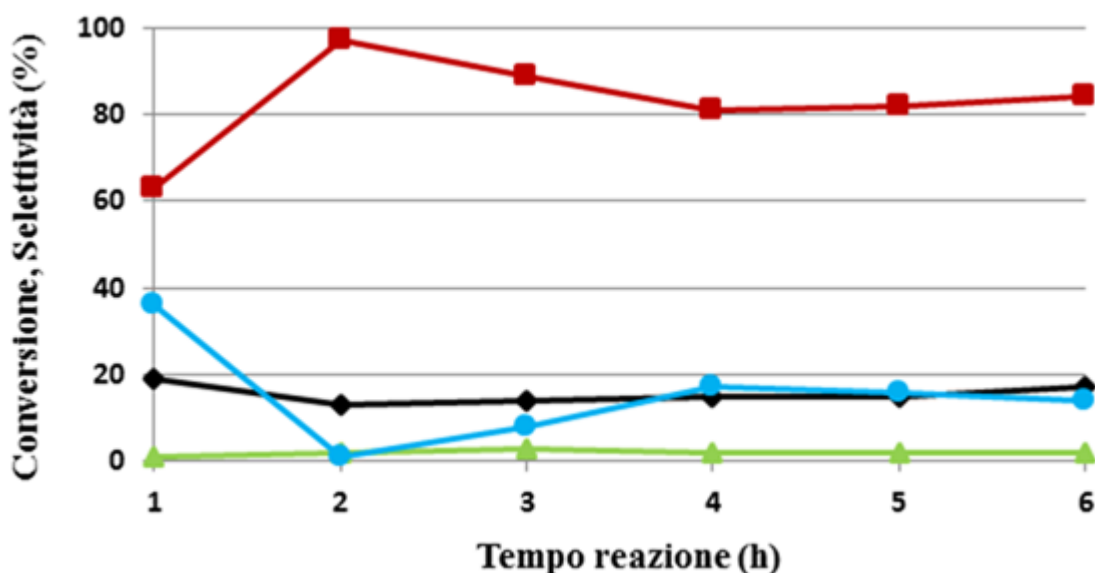


Figura 5-10 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,0 s

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ● C-Loss).

Il grafico in *Figura 5-10* rappresenta l'andamento delle conversioni e delle selettività per il test a 350°C e tempo di contatto 1,0 s, da cui si vede che rispetto al test a 300°C precedentemente rappresentato vi un sostanziale aumento della conversione della furfurale e una leggera perdita in selettività del FAL, come mostrato in *Tabella 5-6*. Anche in questo caso però possiamo notare il diverso andamento dei valori rappresentati tra la 1^a ora di reazione e le restanti cinque e una successiva stabilizzazione dei valori, sia di conversione che di selettività in FAL, a partire dalla 2^a ora di reazione.

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	19	63	1	36
2	13	97	2	1
3	14	89	3	8
4	15	81	2	17
5	15	82	2	16
6	17	84	2	14

Tabella 5-6 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,0 s.

L'ultimo test catalitico effettuato allo scopo di determinare le migliori condizioni di temperatura per la reazione di riduzione della furfurale ad alcol furfurilico in presenza di metanolo, è stata a 400°C e tempo di contatto 1,0 s.

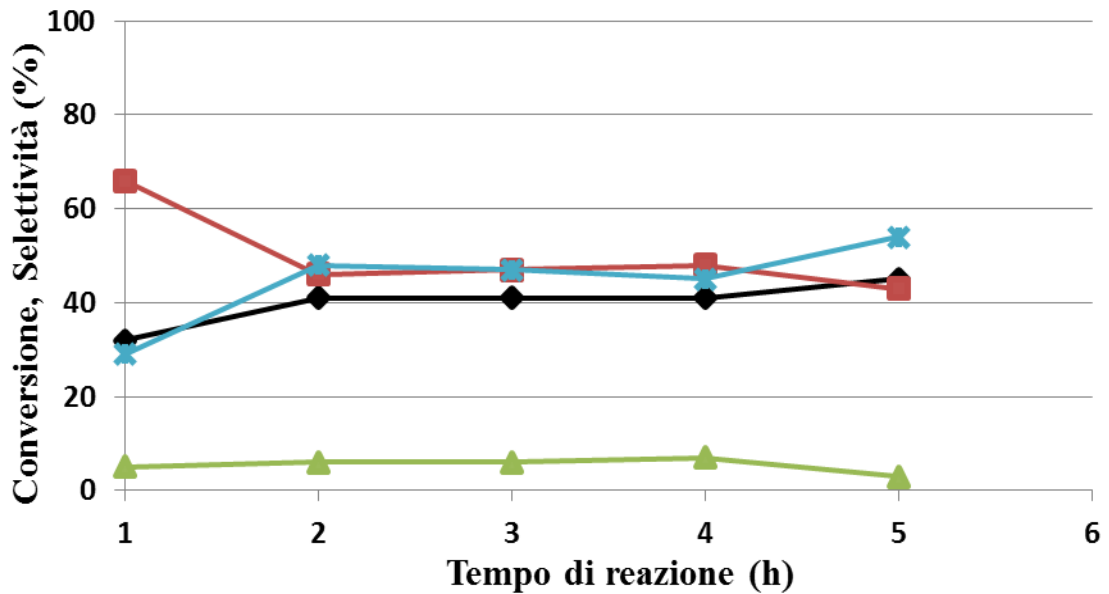


Figura 5-11 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: $T=400^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto $1,0\text{ s}$

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Da quest'ultima prova possiamo dedurre che, in queste condizioni operative, a partire dalla temperatura di 400°C reazioni di degradazione del substrato, di polimerizzazione o di formazione di specie carboniose pesanti sono favorite a discapito del prodotto di nostro interesse, l'alcol furfurilico. Difatti sebbene i valori di conversione siano molto alti, come mostrato in Tabella 5-7, solo meno del 50% viene trasformato in FAL. Inoltre a partire da queste temperature la FU è maggiormente soggetta a reazioni che portano alla formazioni di oligomeri o comunque composti pesanti che, come accaduto in questa prova, possono occludere i capillari entro cui i reagenti vengono inviati al reattore, provocando innalzamento di pressione nell'impianto e conseguente interruzione della reattività dopo la 5^a ora di reazione come mostrato in Figura 5-11.

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	32	66	5	29
2	41	46	6	48
3	41	47	6	47
4	41	48	7	45
5	45	43	3	54
6	/	/	/	/

Tabella 5-7 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 1,0 s.

Dalla seconda serie di test catalitici svolti a tempo di contatto 1,0 s, focalizzati sull'effetto della temperatura e del tempo reazione, risulta ancora una volta che 350°C è la temperatura alla quale il catalizzatore svolge la sua miglior attività catalitica. Per rendere maggiormente chiara questa affermazione verrà rappresentato un grafico in cui vengono confrontati i valori di conversione e selettività dei test appena rappresentati e svolti alle temperature di 250, 300, 350 e 400°C, e tempo di contatto 1,0 s.

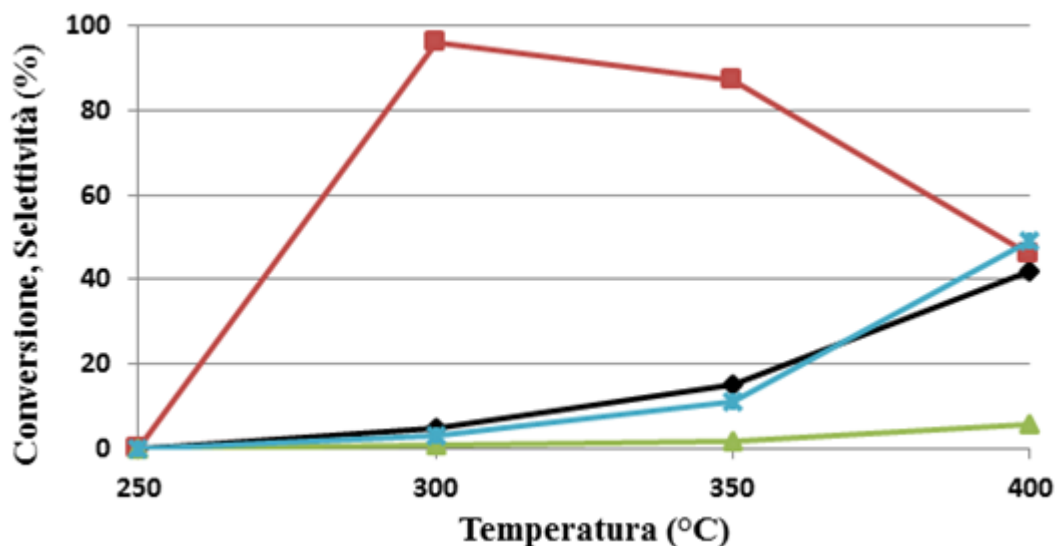


Figura 5-12 Andamento medio della conversione e delle selettività, ricavato tra la 2^a e la 6^a ora di reazione a 250, 300, 350 e 400°C, P=1atm, tempo di contatto 1,0 s.

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Dal grafico riassuntivo in *Figura 5-12* si evince che mentre a 250°C il catalizzatore non è attivo nella reazione di riduzione della FU a 400°C la produzione di sottoprodotti carboniosi dovuti alla degradazione del substrato è favorita a discapito dell'alcol furfurilico; al contrario a 300 °C e 350°C si hanno risultati molto soddisfacenti. In particolare osservando la *Tabella 5-8* si nota che per la prova a 350°C sia la conversione della FU che la resa in FAL sono circa il triplo rispetto alla prova a 300°C, il che promuove ancora una volta la temperatura di **350°C** come quella ottimale per condurre la reazione di riduzione della furfurale.

Temperatura di reazione (°C)	Conversione, Selettività (%mol)				Resa (%mol)
	FU	FAL	MFU	C-Loss	FAL
250	0	/	/	/	/
300	5	96	1	3	5
350	15	87	2	11	13
400	42	46	6	49	19

Tabella 5-8 Andamento **medio** della conversione, delle selettività e delle rese, ricavato tra la 2^a e la 6^a ora di reazione a, tempo di contatto 1,0 s, T=250÷400°C.

Nella *Tabella 5-8*, per la prima volta nel presente lavoro, sono riportati i **valori medi** di conversione, selettività e resa ricavati tra la 2^a e 6^a ora di reazione, per le prove a 250, 300, 350 e 400°C. La scelta di utilizzare per queste prove i valori medi di conversione e selettività tra la 2^a e 6^a ora di reazione, per confrontare i diversi test catalitici, deriva dalle seguenti riflessioni:

- ✓ Tra la 2^a e 6^a ora di reazione i valori di conversione e selettività rimangono, a meno di errore, pressoché costanti e quindi rappresentabili con il valore della media aritmetica;
- ✓ La 1^a ora di reazione presenta valori di conversione e selettività non in relazione con quelli delle successive cinque e quindi esclusi dalla media.

Caratterizzazione sui catalizzatori scaricati

Le caratterizzazioni eseguite sui catalizzatori scaricati ed utilizzati nelle prove riportate in precedenza sono state effettuate con l'intento di ricavare prove che permettano di avvalorare le ipotesi fatte in precedenza, secondo le quali la perdita al bilancio al carbonio in funzione dell'aumento di temperatura sia dovuta alla formazione di composti carboniosi pesanti derivanti da fenomeni di degradazione termica che coinvolgono reagente e prodotti di reazioni e che vanno a depositarsi sulla superficie del catalizzatore. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sulla possibilità di ricavare delle informazioni utili a questo scopo mediante l'utilizzo di analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA/DTA).

Per cercare di valutare la quantità di composti carboniosi depositati sulla superficie del catalizzatore le analisi termiche sono state eseguite sui campioni scaricati dalle prove catalitiche effettuate alle diverse temperature (300, 350, 400°C), in modo tale da verificare se fosse presente una possibile correlazione tra l'eventuale perdita in peso e il C-Loss.

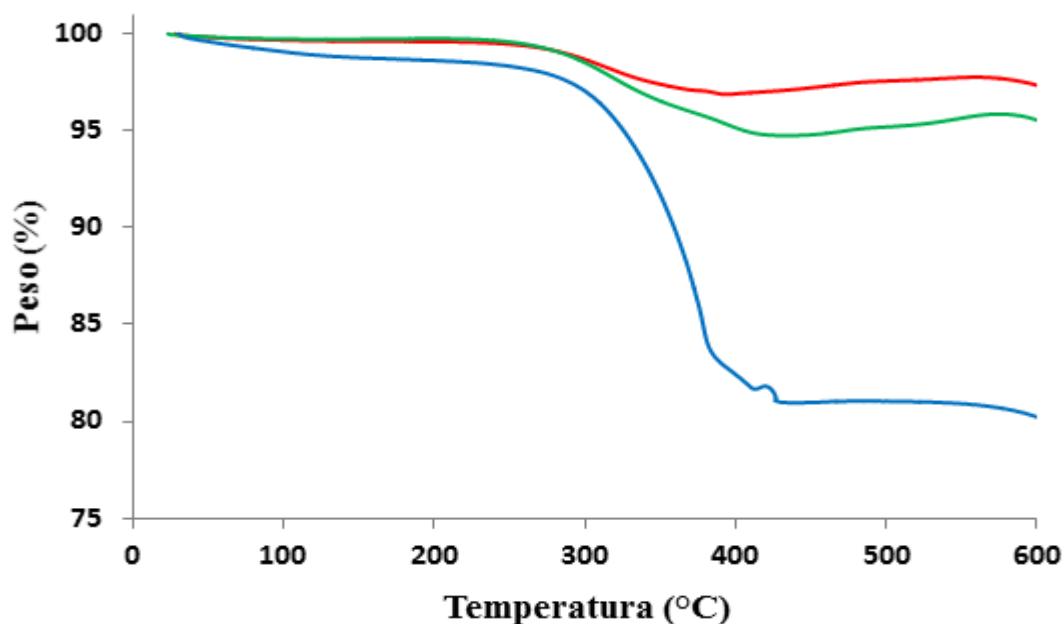


Figura 5-13 Analisi termogravimetrica in aria del catalizzatore utilizzato nella prova a 300°C (—), 350°C(—) e 400°C(—).

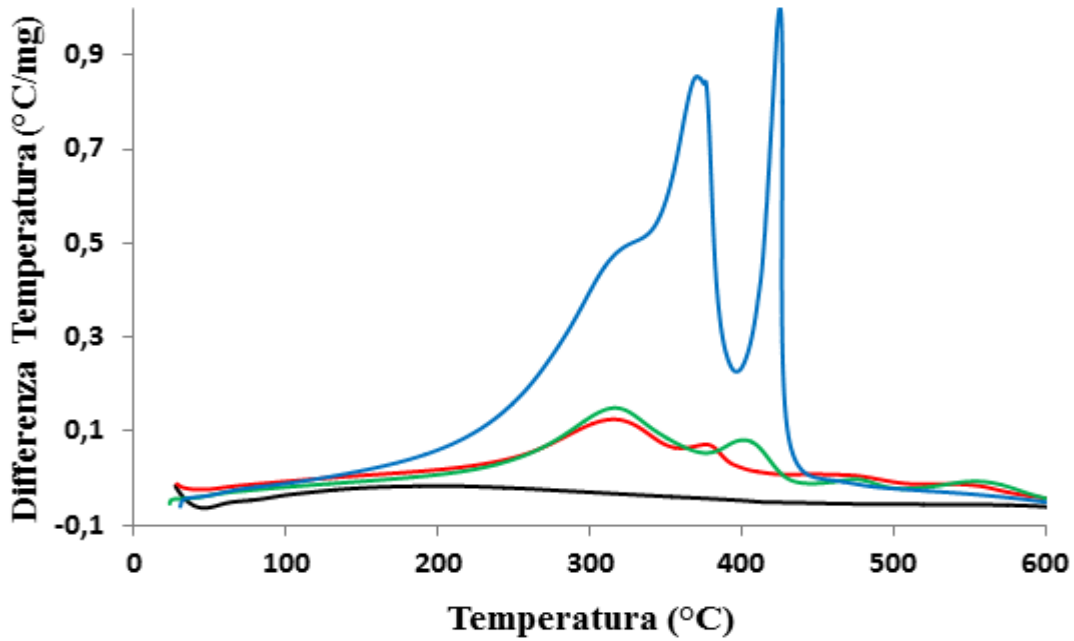


Figura 5-14 Analisi termica differenziale in aria del catalizzatore utilizzato nella prova a 300°C (—), 350°C(—) e 400°C(—).

Dall'analisi termogravimetrica effettuata in aria, e rappresentata in *Figura 5-13* si registra tra 250 e 450°C una perdita del 3%, 5% e 19% in peso rispettivamente per i campioni utilizzati alle temperature di 300, 350, 400°C. inoltre dall'analisi termica differenziale in *Figura 5-14* si evince che i fenomeni correlati a queste perdite in peso sono tutti esotermici e in particolare dovuti alla combustione delle specie carboniose depositate sul catalizzatore durante le 6 ore di reazione. In modo analogo si può spiegare anche la maggiore differenza di temperatura registrata dalla DTA, questa infatti aumenta all'aumentare della temperatura di reazione ed è in accordo con la combustione di una maggiore quantità di pesanti che si sono formati sulla superficie del catalizzatore.

Temperatura di reazione (°C)	C-Loss (%)	Δ peso (%)
300	3	3
350	11	5
400	49	19

Tabella 5-9 Relazione tra C-Loss e perdita in peso della TGA in funzione della temperatura di reazione utilizzata.

Dalla *Tabella 5-9* si può osservare una correlazione tra l'aumento progressivo della perdita in peso subita dal catalizzatore tra 250 e 450°C e l'aumento del C-Loss in funzione della temperatura di reazione utilizzata. Tuttavia si ipotizza che le specie depositate sul catalizzatore non siano tutte della stessa tipologia. Questa affermazione è giustificata dalla presenza di due differenti picchi esotermici per tutti e tre i campioni (meglio evidenziati nel termogramma differenziale del campione utilizzato a 400°C in *Figura 5-14*). Così come nel precedente studio con l'MgO¹², si ipotizza che sulla superficie del catalizzatore si vengano a formare delle specie oligomeriche derivanti da fenomeni di condensazione o polimerizzazione che avvengono tra le specie furaniche coinvolte nella reazione, la FU e il FAL. Questa ipotesi può essere supportata in prima istanza dallo studio di Gonzales et al.¹¹⁵ i quali si sono occupati della sintesi e della caratterizzazione di polimeri derivanti dal FAL e aventi la seguente struttura (*Figura 5-15*):

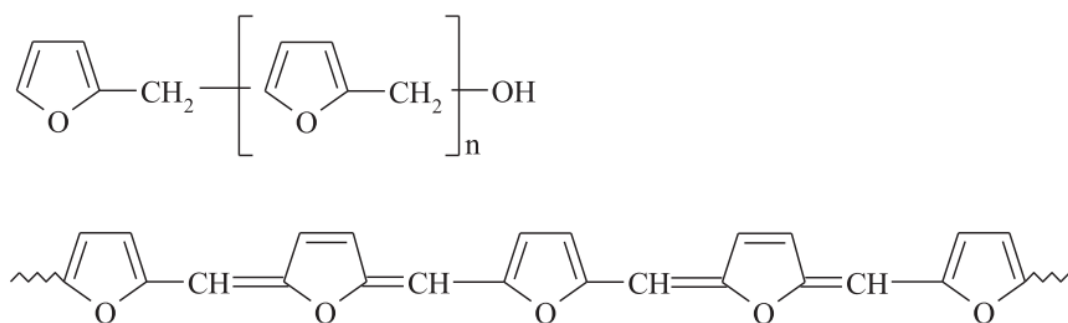
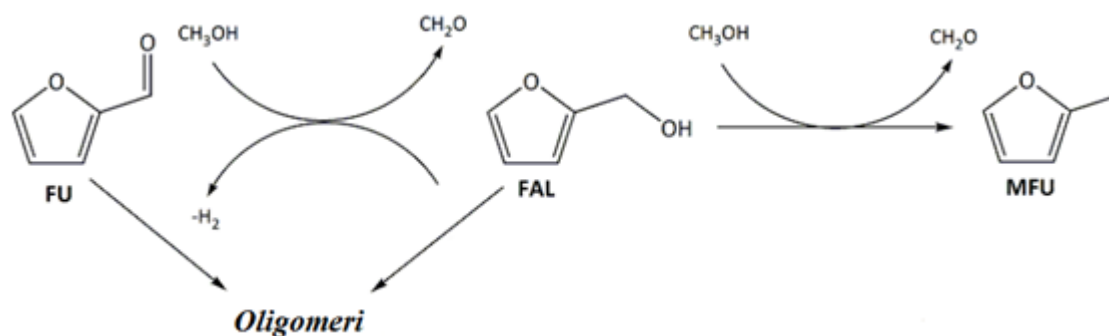


Figura 5-15 Struttura dei polimeri del FAL.

In particolare analisi termogravimetriche e termiche differenziali eseguite in aria riportano che tali specie polimeriche subiscono una perdita in peso associata ad un picco esotermico a temperature prossime ai 330°C, temperatura in accordo con le perdite in peso registrate per i catalizzatori scaricati. Un'ulteriore prova è stata riscontrata nel lavoro di Kikhtyanin et al.¹¹⁶ i quali riportano come la formazione di pesanti sulla superficie del catalizzatore ne provochi una rapida disattivazione in processi eseguiti in fase liquida con zeoliti e volti allo studio della reazione di condensazione aldolica tra la FU e acetone; analisi termogravimetriche eseguite in aria sui catalizzatori utilizzati in queste prove riportano perdite in peso a temperature comprese tra i 380 e i 460°C.

A seguito delle caratterizzazioni effettuate è quindi possibile affermare che il progressivo aumento dell'ammacco al bilancio al carbonio registrato all'aumentare della temperatura

di reazione sia imputabile a reazioni di degradazione termica, che coinvolgono i composti furanici, che portano alla formazione di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore. Sulla base di queste informazioni è possibile effettuare una prima ipotesi del meccanismo con il quale avviene la reazione di riduzione della FU (Schema 15) ed in particolare da dove derivino i composti di degradazione.



Schema 15 Meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU.

La suddetta evidenza sperimentale inoltre ci conferma che a partire da una temperatura compresa tra i 350 e i 400°C la reazione di riduzione del furfurale in presenza di metanolo è molto spostata verso prodotti di degradazione a discapito dell'alcol furfurilico, prodotto di principale interesse nel presente studio.

Dopo un'attenta analisi sui test condotti finora, l'aspetto che desta maggiore attenzione e che necessita di una miglior comprensione è il diverso andamento della reazione nella 1^a ora rispetto alle restanti cinque ore, dovuto probabilmente ad una modificazione del sistema catalitico utilizzato. Sebbene questo fenomeno è ancora di difficile comprensione possiamo avallare una ipotesi, per cui:

- ✓ visti i dati raccolti dai test catalitici per la *fase liquida* che mostrano un diverso andamento di conversione e selettività nella 1^a ora di reazione rispetto alle successive cinque;
- ✓ visti i dati raccolti per la *fase gas*, in cui si può osservare che durante la 1^a ora di reazione vi è un'elevata produzione di idrogeno molecolare (H₂) e nessuna traccia di anidride carbonica (CO₂), rispetto alle successive cinque in cui si rileva una certa quantità di CO₂ che si stabilizza a valori pressoché costanti e dove l'elevata produzione iniziale di H₂ diminuisce drasticamente fino anch'esso a valori pressoché costanti;

- ✓ visto l'utilizzo di un *catalizzatore basico* (CaO) che come noto in letteratura, può adsorbire CO₂ anche se presente nell'aria;
- ✓ visto l'utilizzo di un catalizzatore il cui precursore è un carbonato e che quindi in presenza di CO₂ può ritornare nella forma carbonata;

è ragionevole ipotizzare che il catalizzatore subisca durante la prima ora di reazione un fenomeno di ricarbonatazione.

Per confermare questa ipotesi e comprendere meglio le ragioni del diverso comportamento del catalizzatore nella 1^a ora di reazione e nelle restanti cinque sono state effettuate **caratterizzazioni XRD** (in cui sono stati confrontati i diffrattogrammi del catalizzatore scaricato al termine delle 6 ore di reazione a 350°C, del catalizzatore fresco calcinato a 700°C e del CaCO₃, con quelli del CaO e del CaCO₃ registrati con gli standard JCPDS) e una **caratterizzazione TGA** sul catalizzatore scaricato.

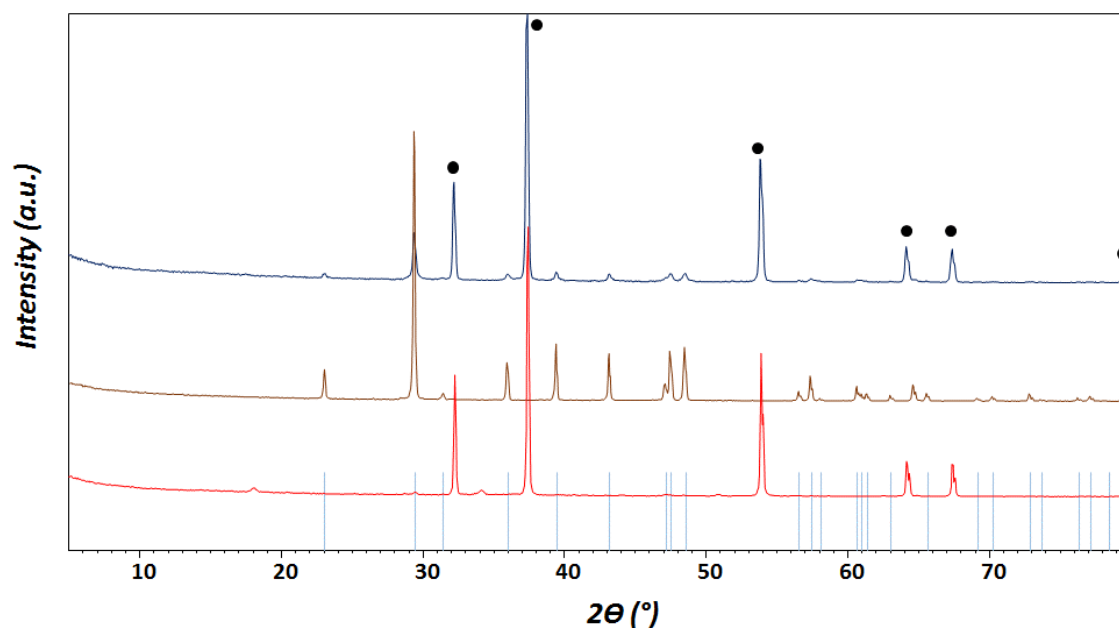


Figura 5-16 Diffrattogrammi CaO fresco calcinato 700°C (—), CaO scaricato dopo reazione a 350°C (—) del CaCO₃ commerciale calcinato 500°C (—) confrontato con riflessi standard di CaCO₃ calcite (—) e CaO (●).

Dal confronto rappresentato in *Figura 5-16* emerge che effettivamente il catalizzatore scaricato ha avuto una parziale ricarbonatazione confermata dalla sovrapposizione della maggior parte dei riflessi con il diffrattogramma del CaCO₃ commerciale calcinato a 500°C e con quelli dello standard della calcite. Tuttavia la fase di CaO non è scomparsa definitivamente ma è, anzi, ancora la componente principale della struttura cristallina del

catalizzatore, aspetto anche questo confermato sia dal confronto con lo standard di riferimento del CaO che con il diffrattogramma del catalizzatore fresco calcinato a 700°C. Queste seppur lievi modificazioni della struttura del catalizzatore, lasciano intendere che la struttura del catalizzatore non sia più solamente quella del CaO ma una nuova fase mista di CaO e CaCO₃ che si viene a formare nel corso della reazione. È quindi possibile ipotizzare che durante la prima ora di reazione il catalizzatore sia coinvolto in due fenomeni in basilare competizione tra loro: da un lato le il processo di ricarbonatazione parziale ad opera delle interazioni con il metanolo presente nella corrente di alimentazione, dall'altra la reazione di riduzione per hydrogen transfer della FU. Tale competizione si può inoltre ipotizzare che sia responsabile del diverso comportamento, in termini di performance catalitiche, registrato tra la prima e le successive ore di reazione.

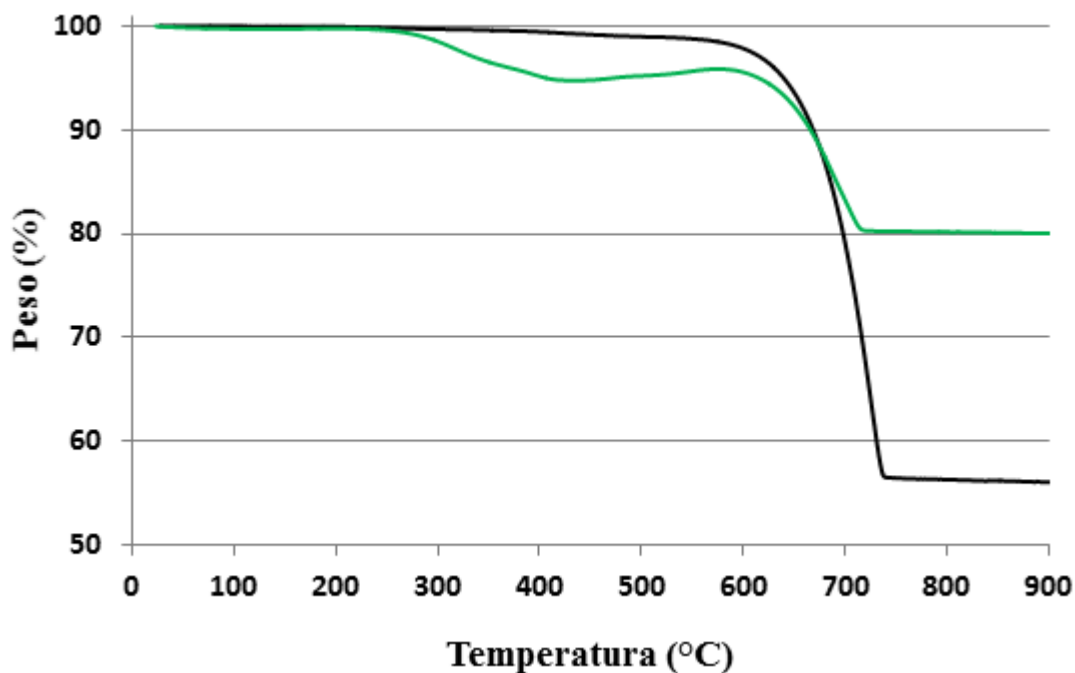


Figura 5-17 Analisi termogravimetrica in aria del precursore essiccato a 120°C (—) e del catalizzatore scaricato(—) dopo reazione a $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,0s, $t=6\text{h}$.

Per avvalorare questa ipotesi è stata effettuata una caratterizzazione TGA sul catalizzatore scaricato dopo reazione a 350°C. Dal termogramma di *Figura 5-17* si può notare che il catalizzatore scaricato oltre a subire una perdita in peso del 5% tra 250 e 450°C dovuta alla rimozione dei depositi carboniosi (come già discusso per *Figura 5-13* e *Figura 5-14*), subisce una seconda perdita in peso centrata attorno ai 700°C, stessa temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso corrispondente alla decomposizione del

precursore del catalizzatore (CaCO_3) per formare la fase dell'ossido. La perdita, seppur di minor entità in termini di peso (15% per il catalizzatore scaricato contro il 44% precursore), è proprio dovuta alla decomposizione di quella parte di CaO bulk che durante la prima ora di reazione viene ricarbonatata a seguito delle interazioni con il metanolo. Quest'ulteriore analisi, unita a quella XRD, conferma la presenza di una fase di CaCO_3 nel catalizzatore scaricato e più in particolare possiamo affermare che durante la 1^a ora di reazione il catalizzatore subisce un transiente strutturale che porta alla formazione di una fase mista di CaO e di CaCO_3 che come mostrato nei precedenti test catalitici risulta meno attivo, in termini di conversione, ma stabile nei confronti del substrato utilizzato, rispetto al solo CaO .

Dunque da questa attenta analisi possiamo ora spiegare l'andamento iniziale della fase gas per le specie H_2 e CO_2 di cui avevamo parzialmente discusso per la *Figura 5-9* e che avevamo rimandato a successive considerazioni. Nonostante il meccanismo di carbonatazione non sia ancora ben chiaro si può ipotizzare che nella 1^a ora di reazione, in cui il catalizzatore risulta maggiormente attivo ma meno selettivo in FAL, ci sia una competizione sui siti attivi del catalizzatore tra la reazione di H-transfer e la reazione di carbonatazione che coinvolgono entrambe il metanolo. Si ipotizza inoltre che durante la reazione di carbonatazione viene trasferita una molecola di CO_2 e viene liberato H_2 molecolare che di fatto non partecipa alla reazione di H-transfer.

5.3.3. Effetto del tempo di contatto

I test catalitici finora rappresentati sono stati effettuati allo scopo di determinare due importanti condizioni: la temperatura ottimale di calcinazione del catalizzatore (700°C) e la temperatura ottimale di reazione (350°C). Tuttavia esiste ancora un importante margine di miglioramento per la reazione studiata, questo è il *tempo di contatto*.

Già da test catalitici precedenti infatti si è visto che per la prova a 350°C passando da tempo di contatto 0,5 a 1,0 s la conversione aumentava mediamente di un 8%, come mostrato in *Figura 5-18* il che ha fatto dedurre che lavorando a tempi di contatti ancora maggiori si potessero raggiungere migliori risultati.

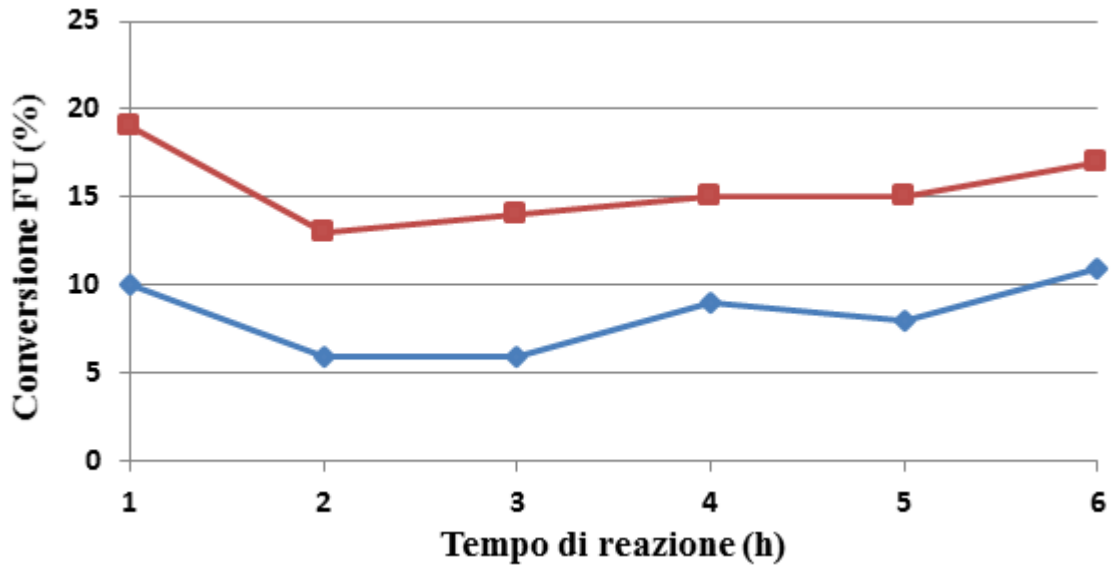


Figura 5-18 Andamento della conversione della furfurale in funzione del tempo di reazione.
 $T=350^{\circ}\text{C}$, tempi di contatto (◆ 0,5 s, ■ 1,0 s).

In questo paragrafo viene studiato l'effetto del tempo di contatto sulla reazione di riduzione della furfurale ad alcol furfurilico, alle condizioni operative $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ atm}$, rapporto molare $\text{FU}/\text{CH}_3\text{OH} = 1/10$ (5%FU – 50 % CH_3OH – 45% N_2), tempo reazione=6h, in cui il tempo di contatto è stato variato tra 0,5 e 2,0 s. È importante sottolineare che la variazione del tempo di contatto è stata effettuato variando il volume di catalizzatore e non la portata in ingresso al reattore che è stata mantenuta costante per tutti i test catalitici effettuati a 60 ml/min .

Le prove a 0,5 e 1,0 s verranno discusse ma non rappresentate in quanto già presenti nel paragrafo precedente (*Figura 5-4* e *Figura 5-10* rispettivamente).

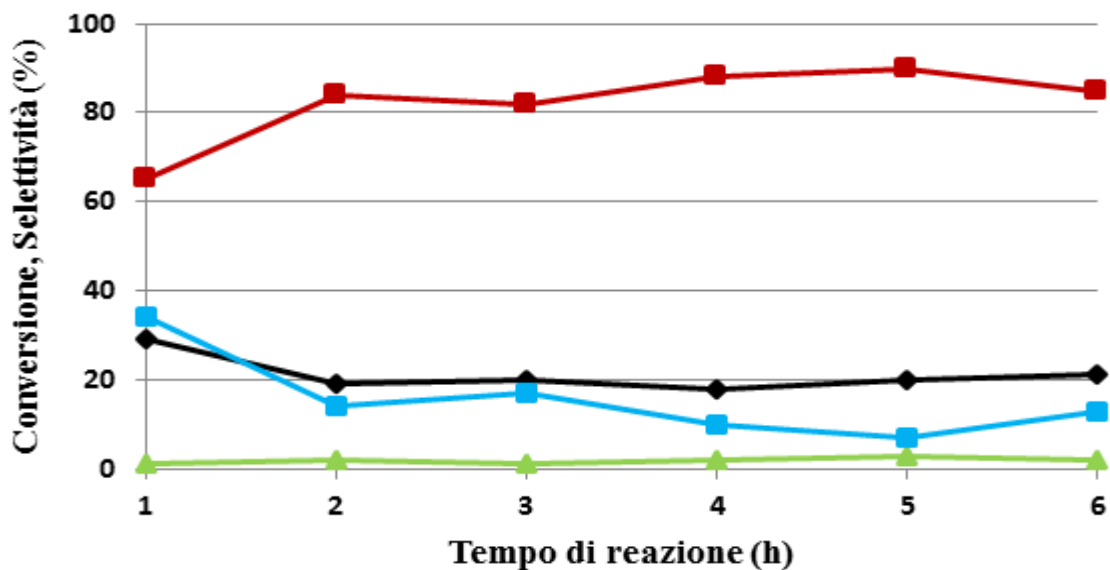


Figura 5-19 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 50% CH_3OH – 45% N_2 , tempo di contatto 1,5 s (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

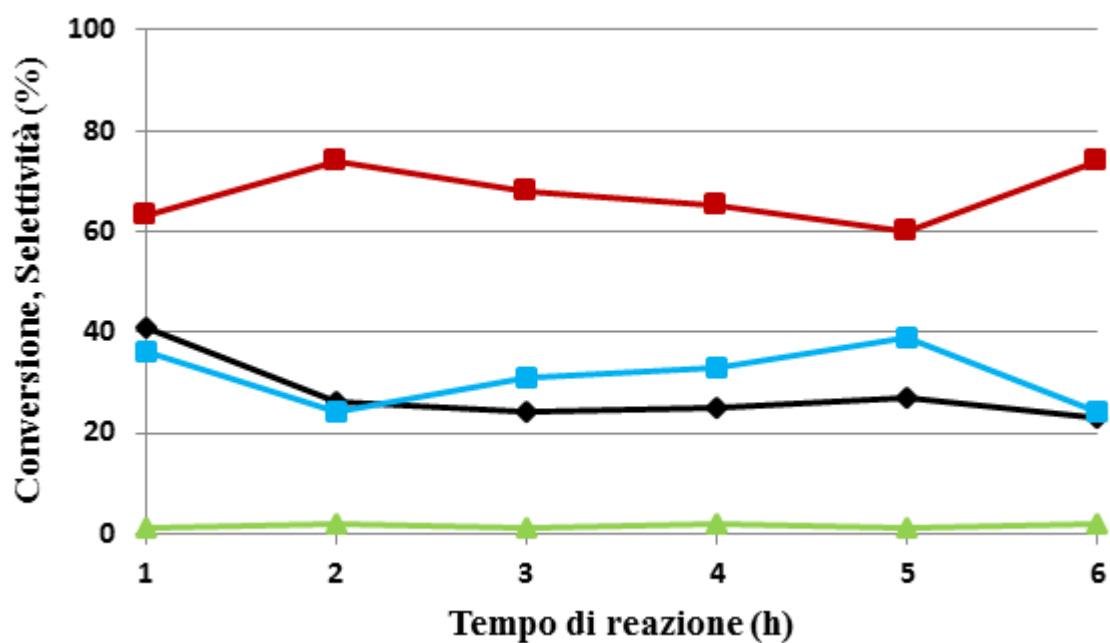


Figura 5-20 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 50% CH_3OH – 45% N_2 , tempo di contatto 2,0 s (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Conversione, Selettività (%mol)				
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	29	65	1	34
2	19	84	2	14
3	20	82	1	17
4	18	88	2	10
5	20	90	3	7
6	21	85	2	13

Tabella 5-10 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.
Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,5 s.

Conversione, Selettività (%mol)				
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	41	63	1	36
2	26	74	2	24
3	24	68	1	31
4	25	65	2	33
5	27	60	1	39
6	23	74	2	24

Tabella 5-11 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.
Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 2,0 s.

Le Figura 5-19 e Figura 5-20 (Tabella 5-10 e Tabella 5-11) rappresentano le prove condotte a 350°C utilizzando tempo di contatto 1,5 e 2,0 s rispettivamente. Rispetto alle prove a 0,5 e 1,0 s vi è effettivamente un aumento della conversione della FU e una diminuzione della selettività in FAL a favore di sottoprodotti meglio quantificati come C-Loss. Per comprendere meglio l'effetto del tempo di contatto sulla reazione studiata e visualizzare in modo più chiaro gli andamenti delle conversioni della FU e delle selettività del FAL sono stati realizzati grafici distinti per queste due grandezze in funzione del tempo di contatto e del tempo di reazione.

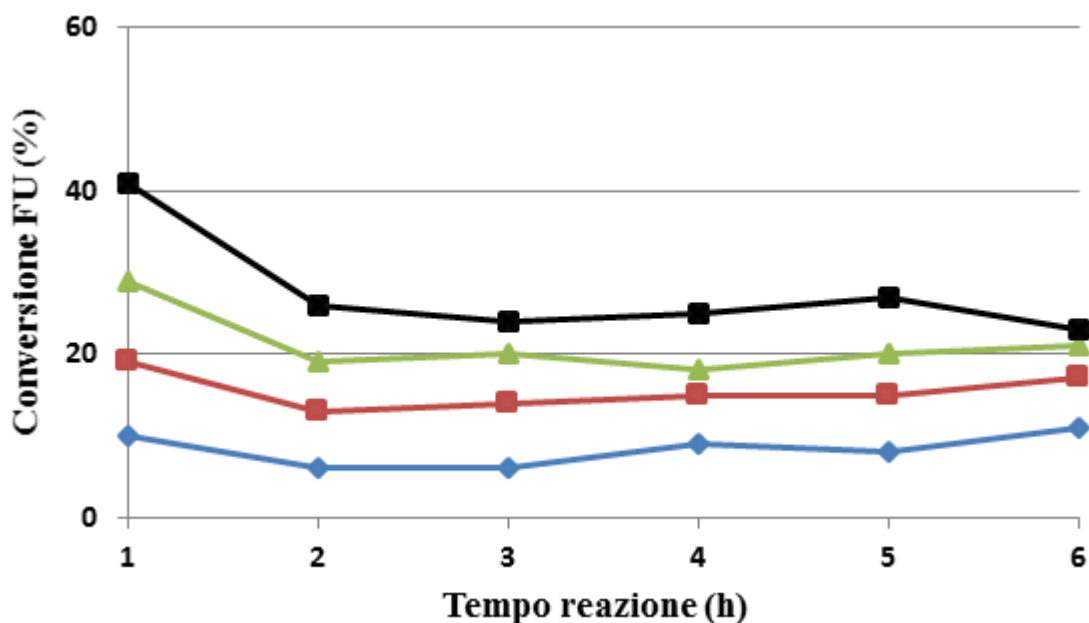


Figura 5-21 Andamento della conversione della furfurale in funzione del tempo di reazione.

$T=350^{\circ}\text{C}$, tempi di contatto (◆ 0,5s, ■ 1,0s, ▲ 1,5s, ■ 2,0s).

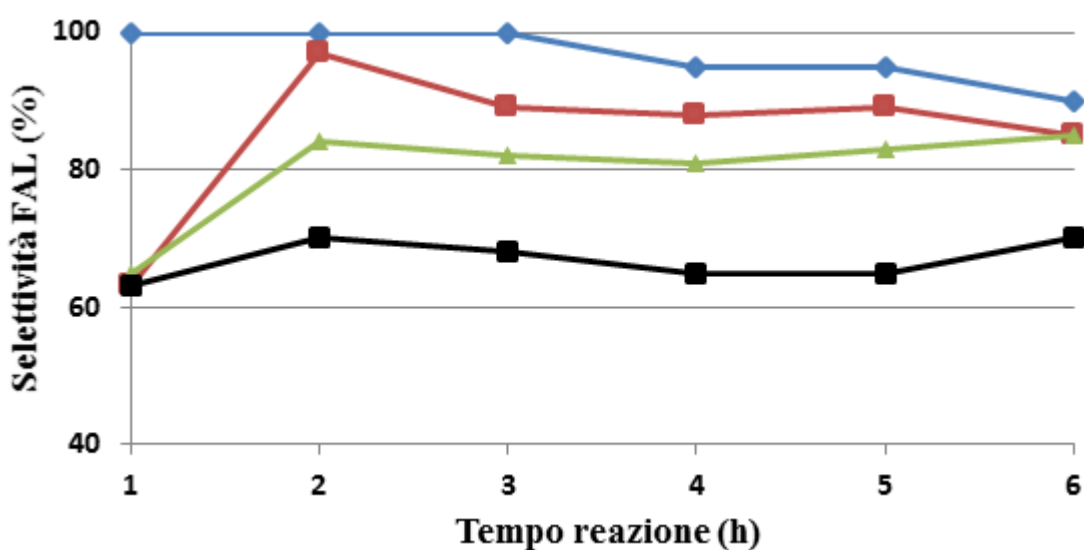


Figura 5-22 Andamento della selettività in FAL in funzione del tempo di reazione. $T=350^{\circ}\text{C}$,

tempi di contatto (◆ 0,5s, ■ 1,0s, ▲ 1,5s, ■ 2,0s).

Nel grafico di Figura 5-21 sono rappresentati gli andamenti delle conversioni della furfurale per ogni tempo di contatto in funzione del tempo di reazione, nel quale si distinguono subito due importanti aspetti:

- all'aumentare del tempo di contatto aumenta la conversione della FU;

- per tutte le prove è ben evidenziato il diverso comportamento tra la 1^a ora di reazione e le restanti cinque in cui la conversione rimane stabile, come mostrato in *Tabella 5-12*.

Tempo di reazione (h)	Conversione FU (%mol)			
	<i>0,5s</i>	<i>1,0s</i>	<i>1,5s</i>	<i>2,0s</i>
1	10	19	29	41
2	6	13	19	26
3	6	14	20	24
4	9	15	18	25
5	8	15	20	27
6	11	17	21	23

Tabella 5-12 Andamento della conversione della FU in funzione del tempo di reazione e del tempo di contatto, $T=350^{\circ}\text{C}$.

Tempo di reazione (h)	Selettività FU (%mol)			
	<i>0,5s</i>	<i>1,0s</i>	<i>1,5s</i>	<i>2,0s</i>
1	100	63	65	63
2	100	97	84	70
3	100	89	82	68
4	95	88	81	65
5	95	90	83	63
6	90	85	85	70

Tabella 5-13 Andamento della selettività in FAL in funzione del tempo di reazione e del tempo di contatto, $T=350^{\circ}\text{C}$.

Nel grafico di *Figura 5-22* invece, sono rappresentati gli andamenti delle selettività dell'alcol furfurilico in funzione del tempo di reazione da cui si può notare che all'aumentare del tempo di contatto c'è una diminuzione della selettività. Anche in questo caso, a meno della prova a tempo di contatto 0,5 s, come mostrato in *Tabella 5-13*, in cui

la piccola quantità di FU convertita è completamente trasformata in FAL, si riscontra indipendentemente dal tempo di contatto il diverso andamento tra la 1^a ora e le restanti cinque.

Infine per individuare la condizione migliore di tempo di contatto è stata realizzata una tabella in cui sono stati inseriti i valori di conversione, selettività e resa in FAL mediati tra la 2^a e la 6^a ora.

Tempo di contatto (s)	Conversione, Selettività (%mol)				Resa (%mol)
	FU	FAL	MFU	C-Loss	FAL
0,5	8	96	1	4	8
1,0	15	90	2	11	14
1,5	20	83	2	12	17
2,0	25	67	2	30	17

Tabella 5-14 Andamento *medio* della conversione, delle selettività e delle resa, ricavato tra la 2^a e la 6^a ora di reazione a $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 0,5÷2,0 s.

Dalla *Tabella 5-14* si evincono chiaramente tutti gli andamenti delle conversioni e selettività precedentemente discussi. In particolare il dato che desta maggiore attenzione e che ci permette di individuare la condizione di tempo di contatto migliore è la **resa** in alcol furfurilico. Infatti benché all'aumentare del tempo di contatto la conversione aumenti, la selettività in FAL diminuisce in modo più repentino, che in termini di resa vuol dire meno prodotto d'interesse e maggiore produzione di sottoprodotti di scarto che possono creare tra l'altro problemi tecnici all'andamento della reattività.

Aumentando il tempo di contatto le specie furaniche, in particolare l'alcol furfurilico, sono in contatto con il catalizzatore per un tempo maggiore. Quindi avendo ipotizzato dall'analisi termogravimetrica dei catalizzatori scaricati la presenza di depositi carboniosi di origine principalmente polimerica, è ragionevole dedurre che aumentando il tempo di contatto si favoriscano le reazioni che portano a questi sottoprodotti con conseguente aumento della perdita di bilancio al carbonio. Inoltre l'aumento del C-Loss con il tempo di contatto è segno del fatto che le reazioni di degradazione che avvengono sulla FU o sul

FAL e le reazioni che portano alla formazione dei pesanti sono classificabili come reazioni consecutive.

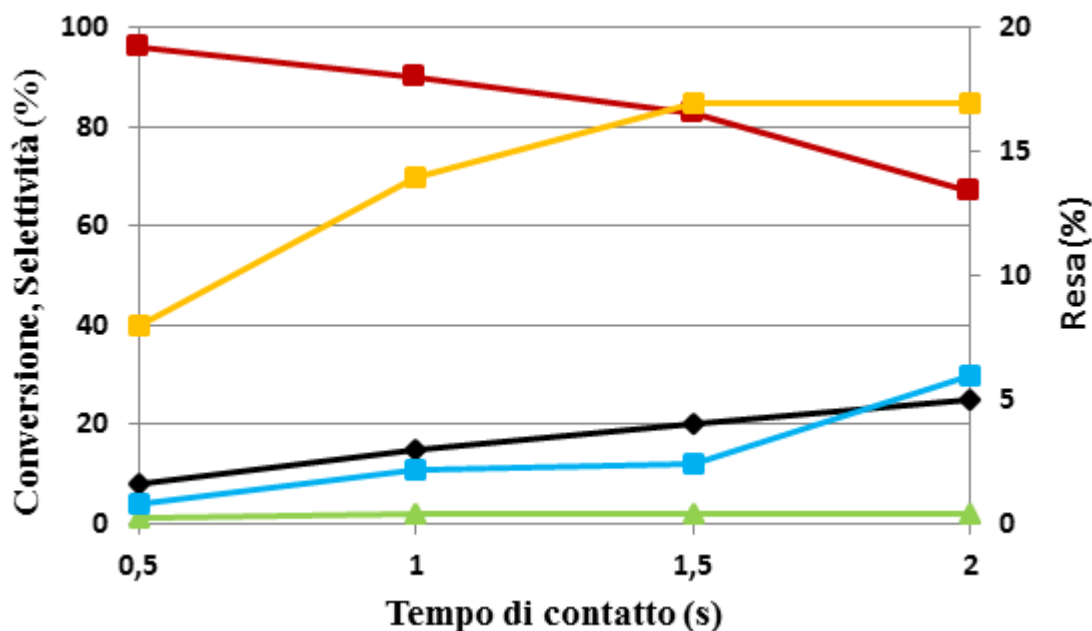


Figura 5-23 Andamento medio della conversione, delle selettività e della resa in FAL, ricavato tra la 2^a e la 6^a ora di reazione a 350°C, tempo di contatto 0,5÷2,0 s.

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss, ■ Resa FAL).

Difatti, come si può osservare in modo ancora più chiaro dal grafico di *Figura 5-23*, sebbene a tempo di contatto 2,0 s la conversione della FU sia la più alta tra le prove rappresentate, la resa in FAL è uguale alla prova a tempo di contatto 1,5 s, con lo svantaggio rispetto a questa però di avere una perdita di bilancio al carbonio tre volte più grande. Osservando l'andamento di questo grafico è chiaro il perché non siano state effettuate ulteriori prove a tempo di contatto maggiore di 2,0 s, in quanto benché la conversione continuerebbe a salire, la selettività scenderebbe a valori troppo bassi e la resa che scenderebbe a valori minori di quelli raggiunti.

Lo studio condotto fino a questo momento ci ha permesso di ricavare le seguenti e fondamentali condizioni ottimali per la reazione di riduzione della 2-furfuraldeide ad alcol furfurilico, utilizzando metanolo come fonte di idrogeno:

- ✓ Temperatura di calcinazione catalizzatore ► **700°C** ◀
- ✓ Temperatura di reazione ► **350°C** ◀
- ✓ Tempo di contatto ► **1,5 s** ◀

5.3.4. Effetto della composizione di alimentazione

I risultati ottenuti fino ad ora ci hanno permesso di stabilire quali siano le condizioni ottimali, in termini di temperatura di calcinazione e di temperatura di reazione, per il catalizzatore a base di CaO nella reazione di riduzione della furfurale in presenza di metanolo. In *Figura 5-24* viene riportato il confronto di tali valori con quelli precedentemente ottimizzati per il catalizzatore a base di MgO, per il quale è stata già stata studiata in precedenza l'attività catalitica nei confronti della stessa reazione. Dall'analisi del grafico è possibile notare come il catalizzatore a base di CaO presenti sia una temperatura di calcinazione che una temperatura di reazione superiore rispetto a quelle richieste dal MgO. Inoltre, è necessario sottolineare che i test catalitici eseguiti con il CaO sono stati eseguiti nelle stesse condizioni operative, in termini di composizione della corrente di alimentazione, nelle quali sono stati eseguiti i test catalitici con il catalizzatore a base di MgO. Nello specifico utilizzando una portata volumetrica in ingresso costante e pari a 60 mL/min, rapporto FU/CH₃OH pari a 1/10 e composizione del 5% FU, 50% MeOH, 45% N₂.

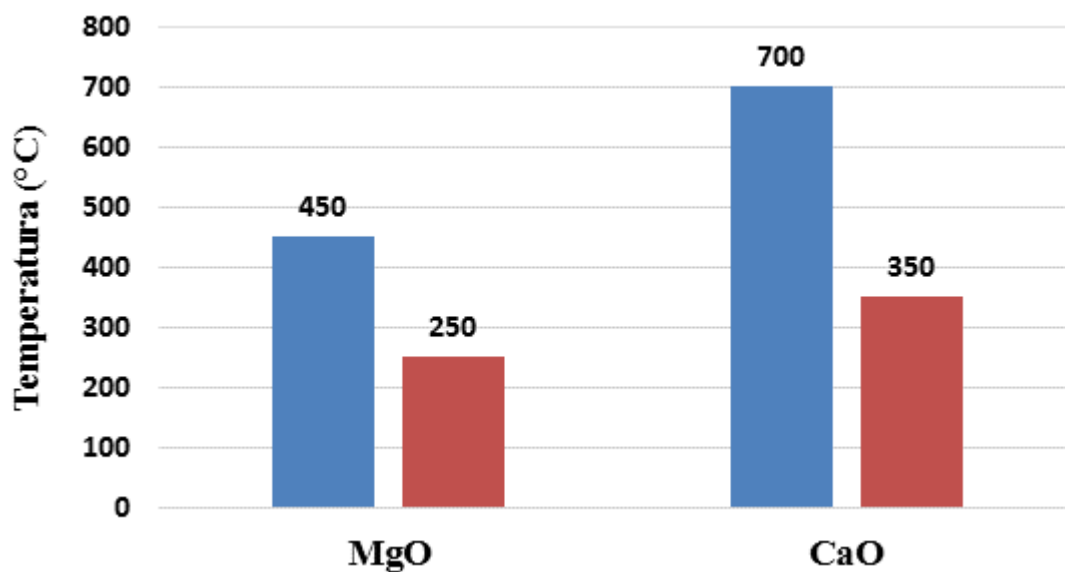


Figura 5-24 Temperatura calcinazione (■) e temperatura di reazione (■) ottimali per l'MgO e il CaO.

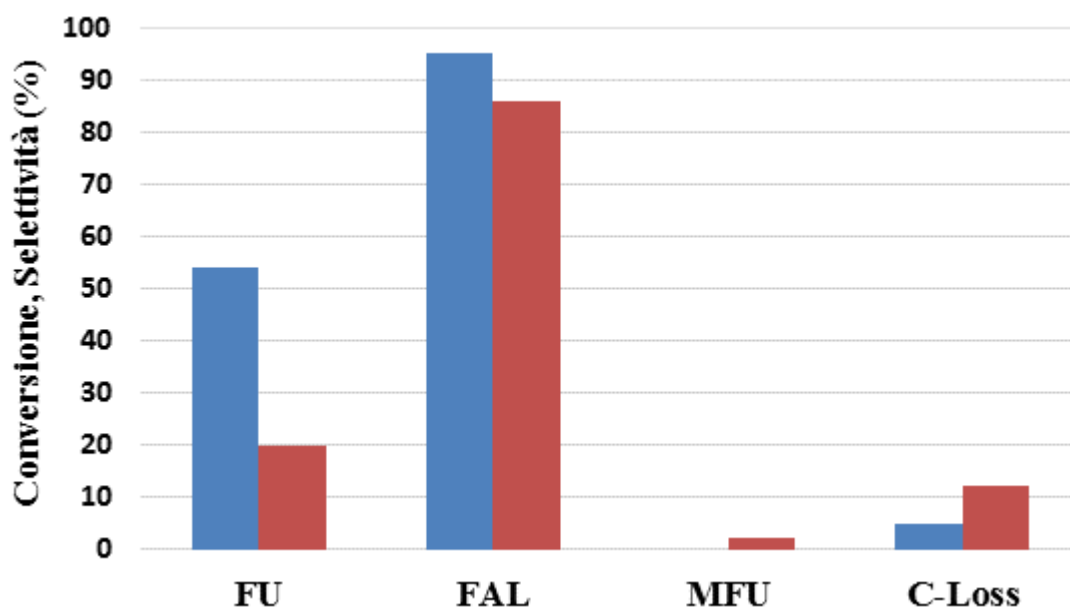


Figura 5-25 Conversione e selettività per le prove di confronto tra l'MgO (■) e il CaO (■).

Condizioni di reazione:

MgO: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, tempo di contatto 1,1 s.

CaO: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,5 s.

Catalizzatore	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
MgO	54	95	0	5
CaO	20	86	2	12

Tabella 5-15 Conversione e selettività per le prove di confronto tra l'MgO e il CaO.

Condizioni di reazione:

MgO: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, tempo di contatto 1,1 s.

CaO: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,5 s.

Da un primo confronto tra i due catalizzatori rappresentato in Figura 5-25 e Tabella 5-15 si può osservare che nelle loro condizioni operative ottimali l'MgO ha prestazioni migliori rispetto al CaO non solo in termini di conversione della FU ma anche di selettività in FAL e di C-Loss. È possibile notare come il MgO presenti una conversione molto più alta, 54% contro il 20% ottenuto con il CaO, ed anche una selettività in FAL pressoché totale.

	Temperatura Calcinazione (°C)	Area Superficiale (m²/g)
MgO	450	172
CaO	700	5

Tabella 5-16 Area superficiale BET dell'MgO¹² e CaO alle loro ottimali temperature di calcinazione.

Dal confronto delle prestazioni catalitiche e dei valori di area superficiale rappresentati in *Tabella 5-16* per i due catalizzatori possiamo sicuramente correlare la migliore prestazione dell'MgO alla sua elevata area superficiale e cioè a una maggiore numero di siti attivi in grado di attivare la reazione di hydrogen transfer. È infatti noto in letteratura, che l'attività dei catalizzatori basici nella reazione di H-transfer sia proporzionale al numero di siti basici e quindi all'area superficiale. Inoltre un altro parametro dal quale dipende direttamente l'attività catalitica è la presenza di difettività strutturali sulla superficie del catalizzatore. Tenendo conto di ciò, è interessante osservare che sebbene il CaO abbia un'area superficiale molto bassa e pari a circa 1/35 di quella del MgO porti ad ottenere una conversione che risulta essere leggermente inferiore alla metà di quella ottenuta con il MgO. Questo fatto sperimentale è un'indicazione del fatto che i siti attivi del CaO abbiano una reattività molto più alta rispetto a quella dei rispettivi presenti sul MgO; è quindi possibile far risaltare meglio la reattività del CaO confrontando la produttività per entrambe i catalizzatori in funzione dell'area superficiale.

	Area Superficiale (m²/g)	Produzione molare FAL (mol/h)	Produttività (mol FAL·g_{CAT} /m²·h)
MgO	172	3,57 E-3	2,08 E-5
CaO	5	1,09 E-3	2,20 E-4

Tabella 5-17 Produttività dei catalizzatori MgO e CaO.

Difatti come si può osservare dalla *Tabella 5-17* e *Figura 5-26*, benché con l'MgO si abbia una produzione oraria di alcol furfurilico maggiore rispetto al CaO, normalizzando i valori in funzione dell'area superficiale dei rispettivi catalizzatori si evince che in realtà il CaO ha una produttività maggiore per metro quadrato di area superficiale, aspetto che evidenzia la maggiore reattività dei siti attivi di questo catalizzatore.

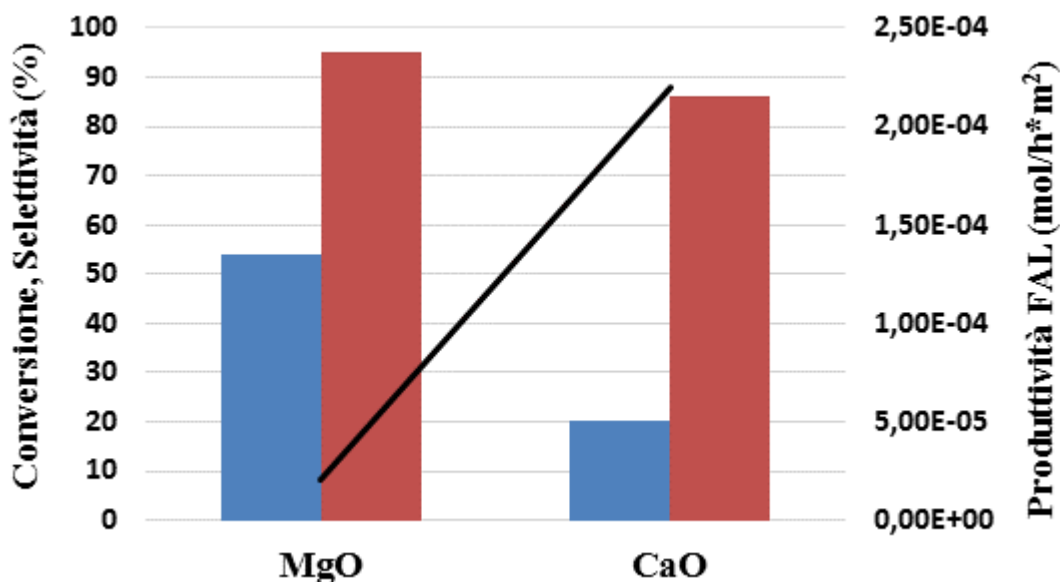


Figura 5-26 Conversione della FU (■), selettività in FAL (■) e produttività specifica in FAL (—) per le prove di confronto tra l'MgO e il CaO. Condizioni di reazione: **MgO**: $T=250^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,1 s. **CaO**: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, tempo di contatto 1,5 s.

Da uno studio precedentemente effettuato sulla stessa reazione ma utilizzando FeVO_4 come catalizzatore¹¹⁷ ci si era trovati in una situazione molto simile. Infatti il catalizzatore presentava un'area superficiale molto bassa ($12\text{ m}^2/\text{g}$) ed era stato pensato di diminuire la quantità di organico da inviare sul catalizzatore, mantenendo il rapporto molare dei reagenti costante, in modo tale da evitare la saturazione del catalizzatore e valutando se fosse così possibile ottenere valori di conversione e rese maggiori. Essendo riusciti nell'intento nel lavoro appena descritto si è pensato di effettuare la stessa modifica nelle condizioni operative anche per questo catalizzatore, in particolare mantenendo costante il rapporto molare $\text{FU}/\text{CH}_3\text{OH}=1/10$ e la portata volumetrica ($60\text{ mL}/\text{min}$) ma cambiando la composizione dell'alimentazione ($\text{FU}:\text{metanolo}:\text{N}_2$) da 5:50:45 a 1:10:89 e utilizzando 350°C e tempo di contatto 1,0 s.

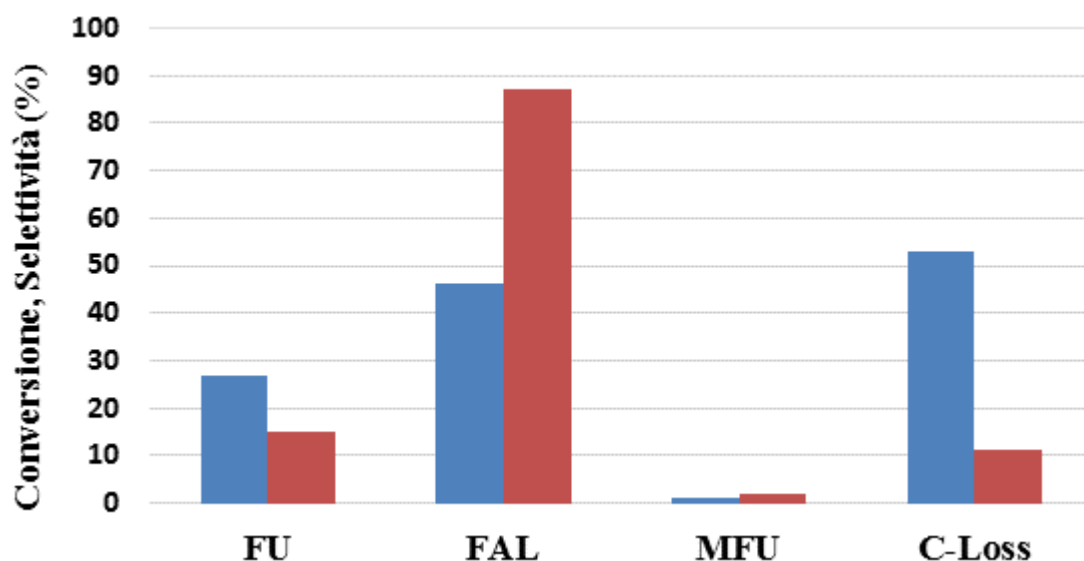


Figura 5-27 Andamento medio tra la 2^a e la 6^a ora della conversione e della selettività per le prove a composizione FU:metanolo = 1:10 (■) e 5:50 (■). Condizioni di reazione: 350°C, P = 1atm, tempo di contatto 1,0 s.

Composizione	Conversione, Selettività (%mol)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
1 : 10	27	46	1	53
5 : 50	15	87	2	11

Tabella 5-18 Andamento medio tra la 2^a e la 6^a ora della conversione e della selettività per le prove a composizione FU:metanolo= 1:10 e 5:50. Condizioni di reazione: 350°C, P = 1atm, tempo di contatto 1,0 s.

Da come si può notare in *Figura 5-27* e *Tabella 5-18* i risultati sperimentali sono in disaccordo con quelli ottenuti nello studio del FeVO_4 . Diminuendo la quantità di organico infatti le prestazioni catalitiche sono peggiorate per il catalizzatore CaO , in particolare la conversione ha avuto un piccolo aumento mentre la selettività in alcol furfurilico si è dimezzata. La prima ipotesi fatta per cercare di spiegare questo risultato sperimentale è quella che utilizzando una composizione FU:metanolo=1:10 sul catalizzatore si possa verificare un **adsorbimento preferenziale** da parte di uno dei reagenti. In particolare osservando il grafico di *Figura 5-27* è stato ipotizzato che il catalizzatore abbia adsorbito in modo preferenziale la furfurale in quanto mentre la conversione risulta maggiore, la

selettività in alcol furfurilico (prodotto della reazione di H-transfer tra FU e metanolo) ha subito una importante diminuzione rispetto alla prova con composizione FU:metanolo=5:50, come se i siti attivi del catalizzatore fossero stati saturati quasi completamente dalla furfurale e non riuscissero ad attivare una sufficiente quantità di metanolo. L'ipotesi è rafforzata dall'elevata produzione di composti C-Loss che si formano in quanto, in assenza di metanolo attivato la furfurale è maggiormente soggetta a reazioni che portano alla formazione di sottoprodotti pesanti.

Dopo aver affrontato quest'aspetto cruciale per l'andamento dei test catalitici ed aver attribuito al metanolo il peggiore andamento della prova a composizione 1:10 si è pensato di ritornare alla composizione originaria ma di effettuare nuovi test catalitici mantenendo costante la quantità di furfurale (5%) variando quella di metanolo e quindi il rapporto molare dei reagenti, con l'idea di creare un profilo di conversione e selettività in FAL in funzione del rapporto FU/metanolo.

Rapporto molare Metanolo/FU	Composizione molare (%mol)		
	FU	Metanolo	N ₂
1	5	5	90
5	5	25	70
10	5	50	45
15	5	75	20

Tabella 5-19 Rapporti e composizioni molarie dei reagenti utilizzati.

Per confermare la nostra ipotesi iniziale, basata sull'adsorbimento preferenziale della furfurale, ci si dovrebbe aspettare un aumento dei valori di conversione e selettività all'aumentare della quantità di metanolo inviata al reattore. I successivi test catalitici effettuati nelle condizioni operative ottimali e discusse nei precedenti paragrafi (T=350°C, tau=1,5 s) sono stati svolti nell'ordine rappresentato in *Tabella 5-19*:

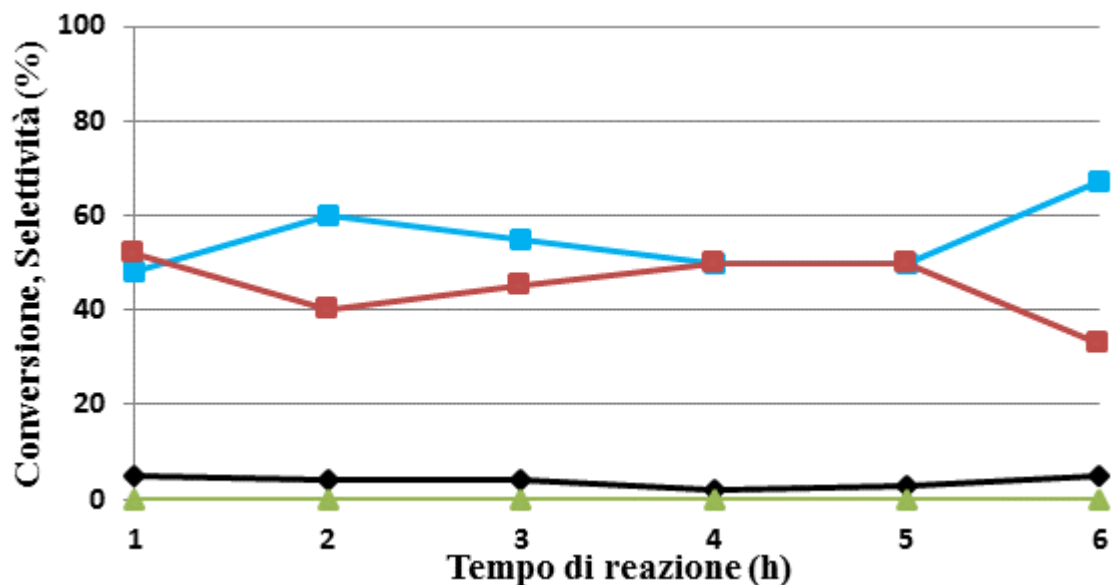


Figura 5-28 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 5% CH_3OH – 90% N_2 , tempo di contatto 1,5s (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Conversione, Selettività (%mol)				
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	5	52	0	48
2	4	40	0	60
3	4	45	0	55
4	2	50	0	50
5	3	50	0	50
6	5	33	0	67

Tabella 5-20 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 5% CH_3OH – 90% N_2 , $\tau = 1,5\text{s}$

La prima prova (Figura 5-28 e Tabella 5-20) è stata effettuata alimentando una corrente composta dal 5% in furfurale e 5% in metanolo (Rapporto metanolo/FU = 1). Come ci si aspettava i valori di conversione della furfurale e selettività in FAL sono molto bassi e in particolare la selettività nei prodotti secondari (C-Loss) è molto elevata in quanto il metanolo disponibile sulla superficie del catalizzatore per la reazione di H-transfer è limitato.

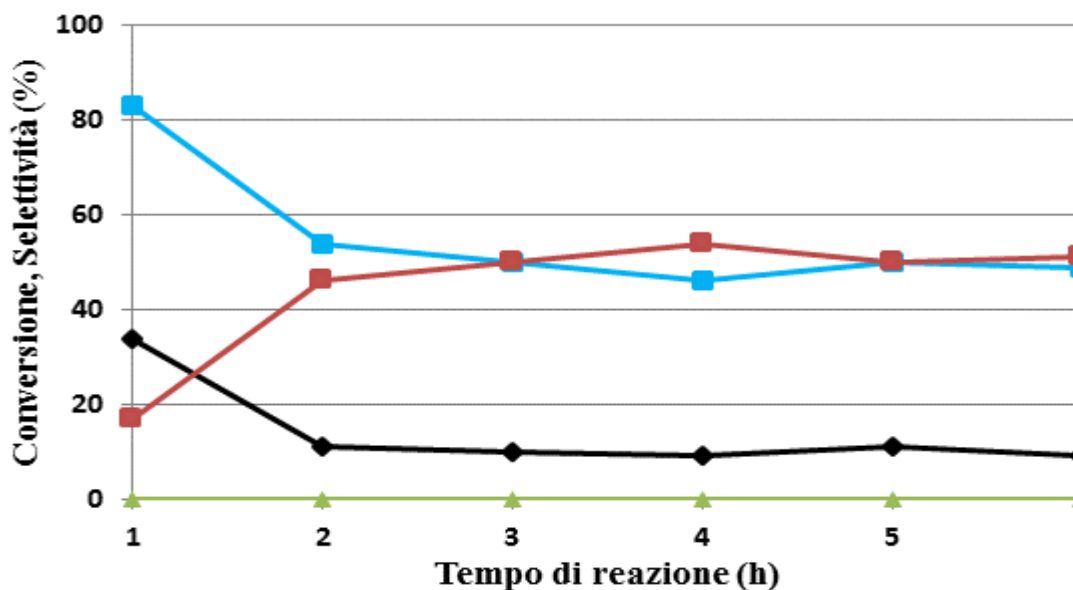


Figura 5-29 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 25% CH_3OH – 70% N_2 , tempo di contatto 1,5s (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Conversione, Selettività (%mol)				
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	34	17	0	83
2	11	46	0	54
3	10	50	0	50
4	9	54	0	46
5	11	50	0	50
6	9	51	0	49

Tabella 5-21 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 25% CH_3OH – 70% N_2 , $\tau = 1,5\text{s}$

La prova successiva (Figura 5-29 e Tabella 5-21) è stata condotta utilizzando una composizione molare 5% in furfurale e 25% in metanolo (Rapporto metanolo/FU = 5) e si nota solamente un aumento in conversione della furfurale mentre la selettività in alcol furfurilico rimane ancora molto bassa rispetto a quella dei sottoprodotti. Tuttavia a partire da questo rapporto dei reagenti i valori di conversione e selettività iniziano a mostrare il

particolare andamento tra la 1^a ora di reazione e le restanti cinque, approfondito e analizzato nel paragrafo 5.3.2, in cui quest'effetto è stato attribuito alla ricarbonatazione del catalizzatore nella 1^a ora di reazione.

La prova successiva, in cui viene utilizzato un rapporto metanolo/FU = 10 non verrà mostrata in quanto è stata già rappresentata (*Figura 5-19 e Tabella 5-10*) e ampiamente discussa. Infatti la composizione 5% furfurale e 50% metanolo è stata quella utilizzata fin dalle prime prove e usata come principale criterio di confronto con il catalizzatore a base di MgO. Nel presente lavoro questo rapporto dei reagenti si è dimostrato fino ad ora il più performante in termini di attività in FU e selettività in FAL.

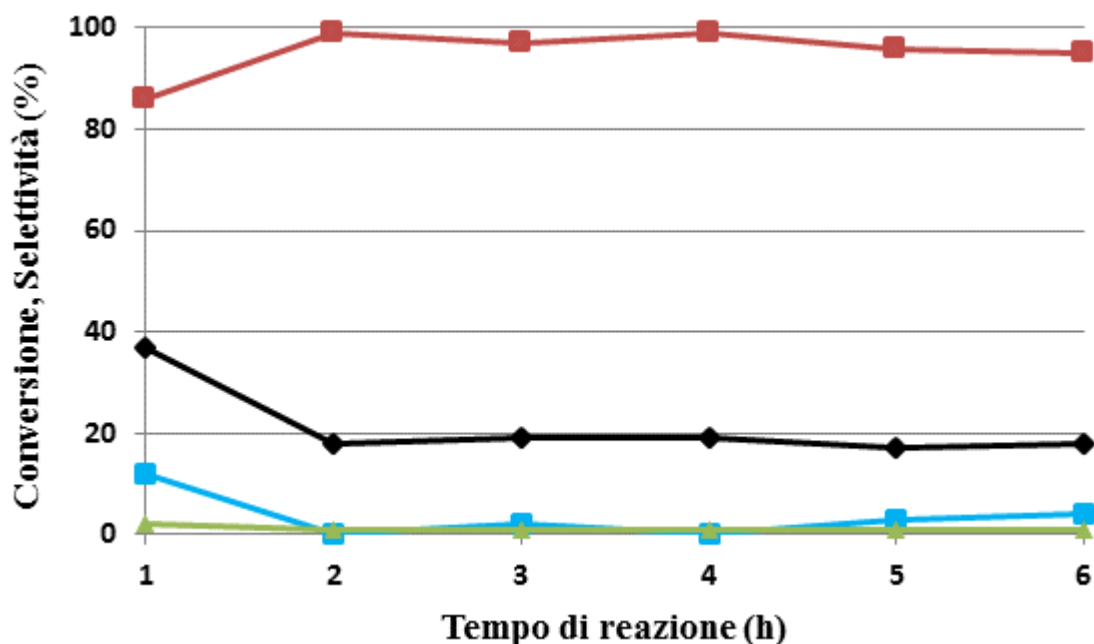


Figura 5-30 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 75% CH_3OH – 20% N_2 , tempo di contatto 1,5s (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ■ C-Loss).

Conversione, Selettività (%mol)				
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	C-Loss
1	37	86	2	12
2	18	99	1	0
3	19	97	1	2
4	19	99	1	0
5	17	96	1	3
6	18	95	1	4

Tabella 5-22 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, 5%FU – 75% CH_3OH – 70% N_2 , $\tau = 1,5\text{s}$

Premettendo che a parità di portata volumetrica (60 mL/min) non abbiamo potuto effettuare ulteriori prove aumentando la composizione molare di metanolo in quanto avremmo avuto una composizione molare di azoto (che ha lo scopo di trasportare la corrente gassosa all'interno del reattore) troppo bassa, l'ultima prova, rappresentata in *Figura 5-30* e *Tabella 5-22* ed effettuata con composizione del 5% in furfurale e 75% in metanolo (rapporto metanolo/FU = 15) è risultata essere la migliore prova fino ad ora in termini di conversione e selettività, andando di fatto a confermare le nostre ipotesi riguardo l'adsorbimento preferenziale della furfurale dovuto alla bassa concentrazione del metanolo nella corrente in ingresso. In questa prova operando con una concentrazione di metanolo ancora maggiore siamo andati a favorire la reazione di Hydrogen Transfer tra il metanolo stesso e la furfurale ottenendo una conversione media (tra la 2^a e la 6^a ora) del 18% e una selettività in FAL media (tra la 2^a e la 6^a ora) del 97%. Di conseguenza abbiamo ottenuto valori di C-Loss tendenti allo 0%.

Per avere una visione più completa dell'andamento della conversione della furfurale, della selettività in FAL e del C-Loss è stato costruito un grafico inserendo i valori medi di queste grandezze tra la 2^a e la 6^a ora per i test catalitici appena rappresentati in funzione del rapporto metanolo/FU.

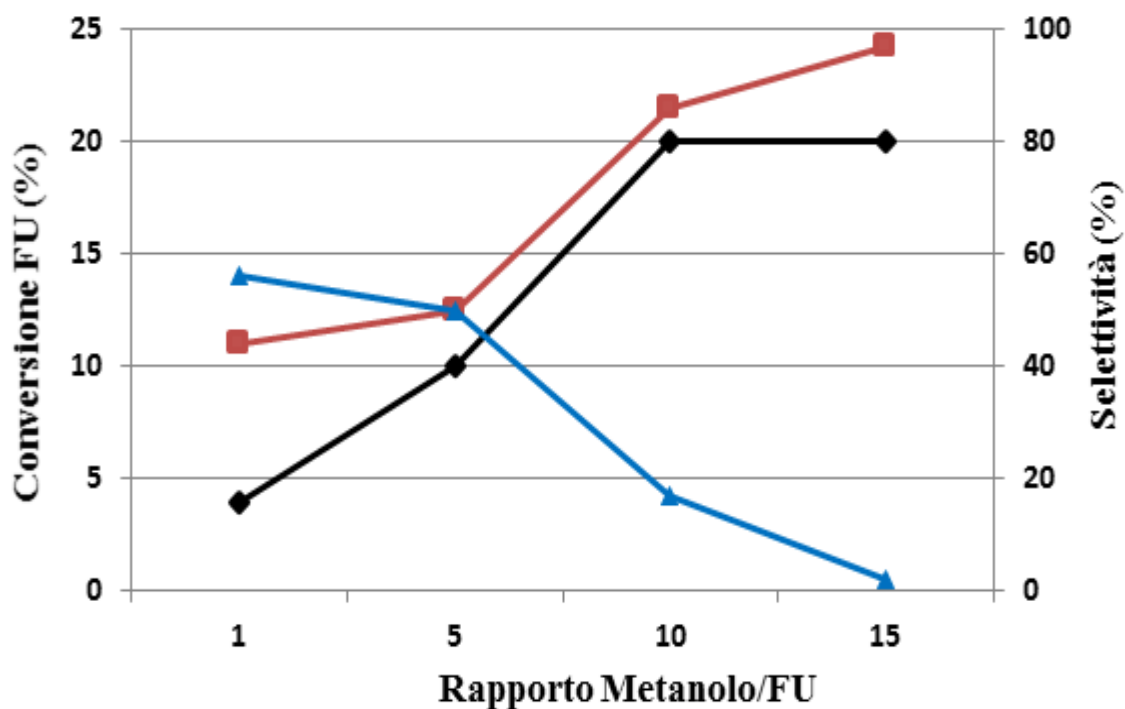


Figura 5-31 Andamento medio della conversione, delle selettività in FAL e del C-Loss, ricavato tra la 2^a e la 6^a ora di reazione a $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,5 s e rapporto metanolo/FU = 1÷15. (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ C-Loss).

Rapporto molare Metanolo/FU	Conversione, Selettività (%mol)		
	FU	FAL	C-Loss
1	4	44	56
5	10	50	50
10	20	86	17
15	20	97	2

Tabella 5-23 Andamento medio della conversione, delle selettività in FAL e del C-Loss, ricavato tra la 2^a e la 6^a ora di reazione a $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,5 s e rapporto metanolo/FU = 1÷15.

Il grafico di *Figura 5-31 (Tabella 5-23)* è fondamentale nel nostro studio in quanto:

- ✓ Conferma le ipotesi fatte all'inizio di questo paragrafo riguardo l'adsorbimento preferenziale della furfurale in quanto all'aumentare della concentrazione di metanolo nella corrente di alimentazione aumentiamo il suo adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore e di conseguenza la reazione di H-transfer con la furfurale a favore del prodotto di nostro interesse, l'alcol furfurilico
- ✓ Ci permette di ottimizzare ulteriormente la reazione fino ad ora studiata modificando il parametro composizione molare, che fino a queste ultime prove avevamo sottovalutato.

- ¹¹⁰ G. Wolf, E. Königsberger, H. G. Schmidt, L.-C. Königsberger and H. Gamsjäger, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2000**, 60, 463–472
- ¹¹¹ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418–4427
- ¹¹² Iva Tabaku, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **2015-2016**, “Studio della sintesi di alcol furfurilico da furfurale mediante catalisi basica eterogenea”
- ¹¹³ N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri and S. Rovinetti, *J. Catal.*, **2008**, 256, 215–225
- ¹¹⁴ R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931-7944.
- ¹¹⁵ R. Gonzales et al.; *Europ. Pol. J.*; **2002**, 38, 287-297
- ¹¹⁶ O. Kikhtyanina, V. Kelbichová, D. Vitvarová, M. Kub, D. Kubička; *Catal. Today*; **2014**, 227, 154-162
- ¹¹⁷ Danilo Bonincontro, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica, **2014-2015**, “Produzione di 2-metilfurano da furfurale in fase gas con metanolo come reagente di H-transfer”

CAPITOLO 6

Conclusioni

Lo scopo del lavoro svolto durante la mia attività di tesi è stato quello di studiare la reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e 2-metilfurano (MFU) utilizzando metanolo come fonte di idrogeno utilizzando un catalizzatore a base di ossido di calcio CaO. Il catalizzatore è stato preparato mediante precipitazione, sgocciolando una soluzione di calcio nitrato in una di sodio carbonato. La polvere ottenuta dopo filtrazione ed essiccamento è risultata essere formata da una struttura mista di due forme allotropiche del CaCO_3 (vaterite e calcite), mentre la calcinazione a temperature diverse (500, 700, e 900°C) ha portato alla formazione del CaO per trattamenti superiori ai 700°C. Tutti i campioni presentano area superficiale piuttosto bassa ($\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$).

Prove catalitiche

Dopo la fase di preparazione del catalizzatore sono stati effettuati test catalitici volti a determinare la temperatura di calcinazione ottimale per il catalizzatore. Dall'analisi riportata in *Figura 6-1*, riguardante i dati relativi alla conversione delle FU ed alla selettività in FAL, è possibile notare come il sistema calcinato a 700°C presenti la migliore attività catalitica, sia in termini di conversione che di selettività. Tutti i campioni mostrano, però una rilevante mancanza di chiusura del bilancio al carbonio (C-Loss), probabilmente imputabile a reazioni di degradazione/polimerizzazione del substrato e/o dell'alcool formato. In particolare, il C-Loss è più significativo nel test con il campione calcinato a 500°C. Questi dati sembrano indicare che la fase attiva per la reazione in studio sia il CaO (che si forma solo dopo calcinazione a 700°C). Inoltre il peggioramento dell'attività per il campione trattato a 900°C, suggerisce un apporto significativo alla reazione dei siti difettivi presenti sulla superficie del catalizzatore. Questi siti, infatti, possono formarsi nel corso della transizione da CaCO_3 a CaO ma sono successivamente ridotti per trattamento ad alta temperatura.

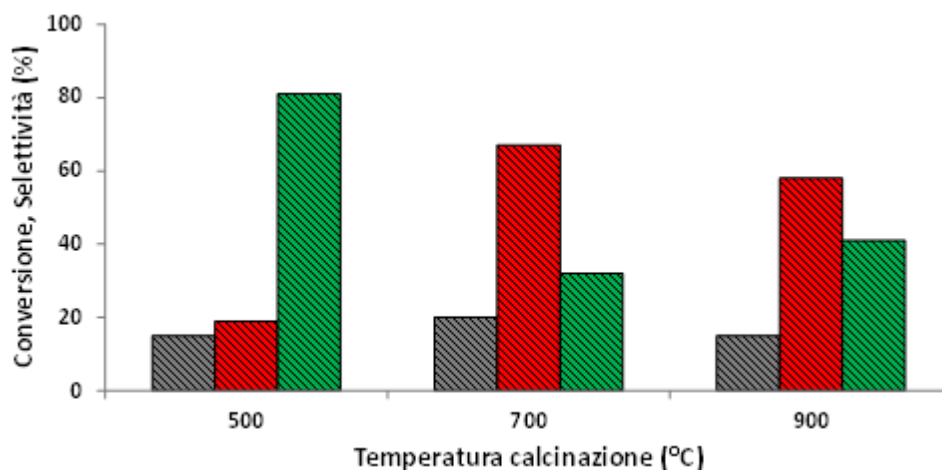


Figura 6-1 Effetto T di calcinazione sulla conversione della FU e sulla selettività in FAL.

Condizioni operative: tempo reazione=1h, $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,0 s, composizione molare 5% FU, 50% metanolo, 45% N_2 . (□ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ■ C-Loss).

Ottimizzazione delle condizioni di reazione

Il lavoro è quindi proseguito utilizzando il catalizzatore CaO calcinato a 700°C e con questo campione sono stati svolti test atti ad ottimizzare l'attività catalitica variando la temperatura di reazione ed il tempo di contatto.

Nel grafico di *Figura 6-2* sono riportati i valori di conversione della FU e selettività nei prodotti di riduzione al variare della temperatura di reazione. Confrontando questi risultati con quelli ottenuti utilizzando il MgO^6 si può notare una notevole differenza di attività tra i due sistemi; infatti, alla temperatura di 250°C mentre il MgO mostra il 54% di conversione e il 100% di selettività in FAL, il CaO risulta praticamente inattivo. L'aumento della temperatura di reazione migliora la conversione della FU fino a raggiungere un massimo (42% di conversione) alla temperatura di 400°C . Parallelamente la selettività in FAL, prossima al 100% a 300°C e circa il 90% a 350°C , subisce una progressiva diminuzione per temperature maggiori, a favore della formazione di prodotti di degradazione/oligomerizzazione (C-Loss). A temperature superiori ai 350°C iniziano a formarsi anche piccole quantità di MFU che rimangono però sempre molto limitate.

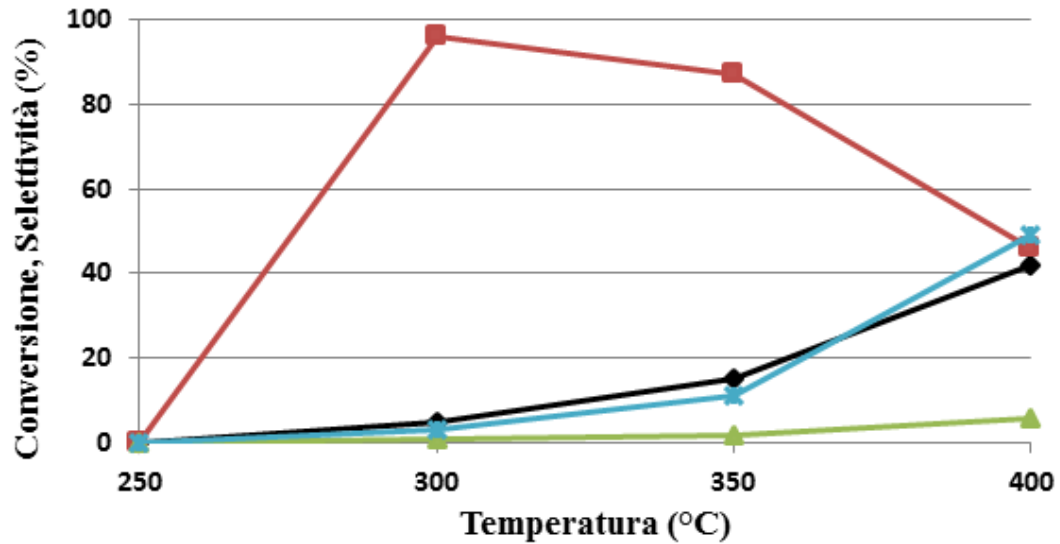


Figura 6-2 Effetto T di reazione sulla conversione della FU e selettività nei diversi prodotti. Condizioni di reazione: $P=1\text{atm}$, tempo di contatto $1,0\text{ s}$, composizione molare 5% FU, 50% metanolo, 45% N_2 . (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ● C-Loss).

È quindi possibile concludere che la temperatura di 350°C sia quella ottimale per il sistema CaO in quanto si ottiene il miglior bilancio tra conversione e selettività nel prodotto di interesse. Per questo motivo le successive prove sono state effettuate in questa condizione.

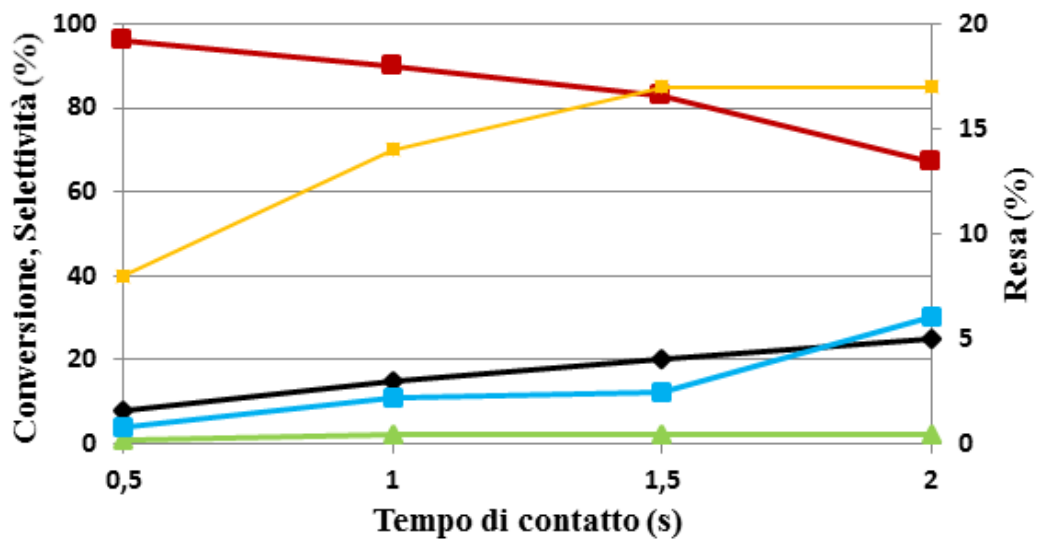


Figura 6-3 Effetto del tempo di contatto sulla conversione della FU e selettività nei diversi prodotti. Condizioni di reazione: $P=1\text{atm}$, $T=350^\circ\text{C}$, composizione molare 5% FU, 50% metanolo, 45% N_2 .

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ● C-Loss, ■ Resa FAL).

In *Figura 6-3* vengono riportati i valori di conversione della FU e selettività nei prodotti di riduzione in funzione del tempo di contatto. È possibile notare come all'aumentare di questo parametro, venga registrato un progressivo aumento della conversione della FU. Inoltre è possibile dedurre che il FAL è il prodotto primario di riduzione della FU in quanto viene ottenuto con alta selettività a tempi di contatto bassi e diminuisce poi progressivamente all'aumentare di questo parametro. Inoltre l'aumento del C-Loss con il tempo di contatto è indicazione del fatto che le reazioni di degradazione che avvengono sull'alcol e le reazioni che portano alla formazione dei pesanti siano classificabili come reazioni consecutive. Da questi test è stato possibile identificare il valore ottimale per il tempo di contatto (1,5 s), poiché è quello che massimizza la resa in FAL.

Effetto del tempo di reazione

In *Figura 6-4* viene riportato l'andamento della conversione della FU e delle selettività nei prodotti di riduzione in funzione del tempo di reazione nelle condizioni ottimizzate (temperatura 350°C e tempo di contatto 1,5s).

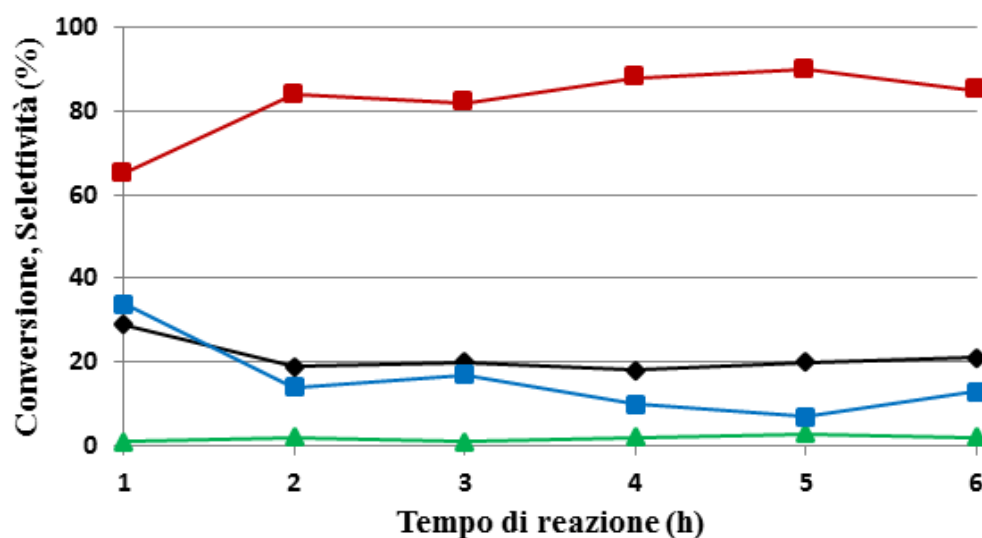


Figura 6-4 Effetto del tempo di reazione sulla conversione della FU e selettività nei diversi prodotti. Condizioni operative: $T=350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,5 s, composizione molare 5% FU, 50% metanolo, 45% N_2 . (♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ Selettività MFU, ● C-Loss).

Come si può notare il catalizzatore mostra un comportamento differente tra la prima e le successive ore di reazione monitorate sia in termini di conversione del substrato che di selettività in FAL. Nello specifico durante la prima ora viene registrata un conversione di FU del 30% mentre dalla seconda ora in avanti tale valore scende e si stabilizza attorno

al 20%. In maniera analoga la selettività in FAL aumenta dal 65% registrato nella prima ora all'85-90% registrato nelle ore successive.

Per ottenere più informazioni relative al differente comportamento mostrato dal catalizzatore tra la prima e le successive ore di reazione è stata monitorata la fase gas uscente dal reattore, nello specifico l'andamento delle moli di CO, CO₂, CH₄ e H₂ (Figura 6-5).

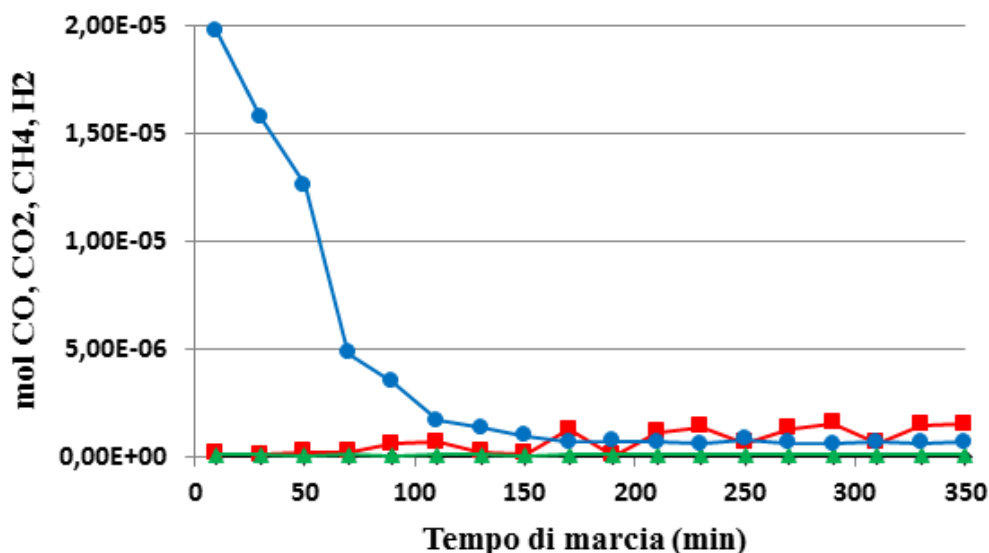


Figura 6-5 Andamento delle moli di CO(♦), CO₂ (■), CH₄ (▲) e H₂ (●) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, P=1atm, tempo di contatto 1,5 s.

Tali composti derivano da trasformazioni che il metanolo subisce a contatto con il catalizzatore nelle condizioni di reazione. In particolare, il CO e H₂ derivano dalla decomposizione della formaldeide, prodotta per deidrogenazione del metanolo mentre CO₂ e CH₄ derivano dalla decomposizione del metilformiato, ottenuto per dimerizzazione della formaldeide.

L'andamento della composizione della fase gas conferma una sostanziale differenza tra la 1^a ora di reazione e le successive. Inizialmente, infatti, viene monitorata una elevata quantità di idrogeno e totale assenza di CO₂ che iniziamo a registrare solo dopo la 1^a ora di reazione. Dalla 2^a ora in poi la produzione delle specie gassose rimane invece pressoché costante. È importante sottolineare che questo comportamento del catalizzatore nel corso del tempo è stato evidenziato in tutti i test catalitici effettuati. Alcuni di questi dati sono riassunti in *Figura 6-6* dove si può notare un comportamento abbastanza simile in funzione del tempo di reazione. Infatti, a parte la prova a tempo di contatto 0,5s, in cui si

ha una bassa conversione e selettività pressoché totale in FAL, in tutte le altre prove si manifesta una conversione maggiore e una selettività in FAL minore nella 1^a ora di reazione rispetto alle successive nelle quali invece questi valori, rimangono stabili.

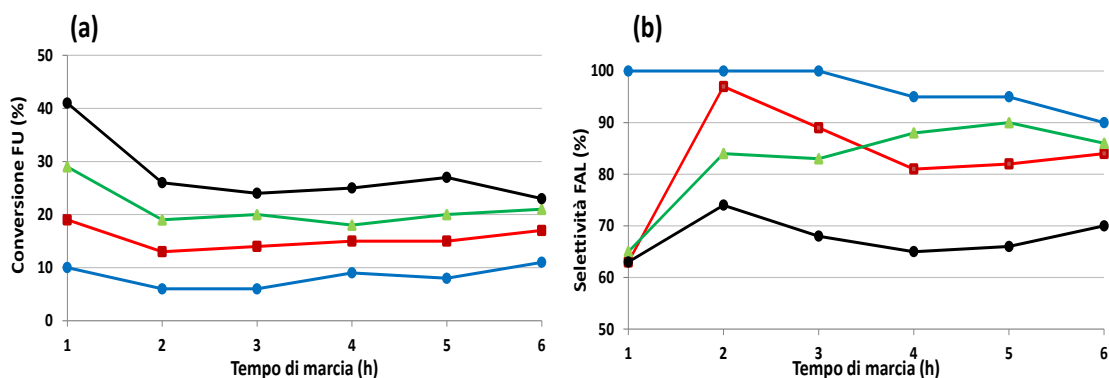


Figura 6-6 Andamento della conversione della FU (a) e della selettività in FAL (b) in funzione del tempo di reazione. $T=350^{\circ}\text{C}$, tempi di contatto (● 0,5s, ■ 1,0s, ▲ 1,5s, ■ 2,0s).

Tenendo quindi in considerazione che nell'ambiente di reazione si può formare CO_2 e che il catalizzatore utilizzato è un ossido basico, è stato ipotizzato che il differente comportamento mostrato dal catalizzatore tra la prima e le successive ore di reazione sia legato ad un processo di carbonatazione dell' CaO nel corso della reazione.

Per confermare questa ipotesi sono state effettuate *caratterizzazioni XRD* e *caratterizzazioni TGA* sui catalizzatori scaricati. Dal confronto dei diffrattogrammi rappresentati in *Figura 6-7* emerge che effettivamente il catalizzatore scaricato dopo utilizzo a 350°C ha subito una parziale carbonatazione.

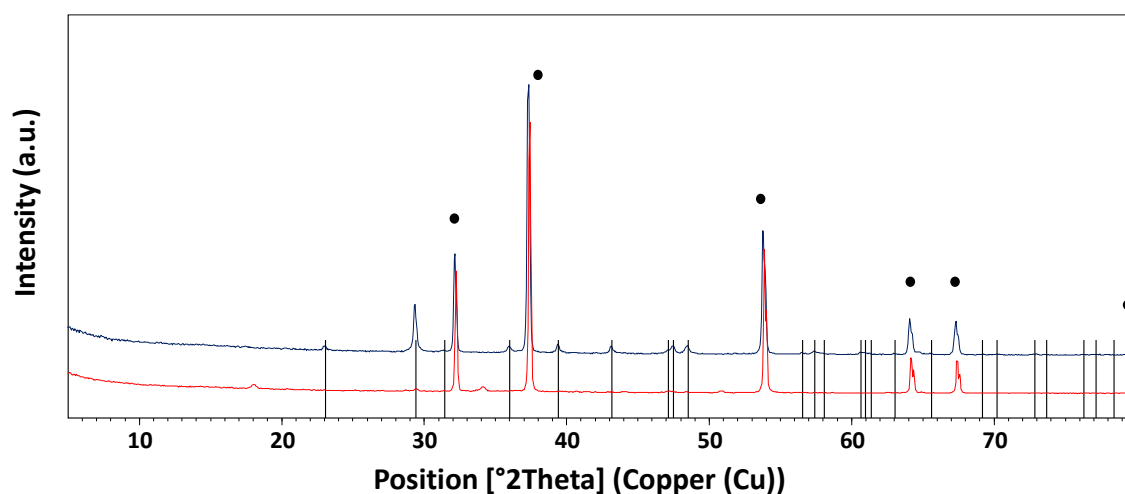


Figura 6-7 Diffrattogrammi del CaO fresco calcinato a 700°C (—), CaO scaricato dopo reazione a 350°C (—) confrontato con riflessi standard di CaCO_3 calcite (■) e CaO (●).

I dati mostrano chiaramente che la struttura del catalizzatore non cambia del tutto ma viene solo parzialmente trasformata; infatti, anche nel catalizzatore scaricato, la fase di CaO è ancora la componente principale. Si può quindi ipotizzare che durante la 1^a ora di reazione il catalizzatore sia coinvolto in due fenomeni in competizione tra loro. Il primo consiste nella reazione di riduzione per H- transfer della furfurale, processo nel quale sono coinvolti e devono quindi essere contemporaneamente adsorbiti e attivati sulla superficie del catalizzatore sia la FU che il metanolo. Il secondo è il fenomeno che, a seguito delle interazioni tra il catalizzatore e il metanolo adsorbito sulla superficie, porta alla parziale carbonatazione. Si può quindi ipotizzare che il diverso comportamento del sistema, in termini di conversione e selettività, tra la prima e le successive ore sia dovuto alla scarsa disponibilità di metanolo attivato come fonte di idrogeno per la reazione di H-transfer in quanto coinvolto anche nel processo di carbonatazione.

Effetto della composizione dei reagenti in alimentazione

Nell'ultima parte del lavoro è stato studiato l'effetto della composizione della corrente di alimentazione inviata al catalizzatore. Nello specifico si è pensato di diminuire il carico totale di organico (mantenendo però costanti i rapporti molari tra metanolo e FU) da inviare al catalizzatore effettuando una prova alimentando l'1% mol FU e il 10% mol di metanolo (*Tabella 6-1*). Vista la bassa area superficiale del CaO (~5 m²/g), passando dal 55% totale di organico alimentato in precedenza all'11% della suddetta prova ci si aspetterebbe un deciso miglioramento della performance catalitica.

Composizione %mol (FU:CH ₃ OH)	Conversione, Selettività (%)			
	FU	FAL	MFU	C-Loss
1:10	27	46	1	53
5:50	15	87	2	11

Tabella 6-1 Valori di conversione della FU e selettività nei prodotti di riduzione in funzione della composizione della corrente di alimentazione. Condizioni operative: $T = 350^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto 1,0s, $p = 1\text{atm}$.

In effetti i dati ottenuti mostrano un miglioramento nella conversione della FU ma un enorme diminuzione della selettività in alcol furfurilico che passa dall'87% al 46%. Questo fenomeno può essere spiegato ipotizzando l'adsorbimento preferenziale di uno

dei due reagenti sulla superficie del catalizzatore. In particolare, poiché la conversione in FU aumenta al diminuire del carico di organico complessivo, è stato ipotizzato che la FU abbia un adsorbimento preferenziale rispetto al metanolo. Questa condizione favorisce la saturazione dei siti attivi del catalizzatore con FU e, in mancanza o scarsa disponibilità di metanolo attivato come donatore di idrogeno, favorisce le reazioni di degradazione con formazione dei sottoprodotti pesanti piuttosto che produzione di FAL (con conseguente bassa selettività in FAL ed alto C-Loss).

Per confermare questa ipotesi sono stati eseguiti dei test catalitici variando il rapporto molare dei reagenti alimentati; nello specifico mantenendo costante la quantità di FU alimentata (5%) e variando progressivamente quella di metanolo (5%, 25%, 50% e 75%) in modo tale da creare un profilo di conversione e selettività in FAL in funzione del rapporto metanolo/FU (Figura 6-8). I dati ottenuti mostrano che all'aumentare di questo rapporto si registra un progressivo aumento sia della conversione della FU che della selettività in FAL a scapito del C-Loss che si riduce drasticamente fino a scomparire.

Questi risultati sembrano confermare l'adsorbimento preferenziale della FU sulla superficie del catalizzatore e la necessità di un elevato apporto di metanolo per permettere un efficiente processo di H-transfer.

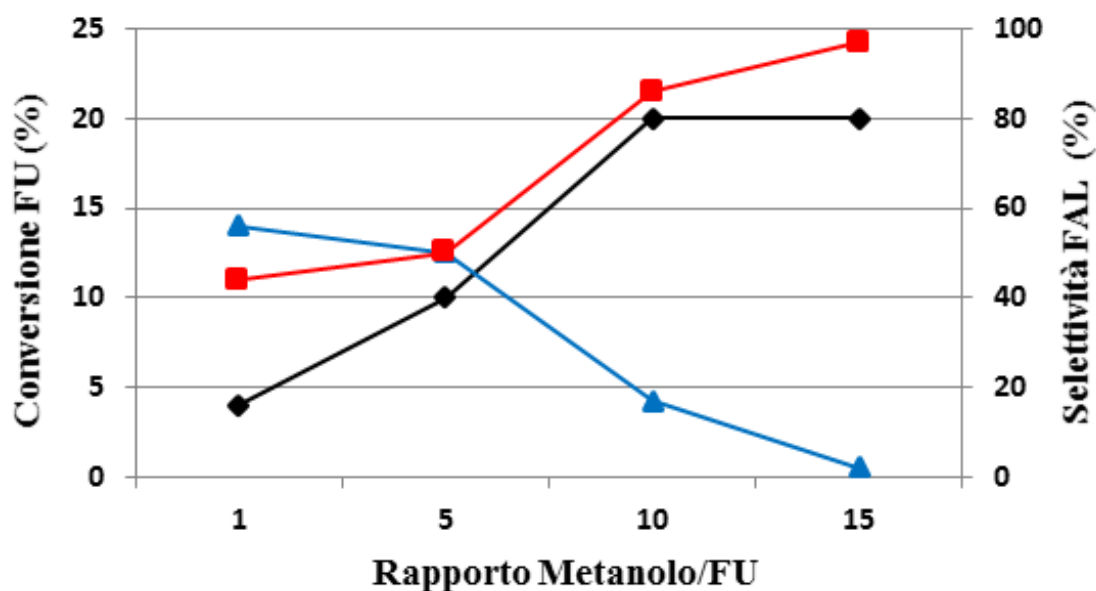


Figura 6-8 Effetto del rapporto CH_3OH/FU sulla conversione della FU e sulle selettività nei diversi prodotti di reazione. Condizioni operative: $T=350^{\circ}C$, tempo di contatto 1,5 s.

(♦ Conversione FU, ■ Selettività FAL, ▲ C-Loss).

Dai risultati ottenuti si può concludere che l'ossido basico CaO è attivo nella reazione di riduzione in fase gas della FU a FAL utilizzando metanolo come fonte di idrogeno. La

fase maggiormente attiva per la reazione di H-transfer è l'ossido di calcio, che si forma per calcinazione del precursore CaCO_3 a 700°C in aria. L'utilizzo in reazione del CaO porta però ad una parziale ricarbonatazione del catalizzatore che si dimostra comunque attivo e stabile dopo la prima ora di reazione.

Il confronto di questo sistema con il MgO studiato in precedenza (Figura 6-9), mostra come quest'ultimo abbia prestazioni migliori rispetto al CaO sia in termini di conversione della FU che di selettività in FAL.

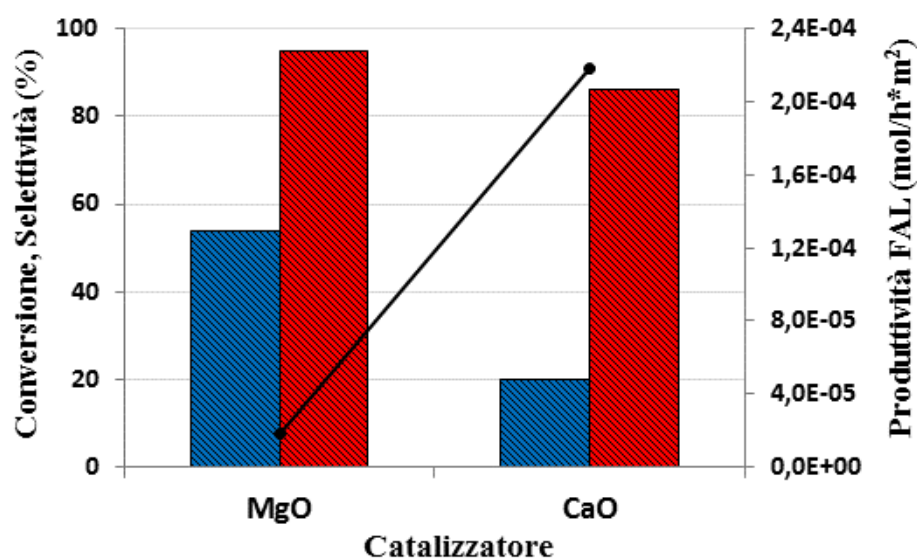


Figura 6-9 Conversione della FU (■), selettività in FAL (■) e produttività specifica in FAL (—) per le prove di confronto tra l'MgO e il CaO. Condizioni di reazione:

MgO: $T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, tempo di contatto 1,1 s.

CaO: $T = 350^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, tempo di contatto 1,5 s.

Tuttavia, tenendo conto dell'elevata differenza di area superficiale tra i due catalizzatori (CaO $\sim 1/35$ di quella dell'MgO) si può notare come la produttività specifica normalizzata del CaO sia notevolmente più alta di quella del MgO. Questo dato evidenzia una maggiore attività specifica dei siti presenti sull'ossido di calcio rispetto al magnesio che potrebbe essere sfruttata sintetizzando catalizzatori supportati o mesostrutturati di CaO ad alta area superficiale. Questo aspetto risulta particolarmente interessante in quanto il CaO si è dimostrato più stabile rispetto al MgO nella reazione studiata.

RINGRAZIAMENTI

La fine di un viaggio è solo l'inizio di un altro.

Se a viaggiare non si è soli, è giusto ricordare e ringraziare le persone che ti hanno accompagnato, che ti hanno aiutato, che ti hanno telefonato, che ti hanno ascoltato e che ti hanno amato durante questo viaggio.

Alla mia famiglia, a mio padre Davide a mia madre Michela a mia sorella Germana e a mio fratello Diego. Ognuno a suo modo, nel bene e nel male, ha contribuito alla mia educazione, al mio carattere, a quello che sono oggi. Sono le persone che ci sono sempre state all'inizio e alla fine dei miei viaggi.

Passati, presenti e futuri. Voglio dirvi Grazie.

Ai miei amici e ai miei parenti, coloro che ti danno la possibilità di vedere il mondo da una prospettiva che non conosci mai. Ringrazio tutte le persone che mi hanno lasciato un pezzo di loro e a cui io ho lasciato qualcosa di me.

Alla Professoressa Stefania Albonetti dalla personalità vivace, instancabile e spesso materna nei miei confronti. La ringrazio per avermi dato sicurezze, coraggio e fiducia nella realizzazione di questo progetto.

A Lorenzo Grazia che mi ha seguito, inseguito e istruito ogni giorno dal primo all'ultimo. Ti ringrazio di avermi insegnato che tutto finisce sempre per il verso giusto, e che quindi, se qualcosa non va bene, non è ancora la fine.

Ed infine *alla famiglia che avrò domani*. Non è un ringraziamento ma una speranza. Ai figli che abbraccerò un giorno e alla donna che amerò. A Laura.

