

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

**Studio di catalizzatori per aqueous phase  
reforming del glucosio**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Davide Neri

**RELATORE**

Prof. Francesco Basile

**CORRELATORE**

Dott.ssa Erica Lombardi

Sessione III

---

**Anno Accademico 2015-2016**

---



## ABSTRACT

Il processo di aqueous phase reforming (APR) consente la produzione di idrogeno e prodotti ad elevato valore aggiunto in soluzione acquosa a partire da zuccheri e altre biomasse. Nel presente lavoro è stato approfondito l'APR di glucosio dapprima studiando l'influenza dei parametri di reazione con l'obiettivo di massimizzare le rese e minimizzare la decomposizione termica del reagente con un catalizzatore modello (Pt/TiO<sub>2</sub>). In secondo luogo si è passato all'ottimizzazione del catalizzatore. Dapprima è stato analizzato l'effetto delle proprietà acide e basiche del supporto catalitico variando il contenuto di Mg ed Al e verificandone l'effetto sulla distribuzione dei prodotti. Successivamente è stata studiata la possibilità di sostituire Pt come fase attiva analizzando metalli del gruppo VIII più economici. Dallo screening effettuato sono stati scelti Fe, Co e Ni e ne sono state testate le proprietà in combinazione prima come fase depositata e in un secondo momento come catalizzatori bulk, più semplici ed economici da produrre rispetto ai catalizzatori supportati.

---

The aqueous phase reforming (APR) process consists in the production of hydrogen and value-added products in aqueous solution starting from sugars and other types of biomass. In the present work we have studied the APR of glucose, starting with the analysis of the influence of the reaction parameters with the objective of maximizing the yields and minimizing the thermal decomposition of the reagent with Pt/TiO<sub>2</sub> as a model catalyst. Afterwards, we moved to the optimization of the catalyst. First we analysed the effect of the acid and basic properties of the catalytic support by varying the ratio between Mg and Al ions and verifying the effect on the product distribution. Then we studied the possibility of substituting Pt as the active phase by analysing less expensive metals belonging to the VIII group. From the screening of the metals we chose Fe, Co and Ni, and we tested their properties in combination with each other, first as supported phases and then as bulk catalysts, which are easier and less expensive to produce compared to the supported catalysts.

## SOMMARIO

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>I</b>
<b>1 INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 La rilevanza industriale delle biomasse .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 La composizione delle biomasse.....</b>	<b>1</b>
<b>1.3 La valorizzazione chimica delle biomasse .....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Il concetto di bioraffineria.....</b>	<b>5</b>
<b>1.5 Aqueous phase reforming (APR) .....</b>	<b>7</b>
<i>1.5.1 Vantaggi dell'APR per utilizzo con celle a combustibile .....</i>	<i>8</i>
<i>1.5.2 Percorsi di reazioni coinvolti nella reazione di APR.....</i>	<i>9</i>
<b>1.6 Catalisi della reazione di APR .....</b>	<b>12</b>
<i>1.6.1 Influenza del metallo nella catalisi .....</i>	<i>13</i>
<b>1.7 Catalizzatori bimetallici per APR.....</b>	<b>15</b>
<b>1.8 Influenza del supporto sull'APR.....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBIETTIVI DEL LAVORO.....</b>	<b>18</b>
<b>3 MATERIALI E METODI.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Sintesi dell'ossido di titanio.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Sintesi di ossidi misti da precursore idrotalcitico.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3 Sintesi di spinelli di ferro in condizioni idrotermali.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4 Preparazione di catalizzatori supportati mediante incipient wetness     impregnation .....</b>	<b>23</b>
<b>3.5 Formazione di pellet di catalizzatore .....</b>	<b>24</b>
<b>3.6 Riduzione del precursore metallico .....</b>	<b>24</b>
<b>3.7 Caratterizzazione XRD .....</b>	<b>24</b>
<b>3.8 Caratterizzazioni superficiali tramite fisisorbimento di N<sub>2</sub>.....</b>	<b>25</b>

<b>3.9</b>	<b>Caratterizzazioni in programmata di temperatura (TPD e TPR)</b>	<b>25</b>
<b>3.10</b>	<b>Configurazione del reattore per le prove catalitiche</b>	<b>26</b>
<b>3.11</b>	<b>Conduzione della reazione</b>	<b>27</b>
<b>3.12</b>	<b>Prelievo ed analisi dei gas</b>	<b>28</b>
3.12.1	<i>Analisi GC</i>	28
<b>3.13</b>	<b>Recupero della miscela di reazione</b>	<b>29</b>
<b>3.14</b>	<b>Preparazione ed analisi dei campioni liquidi</b>	<b>29</b>
3.14.1	<i>Analisi HPLC</i>	29
3.14.2	<i>Identificazione dei prodotti principali in fase liquida</i>	30
<b>3.15</b>	<b>Calcolo della conversione e delle rese dei prodotti</b>	<b>32</b>
<b>3.16</b>	<b>Bilancio degli atomi di carbonio</b>	<b>33</b>
<b>3.17</b>	<b>Metodologie per l'analisi dei risultati delle prove di reattività</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Analisi della degradazione di glucosio a diverse temperature</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Studio dell'influenza dei parametri di reazione sull'APR di glucosio</b>	<b>39</b>
4.2.1	<i>Analisi dell'influenza del tempo di reazione</i>	39
4.2.2	<i>Analisi dell'influenza della temperatura di reazione</i>	42
4.2.3	<i>Analisi dell'influenza della concentrazione di reagente</i>	44
4.2.4	<i>Analisi dell'influenza della pressione di gas</i>	46
<b>4.3</b>	<b>Analisi della reattività degli intermedi di reazione</b>	<b>48</b>
<b>4.4</b>	<b>Studio del supporto in reazione</b>	<b>51</b>
4.4.1	<i>Caratterizzazione via fisisorbimento, TPD e XRD</i>	51
4.4.2	<i>Analisi della reattività dei supporti catalitici</i>	54
4.4.3	<i>Altri supporti catalitici utilizzati</i>	57
<b>4.5</b>	<b>Screening dei metalli attivi</b>	<b>57</b>
4.5.1	<i>Preparazione dei catalizzatori</i>	57
4.5.2	<i>Caratterizzazione via XRD e TPR</i>	58

4.5.3	<i>Analisi della reattività dei metalli a 175°C</i> .....	61
4.5.4	<i>Analisi della reattività dei metalli a 150°C</i> .....	64
<b>4.6</b>	<b>Studio di catalizzatori bimetallici e trimetallici</b> .....	<b>67</b>
4.6.1	<i>Sintesi dei catalizzatori</i> .....	67
4.6.2	<i>Caratterizzazione via XRD e TPR</i> .....	67
4.6.3	<i>Analisi della reattività dei catalizzatori bimetallici e trimetallici a 150°C</i>	68
<b>4.7</b>	<b>Studio di catalizzatori bulk</b> .....	<b>70</b>
4.7.1	<i>Caratterizzazione via fisisorbimento, XRD, e TPR</i> .....	71
4.7.2	<i>Analisi della reattività dei catalizzatori bulk a 150°C</i> .....	73
<b>4.8</b>	<b>Confronto tra catalizzatori supportati e catalizzatori bulk</b> .....	<b>75</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>78</b>

# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 La rilevanza industriale delle biomasse

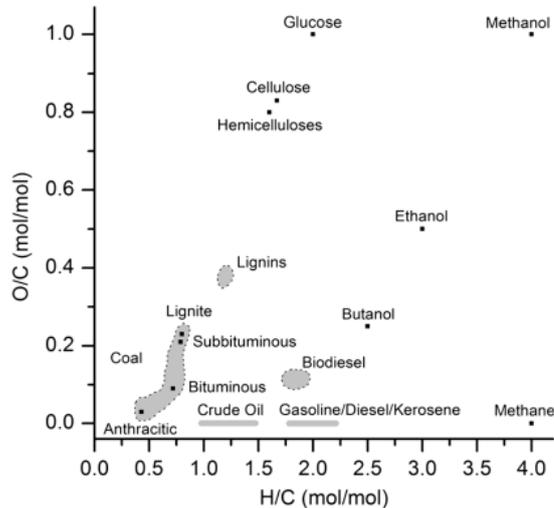
Attualmente i carburanti che bruciano con più efficienza e che hanno elevata densità energetica per lo stoccaggio a temperatura ambiente sono prodotti a partire dal petrolio, che è una risorsa non rinnovabile le cui riserve sono in diminuzione. I derivati del petrolio sono inoltre utilizzati per la produzione di commodity e prodotti di chimica fine. È lecito prevedere un aumento del costo dei carburanti e prodotti chimici nel futuro, perciò gli investimenti nelle fonti rinnovabili hanno anche uno scopo pratico di risparmio economico. Inoltre, produrre energia da fonti fossili produce CO<sub>2</sub>, contribuendo al riscaldamento globale. Questi problemi associati all'uso del petrolio da parte dei settori chimico e dei carburanti possono essere alleviati producendo carburanti efficienti e prodotti chimici da fonti di biomasse rinnovabili.<sup>1</sup>

Poiché circa l'85% di tutto il consumo di petrolio greggio è utilizzato per la produzione di carburanti per trasporto e solo il 10% per la produzione di composti chimici, è chiaro perché la produzione di biocarburanti da fonti rinnovabili stia attraendo più attenzione della produzione di composti chimici.<sup>2</sup> Il petrolio contiene composti con un basso grado di funzionalità (-OH, -C=O, -COOH), che li rende adatti ad essere utilizzati direttamente come combustibili dopo appropriati processi catalitici (come cracking e isomerizzazioni). Al contrario, è necessario aggiungere gruppi funzionali ai composti derivati dal petrolio per produrre intermedi chimici, ed in questi processi è fondamentale aggiungere gruppi funzionali in maniera selettiva (per esempio aggiungere gruppi -C=O senza ossidare completamente il substrato a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Diversamente dal petrolio i composti derivati da biomasse contengono un altro grado di funzionalità e la sfida chiave per il loro utilizzo è lo sviluppo di metodi per controllare le funzionalità nei prodotti.<sup>3</sup> (Figura 1)

## 1.2 La composizione delle biomasse

La biomassa viene prodotta dagli organismi viventi vegetali attraverso numerosi processi biochimici (come la fotosintesi) a partire da molecole semplici, dando origine a numerose sostanze complesse. I costituenti principali delle biomasse lignocellulosiche sono carboidrati o saccaridi (cellulosa, emicellulosa, amido e saccarosio) che ammontano a circa

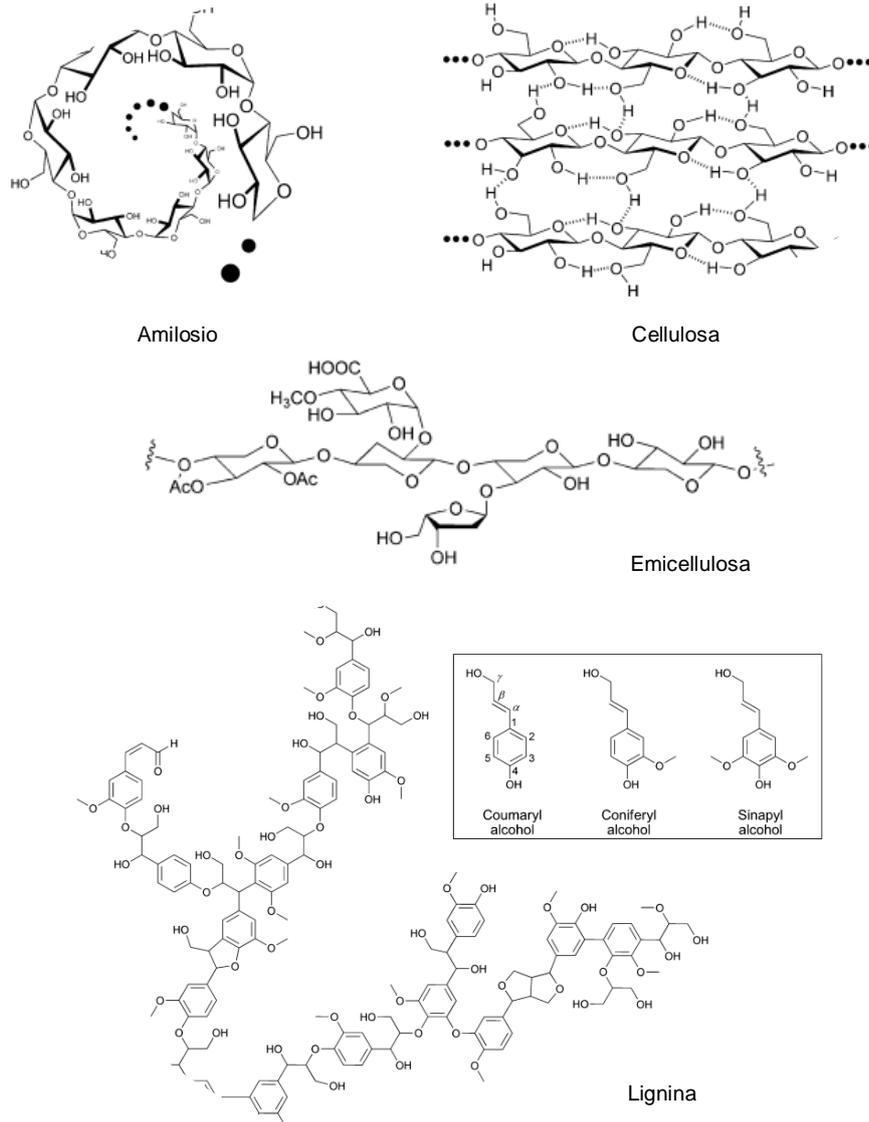
il 75% della biomassa vegetale. La lignina è il componente più abbondante non composto da carboidrati, circa il 20% della biomassa. Altre sostanze come grassi, oli e proteine costituiscono circa il 5%.<sup>4</sup> (Figura 2)



**Figura 1** Rapporti molari O/C e H/C delle fonti fossili e delle biomasse, e dei carburanti da esse derivati.<sup>4</sup>

L'amido è composto da vari polimeri tra i quali i prevalenti sono amilosio e amilopectina, entrambi costituiti da  $\alpha$ -glucosio. Le catene polimeriche di amilosio sono costituite al massimo da alcune migliaia di unità monomeriche. Le molecole di glucosio sono connesse mediante legami  $\alpha$ -1,4-glicosidici che danno origine ad una struttura elicoidale della catena polimerica. Nelle catene polimeriche sono presenti anche molti legami  $\alpha$ -1,6-glicosidici. A causa di questa struttura, i polimeri costituenti l'amido sono facilmente attaccabili da agenti chimici ed enzimi.<sup>4,5</sup>

L'emicellulosa è un polimero a bassa cristallinità e ramificato, costituito da vari tipi di monomeri: pentosi, esosi, derivati acidi e de-idrossilati di esosi. L'emicellulosa si presenta in catene polimeriche di alcune migliaia di unità monomeriche ma la bassa cristallinità dovuta alle ramificazioni e alle irregolarità le rende più facilmente idrolizzabili da agenti chimici ed enzimi.<sup>4</sup>



**Figura 2** Alcuni dei principali componenti delle biomasse lignocellulosiche.<sup>4</sup>

La lignina è costituita da composti polimerici ad alto peso molecolare, molto ramificati e funzionalizzati, con unità monomeriche aromatiche. La struttura della lignina è tuttora oggetto di analisi e ricerca in quanto presenta difficoltà di determinazione ed una grande variabilità tra le varie specie vegetali. A causa della sua composizione chimica e della sua presenza strutturale associata agli altri componenti delle biomasse è difficile separare la lignina dagli altri componenti delle biomasse, ma è necessario in quanto amido, cellulosa ed emicellulosa sono composti molto più attraenti come substrati per processi chimici di raffinamento e trasformazione. Alcuni trattamenti di separazione sono: disgregazione meccanica con vapore acqueo, trattamento in acqua calda a pH controllato, trattamento in flusso con acqua calda o acidi, trattamento con soda e trattamento con ammoniacca.<sup>4,5</sup>

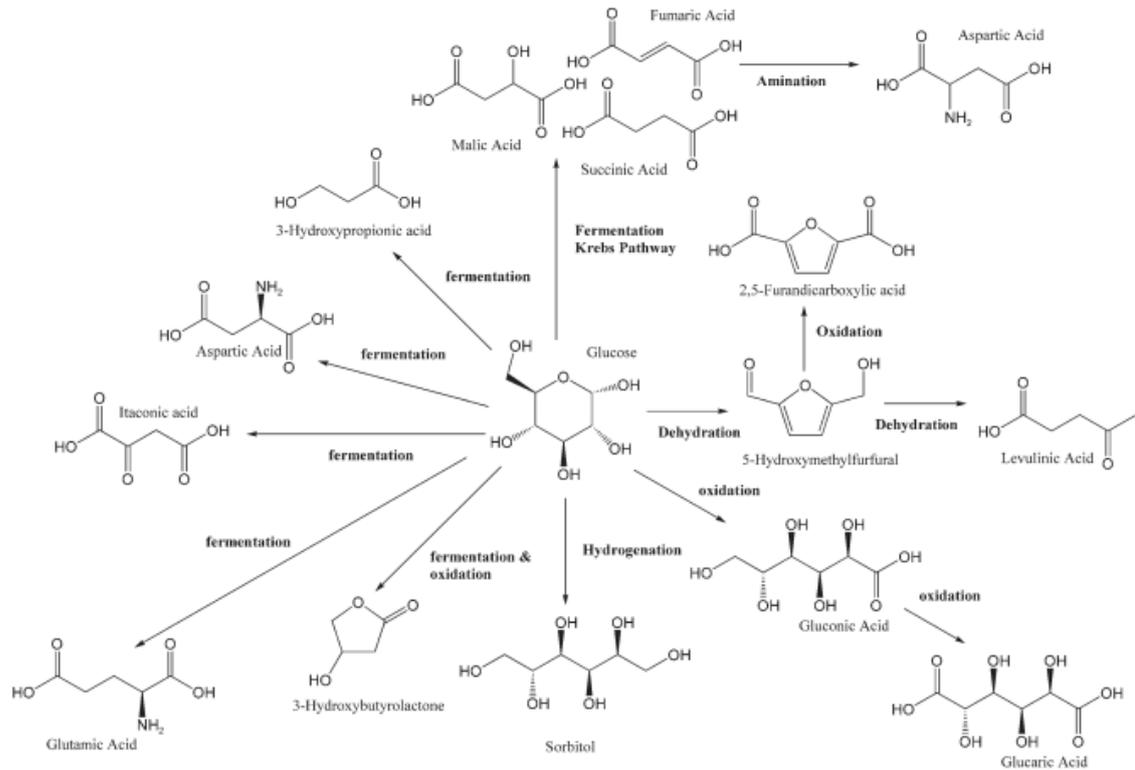
La cellulosa è il biopolimero più abbondante ed importante dal punto di vista industriale e tecnologico. È costituita esclusivamente da glucosio come monomero e le unità monomeriche sono collegate da legami  $\beta$ -1,4-glicosidici; questa configurazione polimerica fa sì che le catene di cellulosa siano lineari, con tutte le unità monomeriche allineate. Le catene di cellulosa possono facilmente interagire tra loro mediante legami idrogeno e interazioni di van der Waals, Per questo la struttura della cellulosa ha un elevato grado di ordine tra le catene e pertanto risulta ad elevata cristallinità. La struttura ordinata ed impaccata della cellulosa la rende più resistente agli attacchi chimici ed enzimatici poiché i gruppi funzionali delle catene sono difficilmente accessibili. La decomposizione della cellulosa richiede trattamenti più aggressivi degli altri biopolimeri composti da carboidrati (emicellulosa e amido).<sup>4-6</sup>

### 1.3 La valorizzazione chimica delle biomasse

I carboidrati ottenuti dalla degradazione dei principali polimeri delle biomasse lignocellulosiche sono la classe di composti più importante a livello di interesse industriale. Il metodo più semplice ed antico per ottenere carburanti dai carboidrati è la fermentazione batterica, che produce etanolo. I trattamenti per produrre idrocarburi includono pirolisi e trattamenti termochimici seguiti da idrogenazione. Biomasse di vario genere, degradate o no, possono anche essere gassificate a singas per subire poi processi di trasformazione a idrocarburi differenti, quali metanazione, sintesi di metanolo e sintesi Fischer-Tropsch.<sup>5</sup>

Un approccio differente consiste nella valorizzazione delle potenzialità chimiche dei carboidrati grazie all'ampiezza della gamma di reazioni a cui possono essere sottoposti. (Figura 3). Ad esempio, alcuni composti ad alto valore aggiunto ottenibili da glucosio tramite diverse tipologie di reazione sono: acidi e diacidi carbossilici con diversi gruppi funzionali tramite fermentazione e ciclo di Krebs, 5-HMF tramite disidratazione, acido gluconico tramite ossidazione, sorbitolo tramite idrogenazione, 5-idrossibutirrolattone tramite fermentazione e ossidazione.

A causa del loro elevato grado di funzionalità, i carboidrati non sono volatili e sono facilmente reattivi, perciò sono tipicamente trasformati disciolti in fase liquida. Nello specifico, grazie alle proprietà idrofile, sono disciolti in acqua o in miscele bifasiche di acqua e solventi organici.<sup>3</sup>

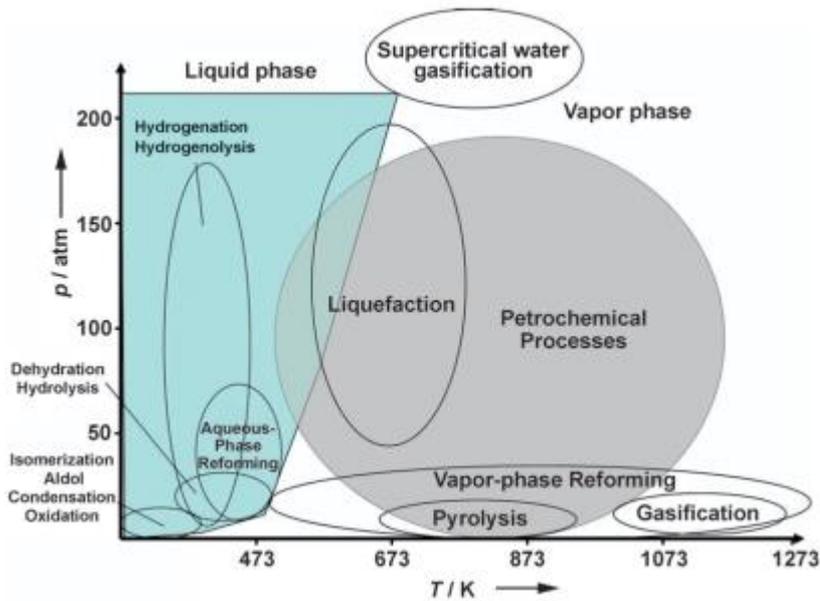


**Figura 3** Molecole con valore aggiunto ottenibili da glucosio.<sup>3</sup>

I processi petrolchimici sono solitamente condotti a temperature elevate e molti sono eseguiti in fase gassosa. Al contrario, i carboidrati derivati da biomasse possono essere trasformati a basse temperature e in fase liquida. Reazioni come idrolisi, disidratazione, isomerizzazione, ossidazione e condensazione aldolica sono effettuate a temperature di circa 400 K. Idrogenolisi, idrogenazione e aqueous phase reforming sono effettuate a temperature leggermente maggiori, fino a 500 K. Il reforming in fase gassosa può essere eseguito in un ampio intervallo di temperature a pressioni modeste.<sup>3</sup> (Figura 4)

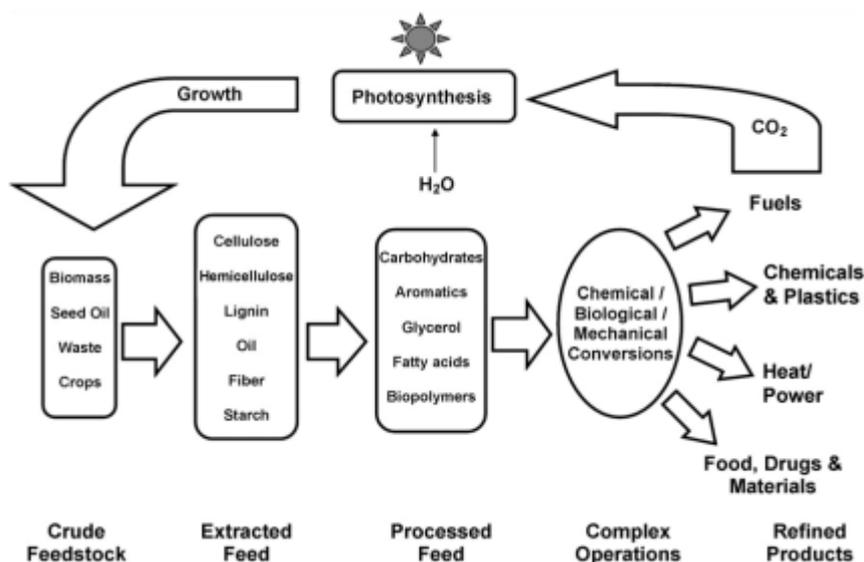
#### 1.4 Il concetto di bioraffineria

Le caratteristiche chimiche dei composti ossigenati derivati da biomasse differenziano gli approcci necessari per la loro trasformazione rispetto alla trasformazione e raffinazione delle fonti fossili. Per produrre combustibili efficienti è necessario aumentare la densità di energia dei substrati, mentre per produrre composti chimici a valore aggiunto è necessario ridurre la reattività delle molecole per aumentare la selettività ed ottenere rese elevate nei composti desiderati.<sup>7</sup>



**Figura 4** Condizioni di reazione approssimative per le trasformazioni catalitiche di petrolio e carboidrati derivati da biomasse.<sup>3</sup>

La ricerca e lo sviluppo dei processi di trasformazione delle biomasse si sta orientando sempre più verso nuovi modelli industriali che garantiscano il miglior sfruttamento possibile delle potenzialità chimiche offerte dalle varie componenti e consentano di produrre da biomasse sia combustibili che chemicals in un unico impianto, analogo alla raffineria da petrolio. In particolare è oggetto di molti studi il concetto di bioraffineria, definito dallo US National Renewable Energy Laboratory come “una struttura che integra processi e apparecchiature per produrre carburanti, energia e composti chimici da biomasse”. (Figura 5)



**Figura 5** La trasformazione di composti grezzi in prodotti raffinati in una bioraffineria sostenibile.<sup>3</sup>

La bioraffineria consiste nella conversione di biomassa in prodotti e/o energia per mezzo di una serie di flussi, processi e intermedi chimici interconnessi. Le fasi principali che consentono la trasformazione da biomassa grezza a prodotti raffinati sono: idrolisi e separazione nei costituenti principali, trasformazione negli intermedi piattaforma più reattivi per ogni costituente di interesse, diversi processi per la valorizzazione degli intermedi e la produzione dei composti di interesse per il mercato attraverso percorsi di reazioni specifici, accompagnata dalla produzione di ulteriori composti utili che possono essere intermedi per processi differenti anche all'interno della stessa bioraffineria, combustibili, oppure altre molecole piattaforma. Le molecole piattaforma più studiate sono carboidrati, composti aromatici, glicerolo, acidi grassi e biopolimeri.

Attraverso nuove tecnologie chimiche, biologiche e meccaniche la bioraffineria rappresenta una modalità di transizione verso un'economia chimica ed energetica più efficiente ed ecosostenibile. Una bioraffineria integrata potrà essere basata economicamente sulla produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto e allo stesso tempo potrà sostenere la produzione di carburanti e commodity di basso valore in volumi elevati.

La bioraffineria del futuro sarà analoga alla raffineria petrolchimica del presente, che è un sistema altamente integrato di processi ottimizzati per la miglior efficienza energetica e il miglior utilizzo delle risorse. Infatti, il successo dell'industria petrolchimica può essere parzialmente attribuito alla capacità di comprendere i processi di conversione e i meccanismi chimici coinvolti ad un livello molto profondo. Come sono stati necessari molti anni di ricerca e sviluppo per lo sviluppo della petrolchimica, per lo sviluppo della bioraffineria è necessario studiare una vasta gamma di tecnologie e processi, anche in virtù delle considerazioni di selettività e reattività già discusse.<sup>3</sup>

### **1.5 Aqueous phase reforming (APR)**

L'aqueous phase reforming (APR) è una reazione catalitica che permette di trasformare soluzioni acquose di composti organici ossigenati attraverso la rottura di legami C-C, C-H e C-O.<sup>5</sup> In particolare, i reagenti più studiati sono composti con un rapporto tra atomi di carbonio e atomi di ossigeno pari a 1:1, ad esempio metanolo, glicole etilenico, glicerolo,

xilosio, glucosio, sorbitolo. Il processo di APR in generale consiste nella produzione catalitica di  $H_2$  e CO. In presenza di acqua, il CO può successivamente essere convertito attraverso la reazione di water-gas shift per produrre  $CO_2$  e  $H_2$ .<sup>3</sup>

Nelle reazioni di steam reforming e water-gas shift di idrocarburi è necessario operare in fase gas e ad alte temperature a causa delle caratteristiche termodinamiche dei reagenti, infatti il reforming è favorito solo a temperature elevate (che diminuiscono con l'aumento della massa molecolare degli idrocarburi). Per zuccheri e polioli, invece, la reazione di reforming risulta termodinamicamente fattibile già a basse temperature anche per i composti più leggeri. A queste temperature basse è favorita termodinamicamente anche la reazione di water-gas shift e quindi è possibile condurre un processo in un unico sistema all'interno del quale avvengano entrambe le reazioni.

Tipicamente lo steam reforming degli idrocarburi si effettua in fase gassosa, ma un processo che volesse effettuare lo steam reforming in fase gassosa di composti ossigenati a bassa temperatura sarebbe limitato dalle basse tensioni di vapore e dalla degradazione di questi composti a bassa temperatura. Al contrario, un processo in fase liquida si presenta molto più interessante per il minor costo energetico e per la possibilità di utilizzare al meglio anche composti con volatilità molto basse come glucosio o sorbitolo.<sup>8</sup>

I vantaggi rilevanti dell'APR sono:

- la possibilità di evitare la vaporizzazione sia dei substrati che dell'acqua;
- la possibilità di utilizzare substrati rinnovabili derivati da biomasse, non tossici e non infiammabili;
- la possibilità di combinare la reazione di water-gas shift con il reforming in un unico stadio di reazione per produrre  $H_2$  con basso contenuto di CO;
- la possibilità di evitare o ridurre le reazioni di decomposizione che possono subire i composti ossigenati se riscaldati a temperature elevate.<sup>8</sup>

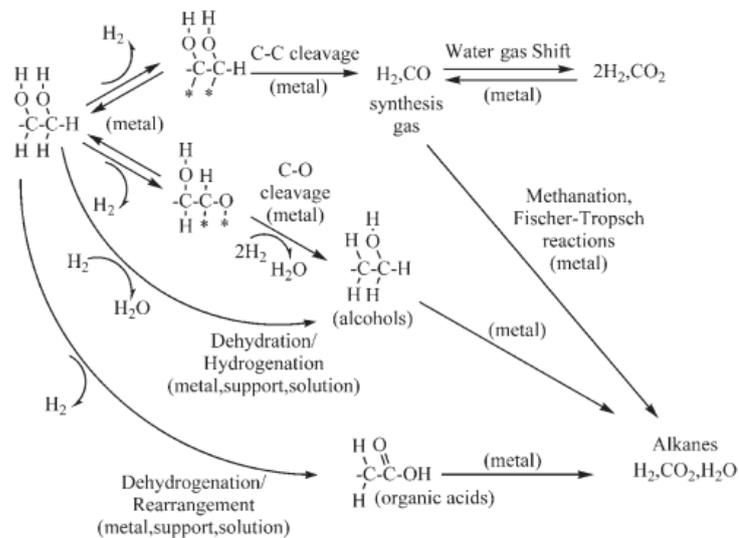
#### *1.5.1 Vantaggi dell'APR per utilizzo con celle a combustibile*

L'APR è uno dei processi più promettenti per la produzione di  $H_2$  ad elevata purezza, come per l'utilizzo in celle a combustibile. Per le celle a combustibile è necessario limitare alcuni composti chimici nei flussi di alimentazione e tra questi il CO è particolarmente indesiderato per la sua capacità di disattivazione degli elettrodi. Sebbene l'APR richieda

l'utilizzo di substrati con un grado di purificazione relativamente elevato (rispetto ad esempio alla gassificazione che si può invece effettuare su biomasse lignocellulosiche grezze) ha però il vantaggio di richiedere meno separazioni e purificazioni dei flussi prodotti in uscita dal processo.<sup>7</sup>

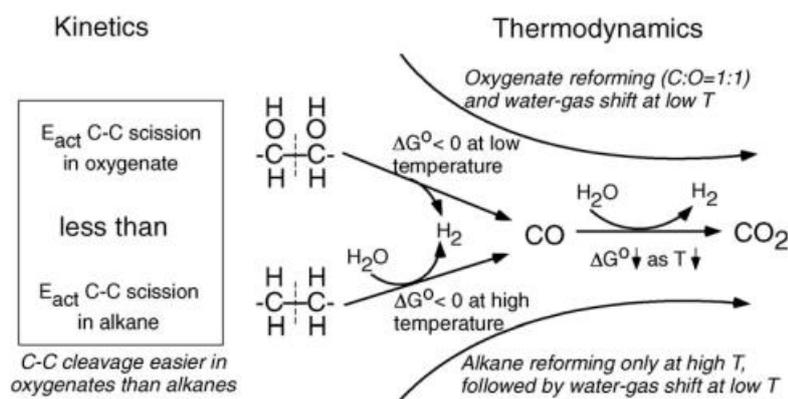
### 1.5.2 Percorsi di reazioni coinvolti nella reazione di APR

La reazione di steam reforming descrive solo l'attività riguardo a prodotti in fase gas. Per quanto riguarda la reale reattività in fase liquida sono coinvolti, oltre alla combinazione di rottura di legami C-C e reazione di water-gas shift, molti altri percorsi di reazione (Figura 6). Ad esempio, l'utilizzo di composti derivati da biomasse con rapporti C:O diversi da 1:1 (ad esempio gli acidi organici) causa una maggiore produzione di alcani rispetto ai carboidrati, poiché H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> sono prodotti solo dagli atomi di carbonio legati ad atomi di ossigeno. Gli altri percorsi di reazione importanti riportati in Figura 6 sono la produzione di alcoli mediante deidrogenazione e idrogenazione, e la produzione di acidi organici mediante deidrogenazione e riarrangiamento. La deidrogenazione dei composti ossidati produce aldeidi tramite reazioni endotermiche, ma la minore stabilità e le condizioni di reazione favoriscono l'isomerizzazione a idrossiacidi e altri processi esotermici che formano acidi carbossilici con percorsi di reazione globalmente energeticamente neutri.<sup>3,9</sup>



**Figura 6** Percorsi di reazione coinvolti nella produzione di H<sub>2</sub> e alcani da carboidrati tramite catalizzatori metallici supportati.<sup>3</sup>

In Figura 7 sono riassunte le considerazioni cinetiche e termodinamiche che rendono vantaggioso il processo di APR. Diversamente dal reforming di alcani, il reforming di composti ossigenati con rapporto C:O pari a 1:1 è termodinamicamente favorito a temperature relativamente più basse (circa 400 K). Inoltre, a queste temperature è favorevole anche la reazione di water-gas shift. Infine, l'energia di attivazione per la rottura di legami C-C in composti ossigenati è minore della stessa scissione in idrocarburi.<sup>8</sup>

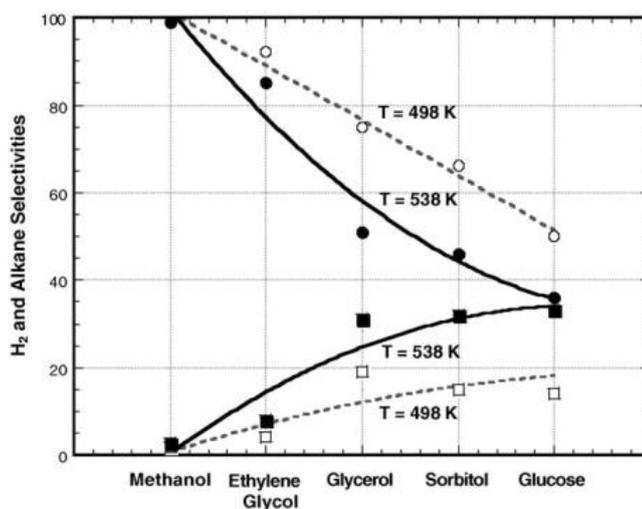


**Figura 7** Schema riassuntivo degli aspetti cinetici e termodinamici alla base del processo di APR.<sup>8</sup>

Vi sono vari modi per aumentare la produzione di alcani da carboidrati seguendo lo stesso percorso dell'APR. Un esempio è la soppressione della reazione di water-gas shift per ottenere H<sub>2</sub> e CO (gas di sintesi) anziché H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e utilizzare poi il gas di sintesi per produrre alcani secondo processi catalitici tradizionali quali metanazione o sintesi di Fischer-Tropsch. La reazione di water-gas shift si può sopprimere agendo sull'equilibrio liquido-vapore dell'acqua, cioè diminuendo la pressione parziale di acqua lavorando in fase gassosa, oppure lavorando ad elevate concentrazioni di carboidrati in acqua diminuendo la concentrazione dell'acqua disponibile per il water-gas shift. È inoltre possibile agire sul catalizzatore, nello specifico utilizzando supporti che non attivano l'acqua verso la reazione. La letteratura scientifica mostra che supporti costituiti da ossidi quali allumina, ceria e titania favoriscono la reazione di water-gas shift, mentre supporti quali carbone attivo non presentano questo tipo di attività catalitica. Un effetto della soppressione del water-gas shift è l'aumento di produzione di CO, che si assorbe sulla superficie metallica del catalizzatore (l'effetto è significativo per il Pt); per questo potrebbe essere necessario studiare leghe metalliche che mantengano le proprietà catalitiche ma che presentino meno problemi di disattivazione legati all'assorbimento di CO (ad esempio leghe di Pt e Ru o Pt e Re).<sup>3,10</sup>

Riguardo agli aspetti cinetici dell'APR, la scissione di legami C-C dei carboidrati ha un'energia di attivazione minore a quella della scissione di legami C-C degli alcani. Questi risultati sono stati ottenuti tramite calcoli con modelli DFT (Density Function Theory) su etano ed etanolo. Anche questo aspetto contribuisce ai vantaggi che permettono di effettuare reforming e water-gas shift in un unico stadio.<sup>11</sup>

Risultati sperimentali sull'APR di diversi composti ossigenati mostrano che la selettività per la produzione di H<sub>2</sub> aumenta nell'ordine glucosio < sorbitolo < glicerolo glicole etilenico < metanolo.<sup>12</sup> Inoltre, a temperature minori la selettività in H<sub>2</sub> è maggiore, anche se in parte ciò è attribuibile alle minori conversioni ottenibili. La selettività per la produzione di alcani segue il profilo opposto alla selettività in H<sub>2</sub>. (Figura 8) Le rese maggiori in idrogeno si ottengono da sorbitolo, glicerolo e glicole etilenico; sebbene queste molecole si possano ottenere da biomasse, è più attraente lo sviluppo del reforming di composti meno ridotti e più facilmente ottenibili.



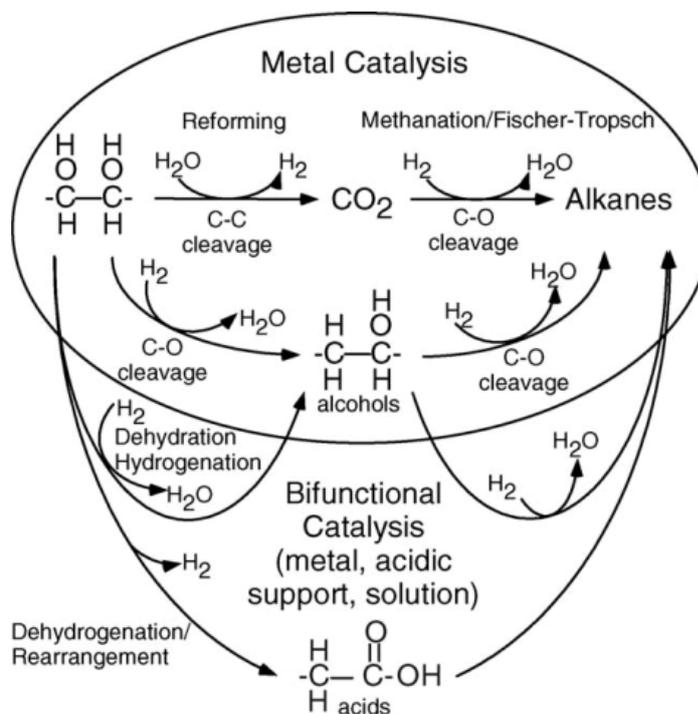
**Figura 8** Selettività di diversi composti ossigenati: in H<sub>2</sub> (cerchi) e in alcani (quadrati) di composti all'1% su Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I simboli vuoti e le curve tratteggiate indicano 498 K, i simboli e le curve piene 538 K.<sup>8</sup>

Nello specifico però, la resa in H<sub>2</sub> a partire da glucosio è minore rispetto a quella dei composti più ridotti. Inoltre, le rese ottenute dal reforming dei polioli non sono variabili in base alla concentrazione in fase acquosa, mentre la resa di idrogeno da reforming del glucosio diminuisce all'aumentare della concentrazione. La minore produzione di H<sub>2</sub> nell'APR di glucosio è causata almeno in parte dalle reazioni omogenee alle quali il glucosio prende parte in fase acquosa alle temperature impiegate nell'APR.<sup>8,13-15</sup>

Questi fenomeni sono comprensibili alla luce delle differenze cinetiche delle reazioni: le reazioni di reforming sono di ordine frazionario rispetto alla concentrazione del reagente,

mentre le reazioni omogenee di decomposizione del glucosio hanno una dipendenza del primo ordine dalla concentrazione.<sup>8,15,16</sup> Perciò, la velocità di decomposizione del glucosio aumenta rispetto alla velocità di reforming con l'aumentare della concentrazione. È per questo che solitamente sono impiegate soluzioni con basse concentrazioni di reagente negli studi di APR che hanno l'obiettivo di comparare le selettività a partire da diversi composti. In questo modo la conversione del reagente è controllata il più possibile dal catalizzatore. D'altro canto, lo svantaggio dell'impiego di soluzioni troppo diluite in un'ottica industriale è la minore efficienza economica.<sup>8</sup>

### 1.6 Catalisi della reazione di APR



**Figura 9** Riassunto dei percorsi di reazione e dell'influenza della catalisi sulla selettività nell'APR di composti ossigenati.<sup>8</sup>

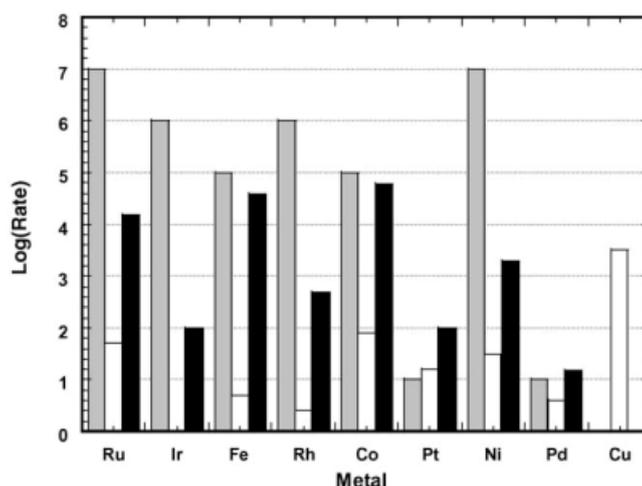
L'APR consiste di vari percorsi catalitici che possono influenzare la selettività dei prodotti desiderati. Il reforming via scissione C-C sul metallo produce  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ ; la  $\text{CO}_2$  può reagire ulteriormente tramite metanazione o sintesi di Fischer-Tropsch per formare alcani. In alternativa, alcuni metalli tendono a favorire la scissione C-O, che seguita da idrogenazione produce intermedi alcolici; il metallo può catalizzare ulteriori reazioni per produrre alcani. Oltre ai percorsi di reazioni catalizzate sulla superficie del metallo, ci sono altri percorsi dovuti alla catalisi bifunzionale che possono avvenire dalla combinazione

delle caratteristiche di metallo e supporto in fase acquosa. Questi includono disidratazione-idrogenazione per produrre alcoli e deidrogenazione-riarrangiamento per produrre acidi. Questi intermedi possono inoltre reagire ulteriormente per produrre alcani.<sup>8</sup> (Figura 9)

### 1.6.1 Influenza del metallo nella catalisi

Sebbene sia possibile produrre idrogeno da steam reforming del metanolo a 550 K con catalizzatori a base di rame, il rame non è un metallo attivo nel reforming di composti ossigenati più pesanti, poiché ha una bassa attività nella rottura di legami C-C.<sup>8,17-19</sup>

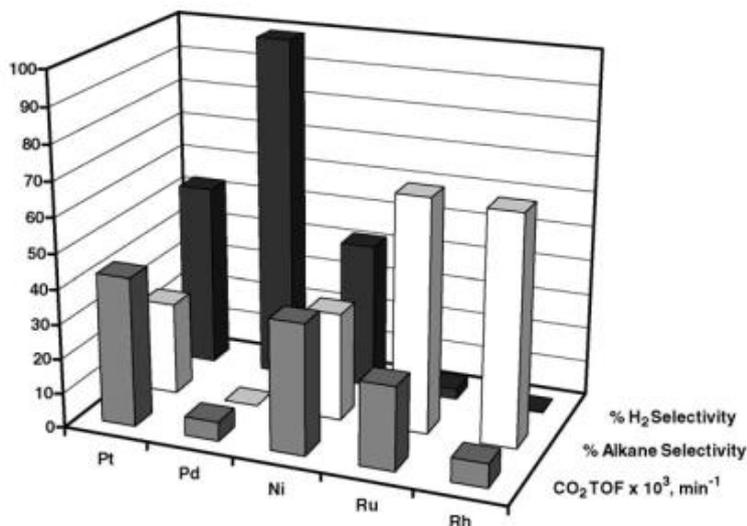
Per questo, i metalli da utilizzare nell'APR sono da ricercare tra quelli del gruppo VIII, che in generale hanno capacità elevate di rottura dei legami C-C.<sup>8,18</sup>



**Figura 10** Velocità relative per vari metalli delle reazioni di rottura dei legami C-C (grigio), water-gas shift (bianco) e metanazione (nero).<sup>8</sup>

In Figura 10 è riportato un confronto tra l'attività catalitica in rottura dei legami C-C, water-gas shift e metanazione dei metalli del gruppo VIII, a titolo di confronto preliminare della possibile capacità catalitica nell'APR.<sup>8,20</sup> Pt mostra un'attività nella scissione di legami C-C anche se non elevata quanto Ru, Ni, Ir e Rh.<sup>18</sup> Per l'APR è però necessario che il metallo non sia attivo solo nella scissione di legami C-C ma anche nella reazione di water-gas shift per rimuovere il CO dalla superficie metallica. Cu ha l'attività più elevata nel water-gas shift ma non è attivo nella scissione di legami C-C, mentre Pt, Ru e Ni hanno buone attività in entrambe le reazioni.<sup>21</sup> Infine, il catalizzatore non deve favorire reazioni indesiderate come Fischer-Tropsch e metanazione se l'obiettivo è la massima selettività di H<sub>2</sub>. Ru, Ni e Rh hanno attività elevate per la metanazione mentre Pt, Ir e Pd hanno le attività

più basse. Co e Fe hanno ottime attività nella scissione C-C e discrete nel water-gas shift ma promuovono in maniera troppo elevata la metanazione.<sup>22</sup> Confrontando le attività di ogni reazione tra i vari metalli si può dedurre che Pt e Pd hanno le caratteristiche catalitiche migliori per una catalisi efficiente dell'APR.<sup>8</sup>



**Figura 11** Reattività di vari metalli nell'APR di glicole etilenico a 483 K e 22 bar: selettività in H<sub>2</sub> (nero), selettività in alcani (bianco) e TOF di CO<sub>2</sub> (grigio).<sup>8</sup>

In Figura 11 sono riportate le prestazioni misurate di vari metalli nell'APR di glicole etilenico.<sup>8,20</sup> L'attività nel reforming dei metalli (misurato come produzione di CO<sub>2</sub>) dei metalli diminuisce nell'ordine Pt ~ Ni > Ru > Rh ~ Pd > Ir. I catalizzatori sono confrontati anche in base alla selettività della produzione di H<sub>2</sub>, riportata come numero di moli di H<sub>2</sub> prodotte normalizzate dal numero di moli teoriche prodotte dal reforming completo del glicole etilenico. La selettività in alcani è calcolata come numero di moli di carbonio negli alcani prodotti normalizzate dal numero di moli di carbonio totali nei prodotti.<sup>23</sup> Rh, Ru e Ni hanno una selettività bassa per la produzione di H<sub>2</sub> e alta per la produzione di alcani. Pt, Ni e Ru mostrano una attività elevata per la reazione di reforming ma solo Pt e Pd hanno una selettività sufficiente per la produzione di H<sub>2</sub>. Inoltre, Pt e Pd hanno basse attività nella rottura dei legami C-O e nelle reazioni di Fischer-Tropsch e metanazione. Questi confronti fanno emergere come il Pt sia un metallo promettente per i suoi effetti catalitici dell'APR; il Ni emerge come un'alternativa economica al Pt nonostante la maggiore propensione per la formazione di alcani.<sup>8</sup>

## 1.7 Catalizzatori bimetallici per APR

Modificare i catalizzatori può modificare la selettività verso un prodotto specifico. In diversi casi, questo effetto può essere ottenuto aggiungendo un secondo metallo come promotore. Quando si utilizzano composti derivati da biomasse è importante migliorare la resa della reazione e la selettività verso i prodotti di interesse, poiché le materie di partenza sono altamente funzionalizzate e possono produrre sotto-prodotti che riducono le rese e complicano la purificazione dei prodotti desiderati. Aggiungendo un metallo ad un catalizzatore si possono ottenere effetti classificabili in tre categorie: aumento dell'attività catalitica, modifiche alla selettività e miglioramenti alla stabilità del catalizzatore.<sup>7</sup>

La promozione può essere causata da interazioni complesse tra i metalli di diverso tipo:

1. Effetti geometrici (o di ensemble), in cui l'aggiunta di un promotore modifica la geometria (o la dimensione di ensemble) dei siti attivi costituiti dal metallo attivo;
2. Effetti elettronici (o di legante), in cui l'aggiunta di un promotore modifica le proprietà elettroniche dei siti attivi costituiti dal metallo attivo tramite trasferimento elettronico tra i metalli (o agendo come legante);
3. Effetti di stabilizzazione, in cui l'aggiunta di un promotore migliora la stabilità del metallo cataliticamente attivo (ad esempio inibendo il processo di sinterizzazione o impedendo la formazione di depositi carboniosi sul catalizzatore);
4. Effetti sinergici, in cui ciascun metallo partecipa nel legame chimico con gli intermedi di reazione e gli stati di transizione,
5. Effetti bifunzionali, in cui ciascuno metallo svolge una diversa funzione nel meccanismo di reazione (ad esempio un metallo catalizza reazioni di idrogenazione e deidrogenazione mentre l'altro catalizza le reazioni di idrogenolisi dei legami C-O).<sup>7</sup>

Una tipologia ulteriore di effetto di promozione si può manifestare quando il secondo metallo non agisce cataliticamente in quanto tale ma aggiunge un secondo tipo di funzionalità nel catalizzatore, come siti acidi o redox che possono essere introdotti da ossidi metallici. In questo caso si ottiene un catalizzatore bifunzionale, che può modificare la selettività rispetto ad un catalizzatore puramente metallico. La differenza tra un catalizzatore bimetallico e un catalizzatore bifunzionale può essere difficile da stabilire e può dipendere dal grado di riduzione dei metalli, poiché se uno dei metalli non è completamente ridotto si possono formare degli ossidi.<sup>7</sup>

L'attività di un catalizzatore a base di Pt può aumentare di 2-3 volte se vengono aggiunti Ni, Co o Fe.<sup>24</sup> Questi metalli sono molto attivi nella reazione di water-gas shift e perciò aumentano la produzione di H<sub>2</sub> convertendo CO in CO<sub>2</sub>. Un catalizzatore NiPt con un rapporto atomico 1:1 ha dato il maggiore aumento di efficienza. Aggiunte di Ni in quantità maggiore provocano la formazione di alcani e altri coprodotti a causa dell'aumento troppo elevato delle reazioni di rottura dei legami C-O che diminuisce la produzione di H<sub>2</sub>. L'aggiunta di Ni aumenta il numero dei siti attivi sulle leghe NiPt e questi siti sono più attivi di quelli monometallici di Pt, ma un eccesso dei Ni riduce l'interazione con il Pt e forma Ni monometallico, che catalizza la produzione di alcani. Inoltre, la lega NiPt riduce la formazione di metano poiché il CO presente è convertito in CO<sub>2</sub> tramite water-gas shift.<sup>7</sup>

Aggiungendo Co ad un catalizzatore a base di Pt non si osserva un aumento del numero di siti attivi, ma è comunque osservabile un aumento della conversione nella reazione di APR del glicole etilenico. Questo indica che i siti catalitici creati sono più attivi per la produzione di H<sub>2</sub> rispetto al Pt monometallico.<sup>24</sup> A 483 K un catalizzatore FePt è più attivo di uno monometallico di Pt, ma l'effetto non è tanto pronunciato quanto con Co o Ni. A temperatura inferiore (453 K) l'aumento è più pronunciato, poiché un catalizzatore con rapporto di Fe:Pt pari a 9:1 aumenta la conversione di glicole etilenico a H<sub>2</sub> di tre volte rispetto al Pt monometallico.<sup>24</sup>

Un altro metallo nobile utilizzato spesso per l'APR è il Pd, grazie alla sua elevata attività. L'aggiunta di Ni, Co e Mn al Pd non produce differenze significative. Aggiungere Fe al Pd in un rapporto 1:9 invece aumenta la produzione di H<sub>2</sub> fino a 42 volte rispetto al Pd monometallico, ma il catalizzatore ottenuto perde l'attività catalitica prima dei catalizzatori PtFe. L'attività catalitica intrinseca del Pd è minore di quella del Pt, ma la selettività è maggiore. L'aggiunta di Fe promuove la reazione di water-gas shift e l'effetto complessivo è positivo in quanto è proprio questo passaggio della reazione ad essere quello meno favorito nei catalizzatori composti solo da Pd monometallico.<sup>24</sup>

I vantaggi della sostituzione di metalli nobili con metalli come Ni, Co o Cu sono principalmente economici, ma questa operazione porta con sé degli svantaggi dal punto di vista catalitico in quanto i metalli non preziosi hanno selettività minori e si disattivano più velocemente. Alcuni di questi problemi possono essere risolti aggiungendo metalli promotori ai metalli catalitici non preziosi. Ad esempio, Ni ha buone attività catalitiche per la scissione di legami C-C e per il water-gas shift, ma catalizza anche la metanazione

che diminuisce la selettività in  $H_2$ .<sup>7</sup> Aggiungendo Sn come promotore si diminuisce la formazione di metano e alcani in presenza della lega NiSn e si ottiene una maggiore selettività in  $H_2$ .<sup>25</sup> All'aumentare della quantità di Sn la selettività di  $H_2$  aumenta fino al raggiungimento del rapporto atomico Ni:Sn di 14:1, che consente di ottenere una selettività in  $H_2$  di circa 90% senza produzione di alcani.<sup>26</sup> A basse temperature (498 K) questo comportamento è simile a quello ottenibile con Pt, mentre a temperature maggiori (538 K) le rese di  $H_2$  sono addirittura maggiori di quelle con Pt.<sup>25</sup> Anche Co può funzionare come promotore dell'attività catalitica di Sn, ma i catalizzatori ottenuti si disattivano più velocemente. È stato studiato che l'aggiunta di Ce può controbilanciare questo effetto per ottenere una resistenza alla disattivazione comparabile ai sistemi catalitici monometallici.<sup>27,28</sup>

### 1.8 Influenza del supporto sull'APR

Negli studi pubblicati in letteratura di catalizzatori per APR sono stati testati vari supporti per ottenere diversi effetti sull'attività e sulle selettività di diversi tipi di prodotti. Uno studio sull'attività di catalizzatori a base di Pt mette a confronto i seguenti supporti:  $SiO_2$ , Pt-black,  $ZrO_2$ , carbone,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  sinterizzato,  $Al_2O_3$  e  $ZnO$ . Nell'APR di glicole etilenico si ottengono le maggiori produzioni di idrogeno con Pt-black e Pt supportato su  $TiO_2$ , carbone e  $Al_2O_3$ . La bassa produzione mostrata da Pt su  $CeO_2$ ,  $ZnO$  e  $SiO_2$  potrebbe essere dovuta alla disattivazione causata dalla degradazione dei supporti in condizioni idrotermali. I catalizzatori di Pt supportato su carbone,  $TiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$  e Pt-black portano anche alla produzione di alcani gassosi e precursori di alcani in fase liquida (cioè composti ridotti ma non completamente idrogenati). Pt/ $Al_2O_3$ , Pt/ $ZrO_2$  e Pt/ $TiO_2$  sono catalizzatori che hanno sia una buona attività in APR che una buona selettività per la produzione di  $H_2$  libero da contaminanti.<sup>8,29</sup>

## 2 OBIETTIVI DEL LAVORO

Lo scopo del lavoro svolto riguarda lo studio e l'ottimizzazione del processo di aqueous phase reforming (APR) di glucosio attraverso l'analisi degli effetti dei parametri di reazione sul processo e l'ottimizzazione dei parametri sintetici del catalizzatore eterogeneo.

Studi di letteratura<sup>30</sup> hanno evidenziato l'interesse della reazione di APR di glucosio, in quanto è lo zucchero più abbondante derivante da biomasse. Tale reazione può portare alla produzione di molecole ad elevato valore aggiunto sia in fase gas che in fase liquida. Lavori precedenti sull'APR di glicerolo<sup>31</sup> hanno inoltre dimostrato la possibilità di indirizzare la reazione favorendo alcuni meccanismi rispetto ad altri tramite modifiche acido/base del catalizzatore, in particolare sul supporto, mantenendo Pt come fase attiva.

Si è quindi deciso di iniziare con un catalizzatore ben noto dal gruppo di ricerca che ha avuto risultati positivi in APR di glicerolo,<sup>32</sup> cioè Pt/TiO<sub>2</sub>, per ottimizzare i parametri di reazione. Questo perché, come noto da letteratura,<sup>8</sup> il reagente utilizzato risulta soggetto a processi di degradazione termici con la formazione di composti pesanti. Sarà quindi analizzata la variazione dei parametri di reazione al fine di ottimizzare le rese dei prodotti ed identificare condizioni che consentano di ridurre la degradazione termica. Parallelamente verrà effettuata l'identificazione dei componenti chiave ottenuti e lo sviluppo di un metodo adatto per analisi e quantificazione di essi.

Saranno poi studiati sul processo diversi supporti già analizzati in APR di glicerolo a diverso rapporto Mg/Al, per verificare l'effetto della presenza di siti acido/base sulla distribuzione dei prodotti e verificare la possibilità di indirizzare la reazione verso più elevate selettività.

Tutti gli studi preliminari saranno effettuati come Pt come fase attiva, in quanto riferimento di letteratura<sup>23</sup> come metallo più attivo nella produzione di idrogeno. Obiettivo del lavoro è anche la ricerca di altri metalli a più basso costo e la verifica della loro reattività in APR di glucosio. Sono stati selezionati tra i metalli più noti in catalisi Fe, Ni, Co, Cu, Ru e paragonati con la reattività di catalizzatori supportati con Pt, verificandone successivamente la possibilità di combinarne le proprietà catalitiche.

Infine, per ridurre la disattivazione del catalizzatore per deposizione di prodotti di degradazione del glucosio sarà studiata la produzione di catalizzatori bulk, combinando i metalli selezionati in fase di screening.

### 3 MATERIALI E METODI

#### 3.1 Sintesi dell'ossido di titanio

Dopo una ricerca di letteratura su vari metodi di sintesi in microemulsione di  $\text{TiO}_2$  si è scelto di ottimizzare il metodo riportato da Andersson et al.<sup>33</sup> Questo particolare tipo di sintesi permette il controllo delle dimensioni delle particelle formate e della loro porosità. Per questa sintesi viene impiegata una soluzione organica contenente Triton-X, n-esanolo, cicloesano e tetrabutossido di titanio (TBT), e una microemulsione contenente Triton-X, n-esanolo, cicloesano e una soluzione di 0,5 mol/L di  $\text{HNO}_3$  in acqua. Il Triton-X ha la funzione di surfattante, il n-esanolo di co-surfattante e il cicloesano di mezzo apolare. Il TBT è il precursore dell'ossido di titanio e l'acido nitrico è l'agente controllante per la condensazione del TBT, che ha la funzione di favorire la produzione della fase (anatase) e cristallinità desiderate. TBT è disperso nella fase organica mentre la soluzione di acido nitrico è la fase polare contenute all'interno di micelle nella microemulsione di composti organici. La microemulsione complessiva contenente acido e organici è chiamata "H<sub>2</sub>O-m".

Il parametro  $R_w$  è il rapporto molare tra acqua e tensioattivo. I rapporti utilizzati per la sintesi sono riportati di seguito:

<b><math>R_w</math> H<sub>2</sub>O-m</b>	42,92
<b><math>R_w</math> microemulsione totale</b>	21,46
<b>Rapporto solvente/surfattante in peso</b>	1,17
<b>Rapporto co-surfattante/surfattante in peso</b>	0,46

L'apparato in cui si esegue la sintesi è costituito da un pallone dotato di refrigerante ad acqua a ricadere, termometro, agitatore meccanico e mantello riscaldante.

Dopo che sono state preparate soluzione organica e microemulsione mediante mescolamento di tutti i componenti si versa nel pallone la soluzione organica contenente TBT e poi, lentamente e sotto agitazione, la microemulsione contenente acido nitrico. Si completa quindi l'assemblaggio dell'apparato. Dopo un'ora di agitazione a freddo, la sintesi viene condotta alla temperatura di riflusso della miscela organica, che è di circa 74°C, per una durata di 5 ore. Al termine del riscaldamento si raffredda l'apparato e si

recupera l'ossido di titanio lavandolo con etanolo e separandolo mediante centrifugazione. L'operazione si ripete cinque volte per assicurarsi di eliminare il più possibile le tracce di composti organici. La sintesi viene completata con l'essiccazione del solido in stufa a 120°C per una notte e infine con la calcinazione con rampa di riscaldamento di 2°C/min fino a 400°C e mantenimento per 3 ore. La temperatura impiegata per la calcinazione è sufficientemente bassa per mantenere elevata la percentuale di anatase, la più desiderata per le sue caratteristiche, rispetto a quella di rutilo. La titania preparata con il metodo in microemulsione è stata chiamata "TiO<sub>2</sub>-m".

### 3.2 Sintesi di ossidi misti da precursore idrotalcitico

Per la sintesi di ossidi misti si è scelto di utilizzare un metodo riportato in letteratura<sup>34</sup> per coprecipitazione a pH costante in condizioni idrotermali, che permette di ottenere particelle con struttura idrotalcitica ad elevata area superficiale e distribuzione uniforme delle fasi attive. La sintesi di idrotalciti è una metodologia semplice per preparare supporti stabili con rapporti definiti di due o più metalli.

Si preparano separatamente due soluzioni acquose, una contenente i sali dei cationi metallici con concentrazione complessiva pari a 2 mol/L (in rapporti diversi in base al composto finale desiderato) e l'altra contenente carbonato di sodio con concentrazione pari a 1 mol/L. La soluzione anionica è quella che verrà mantenuta a pH costante dall'operatore durante il corso della sintesi, per controbilanciare la variazione di pH causata dalla coprecipitazione dei cationi e degli anioni. In un becher si versa la soluzione anionica e si inseriscono un elettrodo per la misura del pH collegato ad un pH-metro tarato e una termocoppia collegata alla piastra di agitazione e riscaldamento che servirà per mantenere costante la temperatura. La soluzione anionica si porta a pH 10,5 con l'aggiunta di HNO<sub>3</sub> e si riscalda fino a 56°C. La sintesi inizia quindi con l'aggiunta goccia a goccia (indicativamente una goccia ogni 3 secondi) della soluzione cationica in quella anionica, regolando il pH aggiungendo alla soluzione anionica delle aliquote di soluzione acquosa di NaOH 3 mol/L quando necessario. Al termine dell'aggiunta di soluzione cationica la sintesi prosegue con un periodo di 1 ora di mantenimento della miscela sotto agitazione magnetica e riscaldamento. Terminata la sintesi si recupera l'idrotalcite mediante filtrazione a vuoto seguita da lavaggi con acqua calda da proseguire fin quando il pH delle acque madri non è neutro.

Il solido ottenuto viene essiccato in stufa a 70°C per una notte e successivamente calcinata con rampa di 5°C/min fino a 750°C e mantenimento per 5 ore. Al termine della procedura si ottengono ossidi misti con il rapporto molare tra i cationi deciso inizialmente.

Questa sintesi è stata utilizzata per sintetizzare ossidi misti di Ni, Mg e Al utilizzando rispettivamente come precursori  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Di seguito sono riportati gli ossidi misti sintetizzati con il relativo rapporto molare tra i cationi:

- Mg/Al/O 2:1 (66,6% Mg e 33,3% Al)
- Mg/Al/O 3:1 (75% Mg e 25% Al)
- Ni/Mg/Al/O (40% Ni, 35% Mg e 25% Al)
- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (33,3% Mg e 66,6% Al) – calcinato a 900°C
- MgO

### 3.3 Sintesi di spinelli di ferro in condizioni idrotermali

La sintesi è simile a quella utilizzata per produrre idrotalciti, con la differenza che la soluzione anionica contiene solo lo ione idrossido in eccesso stechiometrico ( $\text{NaOH}$  2 mol/L), motivo per cui non è necessario regolare il pH con la medesima attenzione della sintesi delle idrotalciti ma è sufficiente che sia mantenuto sopra a 13. La soluzione dei cationi utilizzata ha una concentrazione di 0,5 mol/L di cationi bivalenti e di 1 mol/L di cationi trivalenti. Siccome la temperatura di sintesi è più bassa, cioè 40°C, si utilizza un pallone immerso in un bagno di acqua come contenitore anziché un becher, per ridurre l'effetto delle variazioni della temperatura ambiente. Le procedure di aggiunta, separazione del prodotto e lavaggio sono analoghe a quelle della sintesi di idrotalciti.

Il solido ottenuto viene essiccato in stufa a 100°C per una notte e calcinato con rampa di 5°C/min e mantenuto a 600°C per 5 ore.

Questa sintesi è stata utilizzata per sintetizzare ossidi misti di Fe, Co e Ni utilizzando rispettivamente come precursori  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Gli ossidi misti sintetizzati sono:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ .

### **3.4 Preparazione di catalizzatori supportati mediante incipient wetness impregnation**

La tecnica di incipient wetness impregnation consiste nell'impregnazione del solido mesoporoso di supporto a secco per azione capillare tramite un volume di soluzione contenente i precursori dei metalli attivi pari al volume totale dei pori del supporto. Questa metodologia permette di controllare con molta precisione la quantità di metallo attivo depositata sulla superficie del supporto.<sup>35</sup>

La misura del volume dei pori del supporto si effettua mediante il raggiungimento del punto di fango, che si pratica aggiungendo il solvente scelto per lo scioglimento dei precursori (comunemente acqua) in aliquote ad una quantità dalla massa nota di solido, mescolando per omogeneizzare ed assorbire tutto il liquido tra le aggiunte. Il punto di fango corrisponde all'aggiunta immediatamente precedente al punto in cui il liquido non viene più assorbito dai pori del solido e rimane al suo esterno bagnandolo. Il volume di liquido aggiunto al raggiungimento del punto di fango corrisponde al volume totale dei pori del supporto impiegato per la misura; per ottenere il volume dei pori specifico si divide per la massa del supporto utilizzata.

La soluzione di impregnazione si prepara con un volume di acqua pari o multiplo del volume totale dei pori della quantità di supporto da impregnare. La quantità di precursore sciolta può variare in base al carico catalitico desiderato, che è calcolato come il rapporto in massa tra quantità finale di metallo attivo e quantità di supporto. È importante non impregnare il supporto superando il punto di fango; se il volume di soluzione è maggiore del volume dei pori si eseguono più impregnazioni, evaporando l'acqua in stufa a 100°C tra una impregnazione e l'altra, nonché al termine del procedimento per alcune ore.

Infine, il catalizzatore viene calcinato con rampa di 2°C/min fino a 350°C con mantenimento di 3 ore in aria per formare l'ossido del metallo depositato.

Con questa tecnica sono stati sintetizzati i seguenti catalizzatori: Pt su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e altri ossidi misti (3%), Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Cu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Co/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10% e Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%. I precursori utilizzati per la deposizione dei metalli sono: Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.

### **3.5 Formazione di pellet di catalizzatore**

Il catalizzatore sotto forma di polvere presenta alcune difficoltà di separazione dalla miscela di reazione e di riduzione del metallo attivo con gli apparati a disposizione. Per questo si è deciso di formare il catalizzatore in pellet, cioè granuli di dimensioni controllate.

Per produrre i pellet si pone la quantità desiderata di catalizzatore in polvere in uno stampo per pasticche (del tipo usato per le analisi IR di polveri) e si applica mediante una pressa un carico di 10 tonnellate per 10 minuti. La pasticca formata si frantuma con un mortaio e si setaccia sopra a due setacci, quello superiore con 60 maglie/pollice e quello inferiore con 80 maglie/pollice. Il processo si ripete fino ad ottenere la quantità di pellet desiderata. I pellet ottenuti hanno dimensioni comprese tra 0,25 e 0,18 mm.

### **3.6 Riduzione del precursore metallico**

Per ottenere il metallo nella sua forma attiva sul supporto, il catalizzatore viene ridotto in un reattore di acciaio a flusso con una miscela di idrogeno e azoto in proporzione 10:90 per una durata di 3 ore. Il reattore è riempito con graniglia di quarzo nelle zone superiore e inferiore a quella in cui è confinato il catalizzatore, che corrisponde alla zona di massima isotermità del forno di riscaldamento. La temperatura alla quale riscaldare il catalizzatore durante la riduzione varia in base al metallo depositato e si può scegliere analizzando i dati di un'analisi TPR effettuata su un campione del catalizzatore non ridotto.

### **3.7 Caratterizzazione XRD**

Tutti i catalizzatori sono stati caratterizzati mediante analisi X-Ray Diffraction (XRD). Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert X'Celerator, utilizzando la radiazione di Cu (nello specifico la lunghezza d'onda di emissione  $K\alpha$ , 1,5718 nm). Le acquisizioni sono state effettuate con incrementi di 0,1  $2\theta$  nell'intervallo tra 5 e 80°  $2\theta$ .

### **3.8 Caratterizzazioni superficiali tramite fisisorbimento di N<sub>2</sub>**

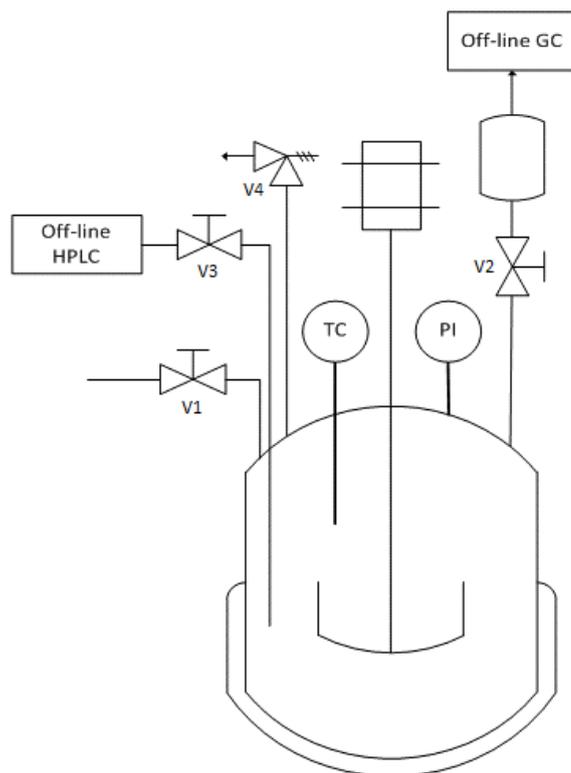
Sui solidi utilizzati come supporti dei metalli attivi sono state effettuate caratterizzazioni delle proprietà superficiali e dei pori. Per queste analisi è stato utilizzato uno strumento a fisisorbimento di N<sub>2</sub>, ASAP 2020 Micromeritics, con pretrattamento del campione in due fasi per degassare il campione: la prima fase è il riscaldamento a 150°C per 30 minuti a pressione di 30 mmHg con rampa di 2°C/min, la seconda fase è il riscaldamento per 60 minuti a 250°C con rampa di 10°C/min.

### **3.9 Caratterizzazioni in programmata di temperatura (TPD e TPR)**

Le analisi di desorbimento in programmata di temperatura (TPD) sono state effettuate con un strumento Micromeritics Autochem II con rilevatore TCD e rilevatore a spettrometria di massa (Cirrus II, MKS). Per le analisi di desorbimento di CO<sub>2</sub> il campione viene prima pretrattato a 700°C per 45 minuti (rampa 10°C/min), poi raffreddato a 40°C in atmosfera inerte. Viene quindi sottoposto a un flusso (30 cm<sup>3</sup>/min) di una miscela CO<sub>2</sub> in He 10% per 2 ore a 40°C e poi trattato per 1 ora con He puro. Infine, le misure di desorbimento sono effettuate con una rampa di riscaldamento di 10°C/min fino a 700°C, poi questa temperatura è mantenuta per 20 minuti.

Lo stesso strumento è stato utilizzato per le misure di riduzione in programmata di temperatura (TPR). Il campione viene pretrattato a 150°C per 30 minuti in He, raffreddato, e ridotto con una miscela 5% di H<sub>2</sub> in He con una rampa di riscaldamento di 10°C/min fino a 800°C, poi questa temperatura è mantenuta per 30 minuti.

### 3.10 Configurazione del reattore per le prove catalitiche



**Figura 12** Schema del sistema di reazione con autoclave.

Il reattore utilizzato per effettuare le prove catalitiche è un'autoclave Parr di acciaio con contenitore interno di vetro. Il corpo e la testa del reattore di acciaio sono giunte con una guarnizione di teflon e mantenute chiuse da morsetti a vite. Lo schema del reattore è riportato in Figura 12. Nella testa del reattore sono presenti un manometro, una girante per l'agitazione, un disco di rottura avente la funzione di dispositivo di sicurezza (V4), due valvole a spillo di cui una con raccordo di tipo Swagelok, un misuratore elettronico di pressione, una termocoppia e un sistema di campionamento dei gas. La valvola con raccordo di tipo Swagelok (V3) è collegata ad un tubo di acciaio pescante nella miscela di reazione mentre l'altra valvola (V1) no.

Il misuratore di pressione e la termocoppia sono dotati di collegamenti elettrici per la connessione con un controllore esterno, che è collegato anche al motore necessario per muovere la girante. Il terzo elemento del sistema di riscaldamento è un mantello riscaldante nel quale si inserisce completamente la parte inferiore del reattore contenente la miscela di reazione, che è collegato al controllore elettronico il quale regola il riscaldamento in base alla misura della temperatura interna fornita dalla termocoppia. Oltre a regolare il riscaldamento e leggere la temperatura interna, il controllore elettronico permette di

leggere la pressione interna relativa a quella esterna con molta precisione e di regolare la velocità di agitazione.

Il sistema di campionamento dei gas costituito da un barilotto di espansione dotato di setto per il prelievo; il collegamento tra testa e sistema di campionamento dei gas è dotato di una valvola a spillo (V2) che serve ad impedire la risalita della miscela di reazione durante la reazione stessa. Il setto di prelievo è montato su un raccordo a T collegato al barilotto; per chiudere il sistema si utilizza un dado cieco avvitato sull'altra estremità libera del raccordo a T.

### **3.11 Conduzione della reazione**

La concentrazione di reagente utilizzata nelle prove catalitiche è del 3% in peso rispetto alla quantità di acqua, pari a 1,500 g (0,0083 mol) in 50,00 g di acqua. Il glucosio utilizzato ha una purezza del 100% (Sigma Aldrich).

Inizialmente si è scelto di utilizzare una quantità di catalizzatore tale che il rapporto tra moli di glucosio in soluzione e moli di metallo attivo presenti sul catalizzatore fosse pari a 120. Per una quantità di glucosio presente in soluzioni pari a 1,500 g (ossia il 3% in peso su 50 g di acqua) la quantità di catalizzatore contenente il 3% di metallo attivo da utilizzare per mantenere il rapporto è di 0,4512 g. In seguito si è scelto di mantenere la massa di catalizzatore uguale a questa.

Si carica il vessel interno di vetro con reagente, acqua e catalizzatore. Si controlla sempre di sciogliere il reagente il più possibile nell'acqua. Successivamente si inserisce il vessel nel reattore di acciaio e lo si assembla, unendo la parte inferiore e la testa e stringendo i morsetti. Si chiude la valvola V1 e si lasciano aperte le valvole V2 e V3. Un'estremità del raccordo a T si chiude con il setto per il prelievo. Si collega una linea di azoto a bassa pressione (circa 3 bar) alla valvola V3 e si lascia scorrere per qualche minuto, in modo che attraverso il tubo pescante venga degassata la miscela di reazione e tutto il volume del reattore. Poi si chiude la valvola V3 e contemporaneamente l'estremità libera del raccordo a T con il dado cieco. Infine, si chiude la valvola V2.

Si monta il reattore nel suo alloggiamento e si collegano il motore alla girante, le connessioni elettriche al controllore e si posiziona il mantello riscaldante. Per avviare la prova si imposta la temperatura di riscaldamento e si avvia l'agitazione e il mantello

riscaldante alla massima velocità di riscaldamento. Il tempo di reazione si misura a partire dal momento in cui la temperatura interna misurata coincide con il valore impostato tramite il controllore.

Al termine della reazione si spegne il riscaldamento, si rimuove il mantello dal reattore e si raffredda il reattore con un bagno di ghiaccio e acqua finché la temperatura interna misurata non è circa uguale alla temperatura ambiente (inferiore a 30°C). A questo punto si apre la valvola V2 per lasciare espandere i gas nel sistema di campionamento.

### **3.12 Prelievo ed analisi dei gas**

La miscela dei gas prodotti dalla reazione si preleva inserendo una siringa a tenuta di gas in vetro e teflon nel setto di gomma del sistema di campionamento. Il volume di gas prelevato è di 500 µL. Per evitare contaminazioni si avvina sempre due volte la siringa con la miscela dei gas prima del prelievo del campione da analizzare. I gas si analizzano con un gascromatografo Thermo Focus dotato di colonna capillare con setacci molecolari CARBOSPHERE 80/100 6×1/8 e di rilevatore TCD. Il gas di trasporto usato è argon.

Per ogni prova catalitica si analizzano cinque campioni di gas, prelevati ciascuno al termine dell'analisi del campione precedente. L'agitazione del reattore si ferma solo quando sono terminate tutte le analisi.

I composti individuati e calibrati per l'analisi quantitativa della miscela di gas prodotta dalla reazione sono: idrogeno, CO, metano, CO<sub>2</sub>, etano, etilene e propano.

#### *3.12.1 Analisi GC*

Si è scelto di impiegare una sola analisi per quantificare etano e propano, che hanno tempi di ritenzione elevati, in quanto sono sempre prodotti minoritari o assenti, nonché per risparmiare tempo nelle analisi.

Le prime quattro analisi GC dei campioni della miscela di gas sono effettuate secondo il seguente metodo di termostatazione della colonna, per una durata di 22,63 min:

Isoterma di 8 min a 40°C, riscaldamento di 12°C/min fino a 170°C, isoterma di 4 min a 170°C, riscaldamento di 12°C/min fino a 200°C, isoterma di 1 min a 200°C.

La quinta analisi GC è effettuata secondo il seguente metodo di termostatazione della colonna, per una durata di 44,50 min:

Isoterma di 8 min a 40°C, riscaldamento di 12°C/min fino a 170°C, isoterma di 4 min a 170°C, riscaldamento di 12°C/min fino a 250°C, isoterma di 15 min a 250°C.

### **3.13 Recupero della miscela di reazione**

La miscela di reazione si separa dal catalizzatore mediante filtrazione a vuoto su filtro di tipo Buchner con carta da filtro. Il catalizzatore viene asciugato in forno a 80°C e conservato per eventuali analisi, mentre la miscela di reazione viene conservata in frigorifero a 4°C per le successive analisi HPLC dei prodotti.

### **3.14 Preparazione ed analisi dei campioni liquidi**

Per eliminare eventuali ulteriori particelle di solidi e polveri dai campioni per l'analisi HPLC che potrebbero danneggiare lo strumento, si filtra ogni campione con un filtro di PPE per siringa con pori di 0,45 µm. Si preleva 1 mL di filtrato e lo si diluisce di 10 volte in un matraccio tarato con acqua microfiltrata, così da avere concentrazioni dei composti tali da non saturare il rilevatore.

#### *3.14.1 Analisi HPLC*

Sono state eseguite prove preliminari su due colonne a scambio ionico a disposizione: una con fase polare contenente ioni  $Pb^{2+}$  (Phenomenex Rezex RPM) e una con fase polare acida (Phenomenex Rezex ROA). La prima è capace di effettuare una buona separazione dei monosaccaridi e dei loro corrispondenti alcoli, ma non permette di identificare al meglio altri composti quali acidi organici e alcoli a catena corta. La seconda permette di separare in maniera soddisfacente tutte le tipologie di composti identificati, seppur avendo prestazioni peggiori nella separazione dei monosaccaridi che hanno evidentemente interazioni di entità simile con la fase stazionaria di questa colonna.

La colonna cromatografica scelta per la separazione dei composti è una Phenomenex Rezex ROA, 300x7,8 mm, particelle di 8 µm. Questa colonna è impaccata con una fase

stazionaria costituita da una resina stirene-divinilbenzene solfonata. La fase mobile utilizzata per le analisi è una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0025 mol/L in acqua ultrapura.

Il sistema Agilent HPLC utilizzato è composto dai seguenti elementi: serbatoio per fase mobile, pompa quaternaria, valvola a sei vie con interruttore elettronico e loop calibrato da 20  $\mu\text{L}$ , forno di riscaldamento per colonna, rilevatore DAD (Diode Array Detector) e rilevatore RID (Refraction Index Detector).

Il cromatografo HPLC utilizzato è dotato di due rilevatori, uno di tipo DAD e uno di tipo RID. Tutti i prodotti di reazione calibrati sono quantificati grazie al rilevatore DAD tranne uno, il 5-HMF. Questo poiché il 5-HMF è l'unico prodotto ad avere uno spettro di assorbimento della luce UV-visibile tale da permettere l'individuazione univoca con lunghezza d'onda di 284,4 nm.

### *3.14.2 Identificazione dei prodotti principali in fase liquida*

I prodotti in fase liquida sono stati identificati iniettando in HPLC soluzioni di vari composti, scelti tra le ipotesi derivate dalla ricerca bibliografica e dal precedente lavoro del gruppo di ricerca sull'APR del glicerolo.

Dopo alcune prove di variazione del flusso di eluente in colonna e di temperatura di termostatazione della colonna, si è deciso di mantenere le condizioni di analisi già utilizzate per il lavoro sull'APR del glicerolo, cioè un flusso di 0,500 mL/min e l'esecuzione di due analisi diverse per ciascun campione, una con colonna termostata a 30°C e una a 60°C.

Per identificare i prodotti di reazione sono stati iniettati nel sistema HPLC diversi composti organici. Tra questi, quelli che sono stati individuati nelle miscele di reazione sono: fruttosio, sorbitolo, acido levulinico, arabinosio, ribosio, acido formico, eritrosio, acido lattico, glicerolo, acido acetico, idrossiacetone, etilen glicole, propilen glicole, acido propionico, metanolo, etanolo.

Durante le analisi preliminari è emerso che a 60°C glicerolo e acido formico hanno tempi di ritenzioni troppo vicini per ottenere una buona separazione. Allo stesso modo, idrossiacetone e propilen glicole sono molto vicini, e acido levulinico propilen glicole sono sovrapposti. Per ottenere una migliore separazione si è deciso di quantificare questi composti tramite analisi a 30°C, dopo aver verificato che questi composti sono

efficacemente separati a questa temperatura. Di seguito sono riportati i tempi di ritenzione dei composti individuati a 30°C:

Analizzando i cromatogrammi ottenuti dalle analisi HPLC si è riscontrato che l'intervallo di tempi di ritenzione in cui si trovano arabinosio, ribosio e eritrosio presenta numerosi picchi sovrapposti sia a 30°C che a 60°C.

Nella maggior parte delle analisi non è possibile quantificare in modo soddisfacente questi composti individuati a causa della presenza di spalle nei picchi corrispondenti. Si è ipotizzato che questo intervallo di tempi di ritenzione corrisponda a una classe di composti chimicamente affini presenti nella miscela di reazione che, a causa delle specifiche proprietà della colonna cromatografica utilizzata per l'analisi, sono di difficile separazione con il metodo analitico scelto. In particolare, visto che i tre composti individuati sono monosaccaridi con lunghezza della catena carboniosa di 4 e 5 atomi, la conclusione raggiunta è che anche gli altri composti presenti in reazione ma non individuati appartengano a tale categoria. Altri composti derivati da zuccheri che potrebbero far parte di questa categoria sono treitolo e xilitolo, che sono stati iniettati in HPLC e mostrano tempi di ritenzione compresi nella stessa zona.

Per cercare di ottenere una separazione migliore di questi composti sono state fatte alcune prove di analisi HPLC con la colonna Phenomenex Rezex RPM e acqua ultrapura come eluente, ma sono stati ottenuti cromatogrammi molto complicati nei quali sono presenti comunque picchi con sovrapposizioni e spalle, perciò questa colonna non è adatta per separare tutti i tipi di prodotti ottenuti. Un ulteriore tentativo è stato fatto collegando due colonne Phenomenex Rezex ROA in serie, a 80°C con eluente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0025 M in acqua, e sebbene i picchi corrispondenti ad alcuni composti quali xilitolo siano separati meglio, non tutti i picchi di tutti i composti hanno una risoluzione ottimale per l'identificazione e la quantificazione. Inoltre, con questo sistema ogni analisi richiede un tempo doppio. Per questo si è preferito mantenere il metodo con una sola colonna ROA ed utilizzare l'approssimazione descritta in precedenza per quantificare i composti C4/C5.

### 3.15 Calcolo della conversione e delle rese dei prodotti

La formula completa utilizzata per il calcolo della conversione è:

$$X_i = \frac{n_{i\_iniziali} - \left( \frac{\text{Area}_i}{m_i} \cdot 10 \cdot V \right)}{n_{i\_iniziali}}$$

Dove:

- Area<sub>i</sub> è l'area del picco HPLC corrispondente al reagente i;
- m<sub>i</sub> è il fattore di risposta per il reagente i, cioè la pendenza della retta di calibrazione;
- 10 è il fattore di diluizione utilizzato per preparare il campione per l'analisi HPLC (1 mL in 10);
- V è il volume finale della miscela misurato al termine della reazione (in L).

Nel calcolo della resa dei numerosi prodotti identificati si è scelto di considerare la formazione di ciascuno come trasformazione diretta a partire da glucosio; in ogni reazione si considera come coefficiente stechiometrico del glucosio 1 e come coefficiente stechiometrico del prodotto il numero massimo di molecole ottenibili da una molecola di glucosio in base alla stechiometria e alla formula chimica del prodotto. Ad esempio, il coefficiente stechiometrico utilizzato per H<sub>2</sub> è 6 (completa deidrogenazione) e quello utilizzato per l'etanolo è 3 (tre scissioni della catena carboniosa del glucosio per produrre tre frammenti con due atomi di carbonio ciascuno).

La formula completa utilizzata per il calcolo della resa dei prodotti presenti nella miscela acquosa è:

$$Y_j = \frac{\frac{\text{Area}_j}{m_j} \cdot 10 \cdot V}{n_{i\_iniziali}} \cdot \frac{v_i}{v_j}$$

Per il calcolo della resa dei prodotti gassosi non è necessario convertire una concentrazione in numero di moli, poiché le rette di calibrazione sono già state costruite in funzione delle moli. È però necessario calcolare il numero di moli totali del reagente gassoso prodotte nell'intero sistema di reazione, e per fare ciò occorre conoscere il

volume totale del sistema. Il volume totale del sistema di reazione è stato misurato riempiendo la parte inferiore e la parte superiore del reattore con acqua e convertendo il peso della quantità d'acqua necessaria in volume. Tramite l'equazione di stato dei gas ideali ed una proporzione tra le moli di gas nel campione prelevato e le moli di gas nell'intero sistema di reazione si può quindi ricavare il numero di moli del prodotto  $j$  nell'intero sistema di reazione. La proporzione utilizzata è la seguente:

$$n_{j\_inj} : n_{tot\_inj} = n_j : n_{react}$$

Dove:

- $n_{j\_inj}$  è il numero di moli di  $j$  presenti nel campione di gas iniettato, ricavato dall'equazione della retta di calibrazione per il prodotto  $j$ ;
- $n_{tot\_inj}$  è il numero di moli totali presenti nel campione di gas iniettato, calcolato secondo l'equazione di stato dei gas ideali;
- $n_j$  è il valore incognito del numero di moli di  $j$  presenti nell'intero sistema di reazione;
- $n_{react}$  è il numero di moli totali di gas presenti nell'intero sistema di reazione, calcolato secondo l'equazione di stato dei gas ideali.

La formula completa utilizzata per il calcolo della resa dei prodotti presenti nella miscela acquosa è:

$$Y_j = \frac{n_{j\_inj} \cdot n_{react}}{n_{tot\_inj}} \cdot \frac{V_i}{V_j}$$

### 3.16 Bilancio degli atomi di carbonio

Per ogni reazione è stato calcolato un bilancio degli atomi di carbonio, cioè il rapporto tra il numero di atomi di carbonio totali recuperati e quantificati come prodotti in fase liquida o gassosa e il numero di moli di atomi di carbonio introdotti. Il bilancio degli atomi di carbonio permette di quantificare quanti degli atomi di carbonio introdotti nel sistema sono stati persi in percorsi di reazioni che hanno prodotti composti non recuperabili con i metodi analitici utilizzati. Dalla ricerca in letteratura gli scenari più probabili emersi per la perdita di atomi di carbonio sono l'adsorbimento di composti

sulla superficie del catalizzatore e la trasformazione del reagente o di altri intermedi in composti pesanti solidi chiamati “umine”. Le umine sono sostanze pesanti dall’aspetto carbonioso che ricoprono il catalizzatore.

Per ciascuno dei composti quantificati in fase liquida e gassosa contenente atomi di carbonio è stato calcolato il numero di moli utilizzando l’equazione della retta di calibrazione; il numero di moli di atomi di carbonio per ciascun composto si ottiene moltiplicando il numero di moli per il numero di atomi di carbonio nella molecola. Il numero di atomi di carbonio totali recuperati è la somma dei numeri di moli di atomi di carbonio per ciascun composto quantificato.

### 3.17 Metodologie per l’analisi dei risultati delle prove di reattività

Per poter valutare meglio l’attività catalitica nei diversi percorsi di reazione, visto l’elevato numero di prodotti generati in APR, è stato deciso di suddividere i composti individuati in categorie di reazioni dirette a partire dal glucosio. L’ipotesi semplificativa adottata è che ogni prodotto sia ottenuto direttamente dal glucosio per semplici reazioni dirette stechiometriche che coinvolgono i meccanismi principali dell’APR e delle reazioni che subiscono i carboidrati nelle reazioni omogenee nelle condizioni a cui sono condotte le prove catalitiche.

Le tipologie di reattività individuate sono:

- Isomerizzazione
- Idrogenazione
- Deidrogenazione
- Disidratazione
- Scissione di legami C-C

Di seguito sono riportati i passaggi stechiometrici a partire dal glucosio per ciascun composto:

- Fruttosio:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{12}O_6$
- Sorbitolo:  $C_6H_{12}O_6 + H_2 \rightarrow C_6H_{14}O_6$
- Eritrosio:  $C_6H_{12}O_6 - 2 CO_2 + 2 H_2O - 4 H_2 \rightarrow C_4H_8O_4$

- Ribosio e arabinosio:  $C_6H_{12}O_6 - CO_2 + H_2O - 2 H_2 \rightarrow C_5H_{10}O_5$
- Acido lattico:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_6O_3 \times 2$
- Acido acetico:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_4O_2 \times 3$
- Acido levulinico:  $C_6H_{12}O_6 - CO_2 - H_2O - H_2 \rightarrow C_5H_8O_3$
- Acido propionico:  $C_6H_{12}O_6 - 2 H_2O + 2 H_2 \rightarrow C_3H_6O_2 \times 2$
- Metanolo:  $C_6H_{12}O_6 + 6 H_2 \rightarrow CH_3OH \times 6$
- Etanolo:  $C_6H_{12}O_6 - 3 H_2O + 6 H_2 \rightarrow C_2H_5OH \times 3$
- 5-HMF:  $C_6H_{12}O_6 - 3 H_2O \rightarrow C_6H_6O_3$
- Glicerolo:  $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2 \rightarrow C_3H_8O_3 \times 2$
- Acido formico:  $C_6H_{12}O_6 + 6 H_2O - 6 H_2 \rightarrow CH_2O_2 \times 6$
- Idrossiacetone:  $C_6H_{12}O_6 - 2 H_2O + 2 H_2 \rightarrow C_3H_6O_2 \times 2$
- Etilen glicole:  $C_6H_{12}O_6 + 3 H_2 \rightarrow C_2H_6O_2 \times 3$
- Propilen glicole:  $C_6H_{12}O_6 - 2 H_2O + 4 H_2 \rightarrow C_3H_8O_2 \times 2$

(I simboli del tipo “ $\times n$ ” indicano un numero pari ad n di rotture di legami C-C)

I composti sono stati suddivisi nelle categorie di reattività come segue:

- Isomerizzazione: fruttosio;
- Idrogenazione: sorbitolo, glicerolo, etilen glicole, propilen glicole, acido propionico, metanolo, etanolo;
- Deidrogenazione: C4/C5, acido formico, acido levulinico, idrossiacetone, propilen glicole;
- Disidratazione: acido levulinico, acido propionico, idrossiacetone, etanolo, 5-HMF.
- Scissione di legami C-C:  $CH_4$ ,  $CO_2$ , acido lattico, acido acetico, glicerolo, acido formico, etilen glicole, propilen glicole, idrossiacetone, metanolo, etanolo.

Questo tipo di elaborazione è stata utilizzata per calcolare per ogni categoria una somma delle rese di ciascun prodotto appartenente ad essa. In ogni categoria di reattività la resa di ogni composto viene moltiplicato per il coefficiente stechiometrico utilizzato nel passaggio di calcolo a partire dal glucosio come riportato in precedenza.

Oltre alle somme delle rese di ogni categoria, è stata calcolata la quantità totale di idrogeno prodotto nella reazione. Oltre alla quantità di  $H_2$  presente in fase gassosa, quantificato al termine della prova di reazione, durante l'APR viene consumato  $H_2$  nelle reazioni di

idrogenazione. La quantità totale di  $H_2$  è calcolata come somma di  $H_2$  quantificato in fase gassosa e le rese di  $H_2$  consumato dai prodotti di idrogenazione, considerato in maniera stechiometrica come indicato nei passaggi precedenti.

## 4 RISULTATI E DISCUSSIONE

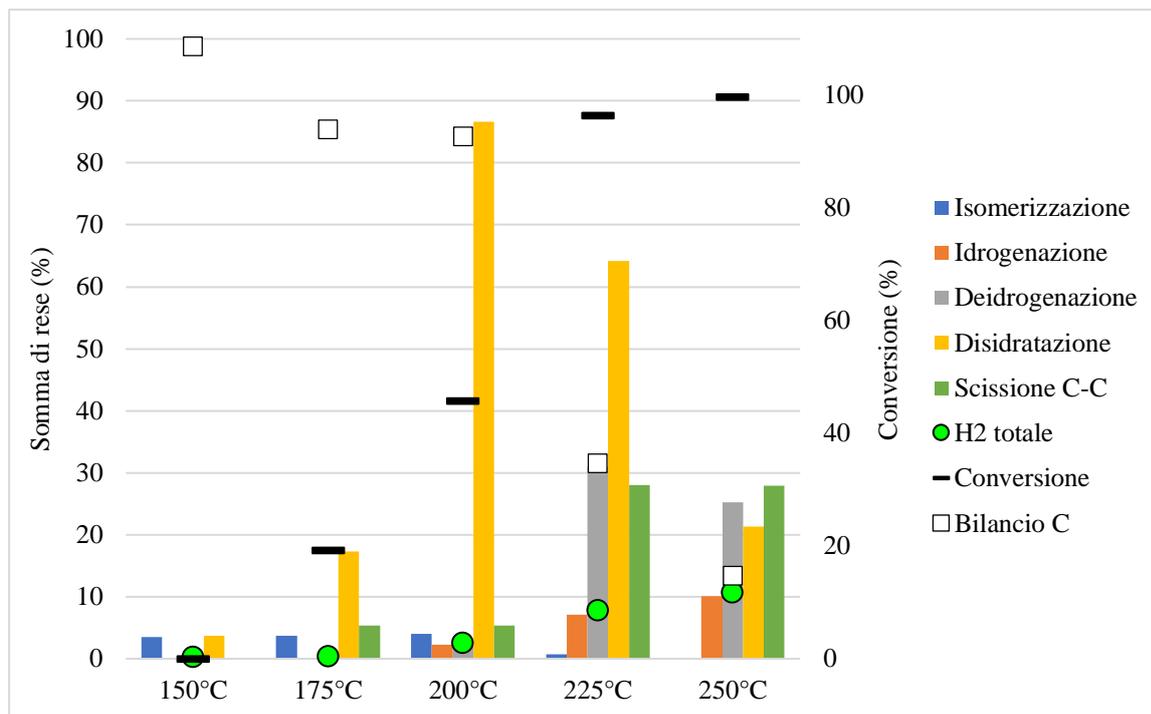
### 4.1 Analisi della degradazione di glucosio a diverse temperature

Il primo passaggio nello studio dell'APR del glucosio è stato l'esecuzione di prove di reattività a diverse temperature (tra 150°C e 250°C) con solo glucosio in acqua alla concentrazione di 3% in peso, senza catalizzatore, chiamati bianchi o reazioni in bianco. Diversi studi<sup>13-15</sup> riportano che il glucosio è soggetto a decomposizione termica, quindi si è deciso di comprendere meglio entità ed effetti delle reazioni omogenee che degradano il reagente. Il tempo di reazione scelto è di 30 minuti.

In Tabella 1 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. Si può osservare che la quasi totalità dei prodotti ottenuti è costituita da composti in fase liquida e che la produzione di gas è marginale o assente. I composti con rese più elevate sono 5-HMF, fruttosio e C4/C5 (cioè i composti individuati e descritti nella sezione 3.14.2).

**Tabella 1** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati nella reazione con bianchi di reazione (concentrazione 3% in peso in acqua) a varie temperature per 30 minuti.

	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
<b>Conversione (%)</b>	0	19	46	96	100
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	0	0	0	1	1
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	0	0	0	2	2
<b>Fruttosio (%)</b>	3	4	4	1	0
<b>Sorbitolo (%)</b>	0	0	0	1	0
<b>C4/C5 (%)</b>	1	1	4	2	2
<b>Acido lattico (%)</b>	0	3	0	1	1
<b>Acido acetico (%)</b>	0	0	0	0	1
<b>Acido levulinico (%)</b>	0	0	1	1	4
<b>5-HMF (%)</b>	1	6	28	20	3
<b>Acido formico (%)</b>	0	0	0	1	1
<b>Idrossiacetone (%)</b>	0	0	0	1	0



**Figura 13** Analisi delle reattività con bianchi di glucosio (concentrazione 3% in peso in acqua) a varie temperature per 30 minuti.

Come si può osservare in Figura 13 a 150°C il glucosio non subisce reazioni rilevanti (la conversione è nulla). A 175°C e 200°C la reazione più rilevante che consuma il glucosio è la disidratazione, il cui prodotto è 5-HMF. A 225°C la conversione di glucosio è di circa 90%, il doppio rispetto alla prova a 200°C; il bilancio al carbonio invece dimezza tra 200°C e 225°C. L'aumento della conversione è dovuto alle reazioni di deidrogenazione e scissione C-C, che a 225°C occorrono in maniera significativa. A partire da 225°C è anche sfavorita l'isomerizzazione di glucosio a fruttosio; questo è causato dalla decomposizione termica che diventa significativa e consuma glucosio e fruttosio. La disidratazione presenta un massimo di resa a 200°C. All'aumentare della temperatura diminuisce la resa delle reazioni di disidratazione, ma al contrario la resa di reazioni quali scissione di legami C-C e deidrogenazione rimane costante. All'aumentare della temperatura in tutto l'intervallo aumenta la quantità di H<sub>2</sub> totale prodotto dal glucosio, che a sua volta è dipendente soltanto dalla resa delle reazioni di idrogenazione.

Diversi studi presenti in letteratura<sup>36-38</sup> su composti derivati da biomasse e in particolare sui carboidrati riportano che il trattamento termico di soluzioni di monosaccaridi in presenza di sostanze (sia omogenee che eterogenee) che catalizzano la disidratazione favorisce la formazione di composti solidi dall'aspetto carbonioso, chiamati umine. Le fonti di letteratura<sup>36</sup> riportano come principale meccanismo di formazione delle umine la

condensazione aldolica di 5-HMF prodotta dalla disidratazione dei monosaccaridi con altri prodotti di disidratazione; sono comunque da tenere in considerazione anche altre reazioni di condensazione aldolica, favorite sia da catalisi acida che basica. Il bilancio al carbonio diminuisce con l'aumentare della temperatura di reazione; questo andamento è causato quindi dalle reazioni di decomposizione del glucosio favorite termicamente che conducono alla formazione di umine. Per diminuire la produzione di umine è quindi preferibile lavorare a temperature basse (200°C o inferiori).

#### 4.2 Studio dell'influenza dei parametri di reazione sull'APR di glucosio

Per minimizzare la formazione di umine causata dalle reazioni di decomposizione, e di conseguenza massimizzare le rese dei prodotti individuati, si è deciso di studiare l'influenza dei parametri di reazione sull'APR, con l'obiettivo di trovare condizioni che consentano di ottimizzare il bilancio al carbonio (cioè una bassa perdita di glucosio in prodotti indesiderati). I parametri scelti per lo studio sono: tempo di reazione; temperatura, concentrazione di glucosio, pressione di gas. Il catalizzatore scelto per queste prove è Pt/TiO<sub>2</sub>-m 3%, poiché questo catalizzatore ha già mostrato interessanti risultati in prove catalitiche di APR su glicerolo.<sup>32</sup>

##### 4.2.1 Analisi dell'influenza del tempo di reazione

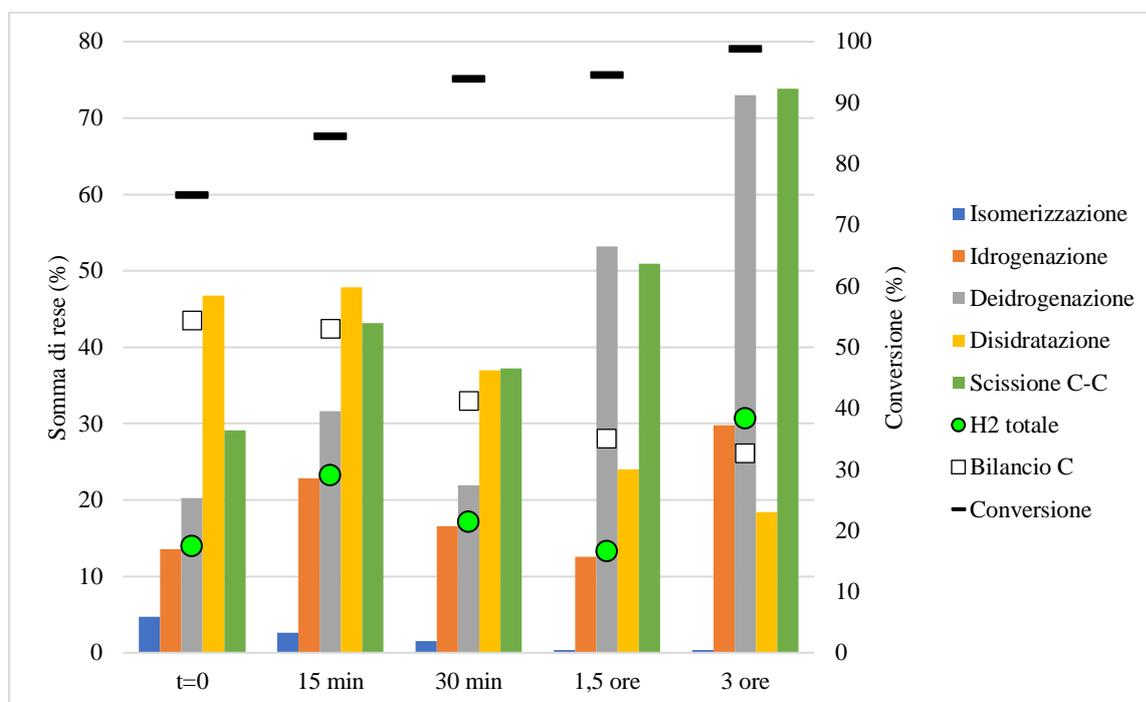
È stato eseguito uno studio di diversi tempi di reazione, incluso il tempo pari a zero (cioè il solo riscaldamento del reattore fino a 200°C seguito immediatamente dal raffreddamento, senza permanenza in temperatura), per analizzare gli andamenti cinetici dei diversi tipi di reazione e capire se esiste un tempo di reazione ottimale.

In Tabella 2 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione, che mostrano l'andamento crescente della conversione e delle rese di tutti i prodotti tranne che di fruttosio e 5-HMF. La produzione di prodotti gassosi è bassa anche ai tempi più elevati.

**Tabella 2** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso in acqua) catalizzata da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le prove sono state condotte a 200°C per diversi tempi.

	t=0	15 min	30 min	1,5 ore	3 ore
<b>Conversione (%)</b>	75	85	94	94	99
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	0	0	1	1	1

CO <sub>2</sub> (%)	2	3	2	4	6
Fruttosio (%)	5	3	2	0	0
Sorbitolo (%)	0	1	1	0	1
C4/C5 (%)	2	9	10	9	9
Acido lattico (%)	3	3	4	4	4
Acido acetico (%)	0	0	1	1	2
Acido levulinico (%)	1	2	2	5	3
Metanolo (%)	1	2	2	0	1
Etanolo (%)	1	1	0	0	3
5-HMF (%)	13	12	10	3	1
Idrossiacetone (%)	1	1	0	0	0



**Figura 14** Analisi delle reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso in acqua) catalizzata da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le prove sono state condotte a 200°C per diversi tempi.

Dai risultati riportati in Figura 14 è possibile notare come, sebbene la conversione aumenti con il tempo di reazione, già al tempo zero questa sia superiore al 60%. Dall'analisi della reattività si comprende che a bassi tempi la maggior parte del glucosio convertito è trasformato con processi di scissione di legami C-C e disidratazione. La disidratazione, come riportato in letteratura, è il processo principale di produzione di 5-HMF da glucosio e isomeri come fruttosio, anch'esso prodotto con resa maggiore a bassi tempi. La

diminuzione della resa di 5-HMF con l'aumentare del tempo mostra che questo composto è in grado di reagire con reazioni consecutive a quella della sua formazione, ma la conversione di 5-HMF richiede tempi di reazione di almeno 1,5 ore per abbassarne la resa in maniera significativa. 5-HMF reagisce tramite disidratazione per produrre acido levulinico, la cui resa aumenta al diminuire della resa di 5-HMF. Anche la resa di acido acetico ha lo stesso andamento, in quanto potrebbe essere prodotto da acido levulinico tramite reazioni successive.

Per tempi minori di 1,5 ore la resa di composti tramite disidratazione è ancora più elevata rispetto all'attività di deidrogenazione e scissione C-C. A tempi di 1,5 e 3 ore, invece, le attività catalitiche più favorite sono deidrogenazione e scissione di legami C-C, che costituiscono i percorsi principali di produzione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Da questo si deduce che iniziano ad avvenire anche reazioni secondarie di degradazione dei prodotti formati in precedenza.

L'isomerizzazione ha rese basse, che diminuiscono all'aumentare del tempo di reazione; questo può essere causato dalla capacità di fruttosio di subire le stesse reazioni del glucosio all'aumentare del tempo. La deidrogenazione è favorita a tempi di reazione maggiori, probabilmente perché può procedere anche da intermedi e altri prodotti formati durante il corso del processo di APR. La produzione di H<sub>2</sub> totale non ha un andamento uniforme: inizialmente ha un massimo a 15 minuti, poi diminuisce per raggiungere un secondo massimo a 3 ore. È possibile che il massimo relativo a bassi tempi di reazione sia dovuto al fatto che la conversione, anche se elevata, non è completa, mentre la produzione di H<sub>2</sub> totale si effettivamente legata alla deidrogenazione, la cui resa aumenta col tempo come già discusso.

Il tempo di reazione pari a 3 ore è particolarmente interessante, poiché presenta elevate attività di deidrogenazione, idrogenazione e scissione di legami C-C; la resa di deidrogenazione invece è bassa, il che può aiutare per minimizzare la produzione di umine. Inoltre a 3 ore il bilancio al carbonio, nonostante il tempo doppio rispetto a 1,5 ore, non diminuisce in maniera significativa; dall'andamento del bilancio al carbonio si deduce che le reazioni che producono umine raggiungono rese stazionarie a tempi relativamente bassi e non consumano ulteriormente il reagente raddoppiando il tempo da 1,5 ore a 3 ore. Per queste ragioni si è scelto il tempo di reazione pari a 3 ore per condurre le ulteriori reazioni di studio sull'influenza della tipologia del metallo sulla catalisi dell'APR

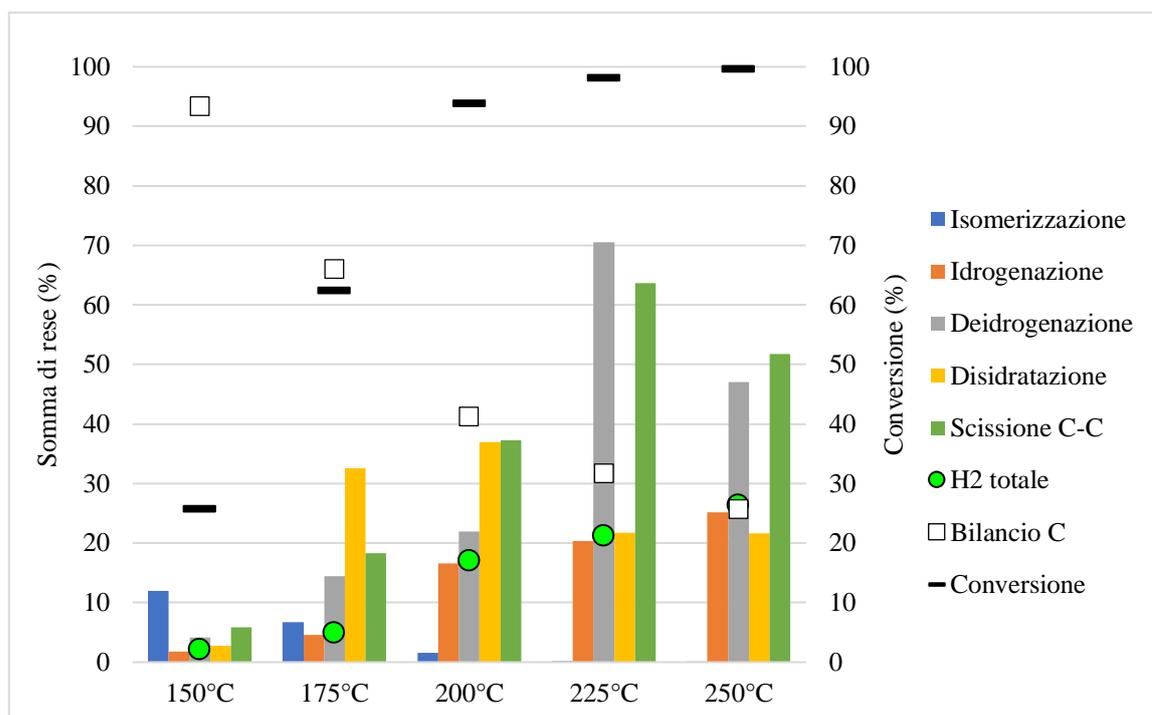
4.2.2 *Analisi dell'influenza della temperatura di reazione*

Lo studio della reattività a diverse temperature è stato condotto con l'obiettivo di analizzare l'influenza del catalizzatore sulla formazione di umine tramite degradazione e l'andamento del bilancio al carbonio. Il tempo di reazione scelto è di 30 minuti in quanto a temperature elevate tempi di reazione maggiori avrebbero causato una decomposizione troppo elevata del glucosio. La concentrazione usata è del 3% in peso.

In Tabella 3 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. La conversione aumenta con la temperatura, come già osservato nelle prove dei bianchi di reazione. Le rese più elevate sono quelle di fruttosio, C4/C5, 5-HMF e acido lattico. Come la conversione anche le rese dei gas aumentano con la temperatura, in particolare CO<sub>2</sub>.

**Tabella 3** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzata da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le prove sono state condotte a diverse temperature per 30 minuti.

	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
<b>Conversione (%)</b>	26	62	94	98	100
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	0	0	1	1	1
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	0	1	2	6	4
<b>Fruttosio (%)</b>	12	7	2	0	0
<b>Sorbitolo (%)</b>	1	0	1	0	0
<b>C4/C5 (%)</b>	4	6	10	8	6
<b>Acido lattico (%)</b>	0	2	4	4	4
<b>Acido acetico (%)</b>	0	0	1	1	0
<b>Acido levulinico (%)</b>	0	1	2	4	4
<b>Acido propionico (%)</b>	0	0	0	1	1
<b>Metanolo (%)</b>	0	0	2	1	0
<b>Etanolo (%)</b>	0	0	0	1	2
<b>5-HMF (%)</b>	1	9	10	2	1
<b>Acido formico (%)</b>	1	1	0	0	0
<b>Idrossiacetone (%)</b>	0	1	0	1	2
<b>Etilen glicole (%)</b>	0	0	0	0	1



**Figura 15** Analisi delle reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le prove sono state condotte a diverse temperature per 30 minuti.

I risultati dell'analisi della reattività sono riportati in Figura 15. L'andamento delle rese di isomerizzazione e di deidrogenazione sono simili allo screening della reattività di solo glucosio a diverse temperature: la resa di isomerizzazione aumenta con la temperatura e la deidrogenazione ha un massimo a 225°C. Al contrario delle prove dei bianchi, però, deidrogenazione e scissione C-C hanno rese significative anche a temperature minori e alle temperature più elevate hanno rese doppie rispetto alle prove senza catalizzatore. Il bilancio al carbonio diminuisce all'aumentare della temperatura; questo effetto è contrapposto all'aumento della conversione. L'aumento di temperatura ha effetti simili su isomerizzazione e idrogenazione all'aumento del tempo di reazione. La resa della reazione di idrogenazione aumenta di alcuni punti percentuali tra 200°C e 250°C. La resa di disidratazione ha un massimo a 200°C, che potrebbe essere dovuto al fatto che a temperature maggiori 5-HMF e composti analoghi sono soggetti in maniera maggiore a condensazioni che producono umine. La scissione di legami C-C ha un massimo a 225°C come la deidrogenazione, che potrebbe essere causato dall'eccessivo ricoprimento del catalizzatore con umine alle temperature elevate, ma le rese sono significativamente maggiori rispetto alle prove di bianchi di reazione, che fa intuire come l'effetto del catalizzatore per questi tipi di reattività sia rilevante.

La temperatura di 200°C è stata considerata quella più adatta per eventuali applicazioni con il catalizzatore Pt/TiO<sub>2</sub>, poiché presenta un buon compromesso tra il bilancio al carbonio (che diminuisce a temperature maggiori a causa di decomposizioni e formazione di umine) e l'attività catalitica verso i percorsi di deidrogenazione, idrogenazione e scissione di legami C-C (che migliorano a temperature maggiori).

Per effettuare screening dell'attività catalitica dei metalli si è deciso di impiegare temperature minori, per analizzare meglio le differenti selettività verso tutti i percorsi di reazione diversi che a temperature elevate possono essere mascherati dalla degradazione.

#### 4.2.3 Analisi dell'influenza della concentrazione di reagente

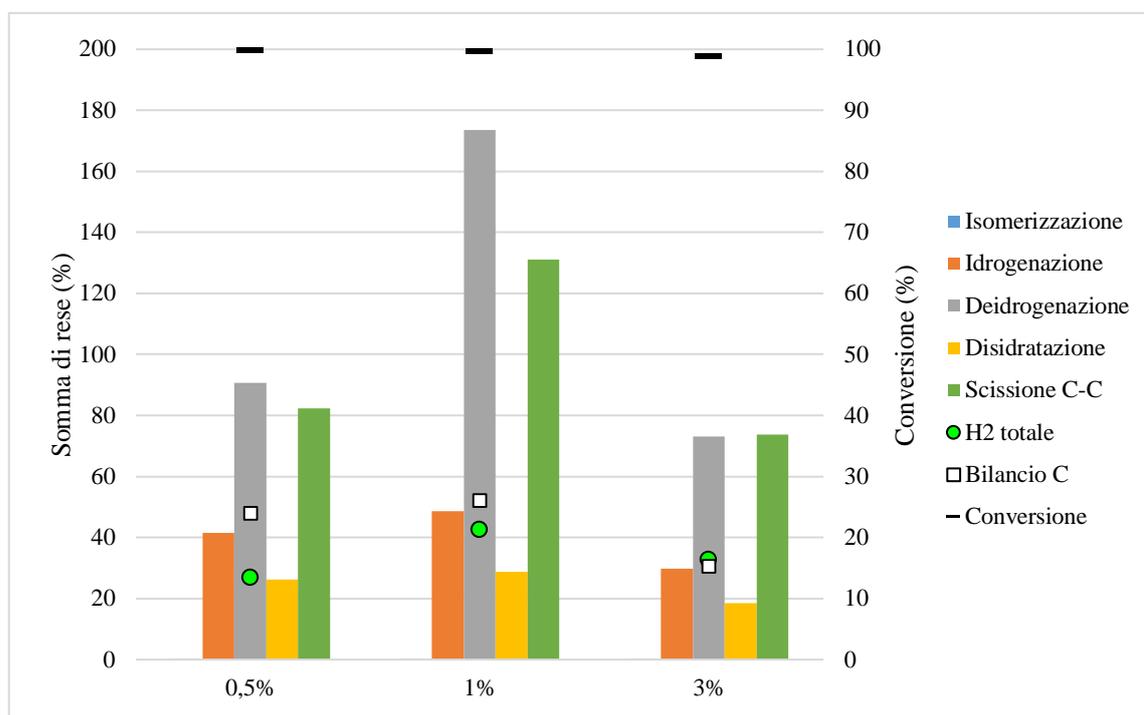
È stata effettuata un'analisi della reattività con concentrazioni minori di 3% di glucosio in acqua per verificare gli effetti della concentrazione descritti in letteratura sull'APR, cioè la diminuzione della resa di APR all'aumentare della concentrazione. Le concentrazioni maggiori di 3% sono state escluse dallo studio perché molte fonti concordano nel descrivere un peggioramento delle rese di APR all'aumento della concentrazione.<sup>8</sup> Le prove sono state condotte a 200°C per 3 ore.

In Tabella 4 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. La conversione di glucosio è completa per tutte le prove. Nella miscela di reazione sono presenti diversi composti, molti con basse quantità. Le rese maggiori sono quelle di C4/C5, acido lattico ed etanolo. La resa di H<sub>2</sub> diminuisce con l'aumentare della concentrazione di glucosio mentre la resa di CO<sub>2</sub> ha un massimo alla concentrazione intermedia.

**Tabella 4** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR catalizzato da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le reazioni sono state condotte a 200°C per 3 ore con diverse concentrazioni di glucosio in fase acquosa.

	0,5%	1%	3%
<b>Conversione (%)</b>	100	100	99
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	6	3	1
<b>CO (%)</b>	2	0	0
<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>	0	1	0
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	8	14	6
<b>Etano (%)</b>	1	1	0
<b>Sorbitolo (%)</b>	0	1	1
<b>C4/C5 (%)</b>	1	8	9

Acido lattico (%)	3	6	4
Acido acetico (%)	2	1	2
Acido levulinico (%)	1	2	3
Acido propionico (%)	4	2	0
Metanolo (%)	0	0	1
Etanolo (%)	5	6	3
5-HMF (%)	0	0	1
Idrossiacetone (%)	0	1	0



**Figura 16** Analisi della reattività in APR catalizzato da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le reazioni sono state condotte a 200°C per 3 ore con diverse concentrazioni di glucosio in fase acquosa.

Dai risultati riportati in Figura 16 si può dedurre che sia conversione che bilancio al carbonio variano in piccola misura nell'intervallo di concentrazioni tra 0,5% e 3%, come anche la quantità totale di H<sub>2</sub> generata. Il rapporto tra attività di deidrogenazione e scissione di legami C-C rimane costante a concentrazioni diverse, mentre la resa di idrogenazione rimane invariata in valore. La concentrazione migliore per massimizzare l'APR è 1% di glucosio in acqua, ma poiché la reattività con una concentrazione del 3% è comunque elevata e questa concentrazione è stata impiegata in precedenza per i test sull'influenza degli altri parametri, nonché su studi precedenti sull'APR di glicerolo, si è scelto di mantenerla invariata nelle prove successive anche per una maggiore uniformità e facilità di confronto.

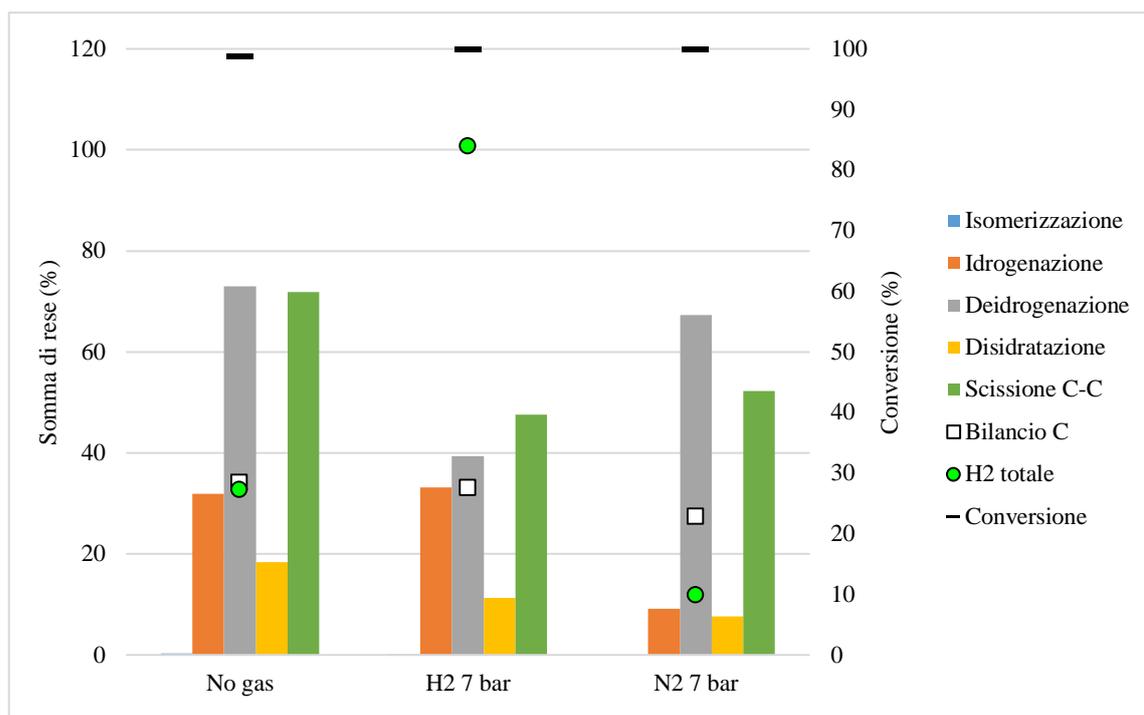
4.2.4 *Analisi dell'influenza della pressione di gas*

Sono state effettuate delle prove di reazione a 200°C per 3 ore con Pt/TiO<sub>2</sub> per studiare l'effetto dell'aggiunta di gas nel sistema. In particolare si è scelto di impiegare N<sub>2</sub> in quanto gas inerte, e studiare quindi l'effetto della sovrappressione rispetto al solo degassaggio con N<sub>2</sub>, e H<sub>2</sub> in quanto gas costituente un prodotto di reazione ma avente anche la capacità di reagire con glucosio. La pressione di gas scelta è pari a 7 bar caricati a temperatura ambiente ad inizio reazione.

In Tabella 5 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. L'aggiunta dei gas non fa variare la conversione. I prodotti con le rese maggiori sono C4/C5, sorbitolo e acido lattico.

**Tabella 5** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzato da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le reazioni sono state condotte a 200°C per 3 ore con diverse pressioni di gas.

	No gas	H <sub>2</sub> 7 bar	N <sub>2</sub> 7 bar
<b>Conversione (%)</b>	99	100	100
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	1	68	3
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	6	3	6
<b>Sorbitolo (%)</b>	3	11	2
<b>C4/C5 (%)</b>	9	7	11
<b>Acido lattico (%)</b>	4	3	5
<b>Acido acetico (%)</b>	1	1	1
<b>Acido levulinico (%)</b>	3	0	1
<b>Acido propionico (%)</b>	0	3	1
<b>Metanolo (%)</b>	1	1	0
<b>Etanolo (%)</b>	3	0	1
<b>5-HMF (%)</b>	1	0	0
<b>Acido formico (%)</b>	0	1	0
<b>Propilen glicole (%)</b>	0	2	0



**Figura 17** Analisi della reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da Pt/TiO<sub>2</sub> 3%. Le reazioni sono state condotte a 200°C per 3 ore con diverse pressioni di gas.

In Figura 17 sono riportati i risultati delle analisi delle reattività. L'effetto provocato da N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è simile e consiste nell'abbassamento delle rese di tutte le tipologie di reazione. Questo è spiegabile con la variazione della pressione gassosa nel sistema, che produce uno spostamento nell'equilibrio di solubilità instaurato tra la fase liquida e la fase gassosa. L'idrogenazione è sfavorita nella prova con N<sub>2</sub> perché nell'ambiente di reazione è presente meno H<sub>2</sub> a causa della pressione. La deidrogenazione in fase liquida non è significativamente più sfavorita con pressione di N<sub>2</sub>, ma come prevedibile la produzione totale di H<sub>2</sub> è minore per la pressione elevata.

Nella prova effettuata con pressione di H<sub>2</sub> questo è disponibile in eccesso anche se ne viene prodotto meno dalla deidrogenazione del glucosio che è sfavorita a causa della pressione maggiore. Il risultato più evidente è l'aumento della resa del sorbitolo, il prodotto di idrogenazione del glucosio. Diminuisce la resa di prodotti come CO<sub>2</sub>, C4/C5 e acido lattico. In generale si può concludere che condurre la reazione di APR del glucosio aggiungendo gas inerti o H<sub>2</sub> non porta alcun beneficio significativo sulla reattività.

### 4.3 Analisi della reattività degli intermedi di reazione

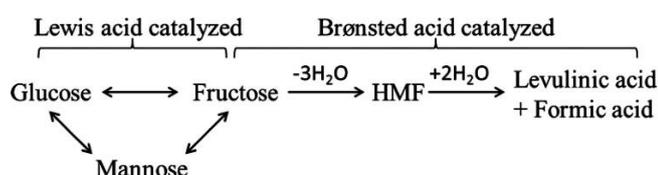
Per comprendere meglio la reattività coinvolta nel processo di APR di glucosio e in particolare l'eventuale reattività tramite reazioni successive di intermedi di reazione formati dal glucosio, sono state effettuate alcune prove catalitiche di APR di alcuni zuccheri e derivati ad elevato numero di atomi di carbonio identificati come possibili intermedi di reazione. I composti scelti sono fruttosio, arabinosio, sorbitolo e 5-HMF. Queste prove catalitiche sono state condotte a 200°C per 3 ore con Pt/TiO<sub>2</sub> 3%, la quantità di reagente è stata mantenuta pari a quella di glucosio (0,0083 mol).

**Tabella 6** Conversione di fruttosio, arabinosio, sorbitolo e 5-HMF e rese dei prodotti individuati in APR catalizzato da Pt/TiO<sub>2</sub> 3% a 200°C per 3 ore. La concentrazione è 83 mmol in 50 mL di acqua.

	<b>APR Fruttosio</b>	<b>APR Arabinosio</b>	<b>APR Sorbitolo</b>	<b>APR 5-HMF</b>
<b>Conversione (%)</b>	100	100	38	96
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	1	1	5	1
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	7	7	3	9
<b>Etano (%)</b>	0	2	0	0
<b>Propano (%)</b>	1	0	0	1
<b>Fruttosio (%)</b>	0	2	0	0
<b>C4/C5 (%)</b>	7	0	3	0
<b>Acido lattico (%)</b>	1	0	0	0
<b>Acido acetico (%)</b>	1	1	0	0
<b>Acido levulinico (%)</b>	8	1	0	7
<b>Acido propionico (%)</b>	0	1	0	0
<b>Etanolo (%)</b>	1	5	7	10
<b>Idrossiacetone (%)</b>	0	2	0	0

Come riportato in Tabella 6, il fruttosio può reagire come il glucosio per produrre H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> attraverso deidrogenazione e scissione di legami C-C. Inoltre è possibile osservare che l'APR di fruttosio produce anche quantità simili di composti C4/C5 monosaccaridi all'APR di glucosio. Da questo si deduce che il meccanismo di formazione di questi composti è analogo sia per carboidrati aldosi come il glucosio che per carboidrati chetosi come il fruttosio. A differenza dell'APR del glucosio non si osserva produzione di sorbitolo. Questo è dovuto dalla maggiore facilità di idrogenazione del gruppo aldolico del glucosio rispetto all'idrogenazione del gruppo chetonico del fruttosio. Il prodotto

principale ottenuto in fase liquida è l'acido levulinico. La differenza di resa di acido levulinico tra APR di glucosio e fruttosio permette di concludere che la decarbossilazione e disidratazione per produrre questo composto è più favorita a partire da fruttosio. Questa osservazione è sostenuta anche da diversi articoli in letteratura<sup>39,40</sup> sulla conversione di monosaccaridi ad acido levulinico, poiché l'ipotesi più diffusa per la descrizione del meccanismo di reazione è che il fruttosio sia il monosaccaride con 6 atomi di carbonio più attivo verso la disidratazione a 5-HMF. In condizioni adeguate di acidità nella soluzione acquosa, 5-HMF viene convertita ad acido levulinico ed acido formico. (Figura 18)



**Figura 18** Isomerizzazione di glucosio a fruttosio e trasformazione in HMF e acido levulinico.<sup>39</sup>

A differenza dei risultati riportati in studi sulla produzione di acido levulinico a basse temperature con catalizzatori omogenei, l'APR di fruttosio con catalizzatori bifunzionali come Pt/TiO<sub>2</sub> non produce quantità rilevabili di acido formico in soluzione acquosa. Vista la capacità del sistema catalitico utilizzato di catalizzare diverse tipologie di reazioni che portano alla formazione di prodotti sia liquidi che gassosi, è stato ipotizzato che l'acido formico prodotto sia ulteriormente convertito dal via reforming per produrre CO<sub>2</sub>. Gli studi sulla produzione di acido levulinico riportano anche che la produzione di umine solide può procedere sia da monosaccaridi che da 5-HMF stessa. L'assenza di 5-HMF nella miscela acquosa di prodotti è perciò dovuta alla conversione completa di tutta la 5-HMF in acido levulinico e umine attraverso due percorsi di reazione paralleli.

Dall'analisi dei prodotti ottenuti dalla prova di APR con arabinosio, che è stato utilizzato come composto modello individuato tra i prodotti chiamati C4/C5, si può notare che sebbene questo monosaccaride abbia una catena carboniosa più corta di un atomo rispetto al glucosio, la reattività via APR è molto simile. I prodotti di reazione ottenuti sono H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etano, etanolo, acido acetico, acido levulinico, acido propionico e idrossiacetone. L'arabinosio, e quindi i monosaccaridi con 4 o 5 atomi di carbonio, possono reagire in maniera analogo al glucosio nelle condizioni di APR utilizzate e produrre gli stessi composti. È quindi possibile che parte dei prodotti riscontrati nella miscela di reazione siano ottenuti da reazioni successive dai composti C4/C5.

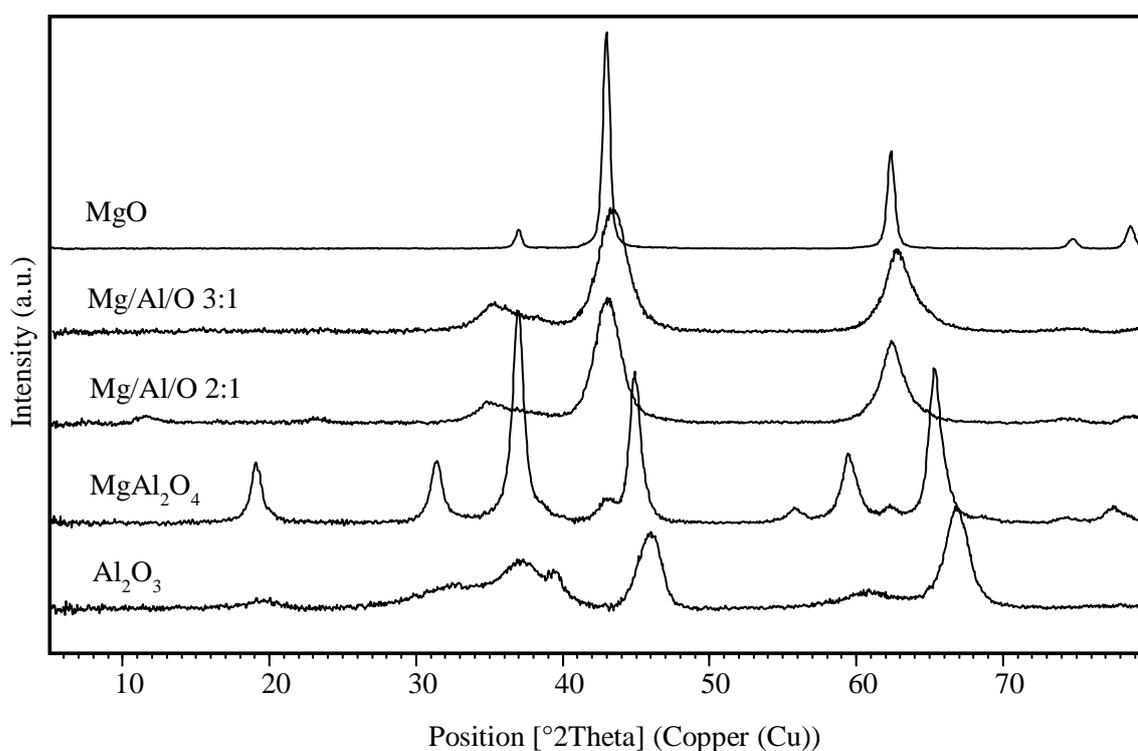
La reattività principale mostrata dal sorbitolo è la produzione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> tramite reforming e water-gas shift. Il sorbitolo è un poliolo, cioè un carboidrato idrogenato contenente solo funzionalità ossidriliche. È a causa della sua composizione chimica che la reattività in APR è maggiore; infatti la deidrogenazione dei polioli è più favorita rispetto alla deidrogenazione dei carboidrati. In fase liquida questa reazione è accompagnata da scissione di legami C-C che causa la formazione di composti appartenenti alla categoria C4/C5. In letteratura sono presenti diversi studi sull'APR di sorbitolo.<sup>41,42</sup> Questi studi sono però condotti con catalizzatori dalle caratteristiche diverse da Pt/TiO<sub>2</sub>, ad esempio sono utilizzate quantità di metallo attivo più elevate (5 o 10%). Inoltre, i test catalitici sono condotti a temperature maggiori (225°C e superiori). Queste differenze permettono di dedurre che alle condizioni operative scelte (200°C per 3 ore con Pt/TiO<sub>2</sub> 3%) il sorbitolo reagisca con bassa conversione tramite APR, e che non venga trasformato attraverso altri percorsi di reazione. Per questo la conversione in APR di sorbitolo ad ulteriori prodotti di reazione viene considerata come non significativa, dato inoltre che la resa di sorbitolo nelle prove effettuate è sempre significativamente bassa.

I prodotti di scissione ottenuti da 5-HMF sono simili a quelli ottenuti dal fruttosio come tipologia e resa, poiché come discusso in precedenza si può produrre 5-HMF nelle condizioni di reazione da fruttosio tramite disidratazione. Questi prodotti sono H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e acido levulinico, Questa prova di reattività mostra che anche 5-HMF è reattivo non solo attraverso reazioni di degradazione ma anche nelle condizioni utilizzate per APR, specificamente tramite deidrogenazione, disidratazione e scissione ad acido levulinico. È possibile che altri composti furanici individuati in alcune reazioni a basse concentrazioni reagiscano in maniera simile a 5-HMF e che le condizioni utilizzate, alle quali 5-HMF è reattivo, favoriscano allo stesso modo la conversione di questi composti.

#### 4.4 Studio del supporto in reazione

TiO<sub>2</sub> è un supporto con caratteristiche acide che favoriscono la scissione di legami C-C e la deidrogenazione nelle condizioni di APR. Si è deciso di studiare altri supporti catalitici per analizzarne le differenze di reattività. In primo luogo si è deciso di verificare l'effetto di acidità e basicità dei supporti sui vari meccanismi di reazione. La ricerca si è concentrata su MgO, ossidi misti di Mg/Al e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, in quanto presentano condizioni di basicità diverse e sono stati studiati in precedenza dal gruppo di ricerca nello studio dell'APR di glicerolo.<sup>31</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale (BASF) è stato utilizzato come supporto di confronto.

##### 4.4.1 Caratterizzazione via fisisorbimento, TPD e XRD



**Figura 19** Spettri XRD di MgO, Mg/Al/O 2:1, Mg/Al/O 3:1, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale BASF.

MgO, Mg/Al/O 2:1, Mg/Al/O 3:1 e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sono stati sintetizzati con il metodo di sintesi idrotermale da precursori idrotalcitici. I solidi sono stati analizzati mediante XRD per polveri, per verificare che la sintesi utilizzata abbia prodotto i composti con la struttura desiderata. I risultati sono riportati in Figura 19. Dal confronto con gli spettri XRD presenti nel database ICSD è emerso che gli spettri ottenuti da MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizzati corrispondono in maniera esatta alle corrispettive strutture brucite e spinello. Nel caso dello spinello si nota una percentuale residua di brucite a 43° dovuta ad una piccola

percentuale di ossido misto residuo. Per gli spettri di Mg/Al/O 2:1 e Mg/Al/O 3:1, che non sono presenti nel database ICSD in quanto ossidi misti a struttura variabile, si può osservare che sono simili a quello di MgO nella posizione dei riflessi XRD, ma con picchi allargati. Gli ossidi misti Mg/Al mostrano una struttura con un basso grado di cristallinità, analoga alla periclase. L'aumento del contenuto di Al nella struttura causa lo spostamento dei picchi XRD a valori più elevati di  $2\theta$ . La sostituzione di  $Mg^{2+}$  con  $Al^{3+}$  (di dimensioni minori) produce una struttura simil-periclase con una cella cristallina più piccola con maggior grado di cristallinità. La tipologia dei cationi presenti nella cella cristallina è riscontrabile nelle differenze nel picco allargato a  $37^\circ$  che rappresenta la distorsione delle cavità tetraedriche. In questo caso i due segnali sono molto simili in quanto i due ossidi non presentano differenze compositive significative.<sup>43</sup>

Per analizzare le caratteristiche superficiali dei solidi ottenuti, questi sono stati analizzati mediante fisisorbimento di gas inerte ( $N_2$ ). I risultati sono riportati in Tabella 7 **Errore**. **L'origine riferimento non è stata trovata..**

*Tabella 7 Risultati delle analisi di fisisorbimento e TPD su MgO, Mg/Al/O 2:1, Mg/Al/O 3:1, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale BASF.*

	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Volume dei pori (cm <sup>3</sup> /g)	Diametro dei pori (nm)	Adsorbimento totale di CO <sub>2</sub> normalizzato (cm <sup>3</sup> /g)
<b>MgO</b>	53	0,54	29	7,75
<b>Mg/Al/O 3:1</b>	183	0,60	15	3,75
<b>Mg/Al/O 2:1</b>	197	0,62	15	2,26
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	90	0,50	18	1,98
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comm.)</b>	196	0,71	12	1,49

Dai risultati ottenuti si può osservare che l'area superficiale dei supporti varia significativamente, mentre il volume totale dei pori e il diametro dei pori ricadono all'interno di intervalli di valori più limitati. L'ampio intervallo di aree superficiali è causato dalle differenze tra le temperature di calcinazione e i rapporti tra i cationi; questi parametri danno origine a impaccamenti delle strutture e dimensioni delle celle cristalline diverse. L'area superficiale maggiore è quella di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale e degli ossidi misti Mg/Al.

I solidi sono stati sottoposti ad analisi di desorbimento di CO<sub>2</sub> in programmata di temperatura (TPD), utilizzando un rilevatore TCD e uno spettrometro di massa per

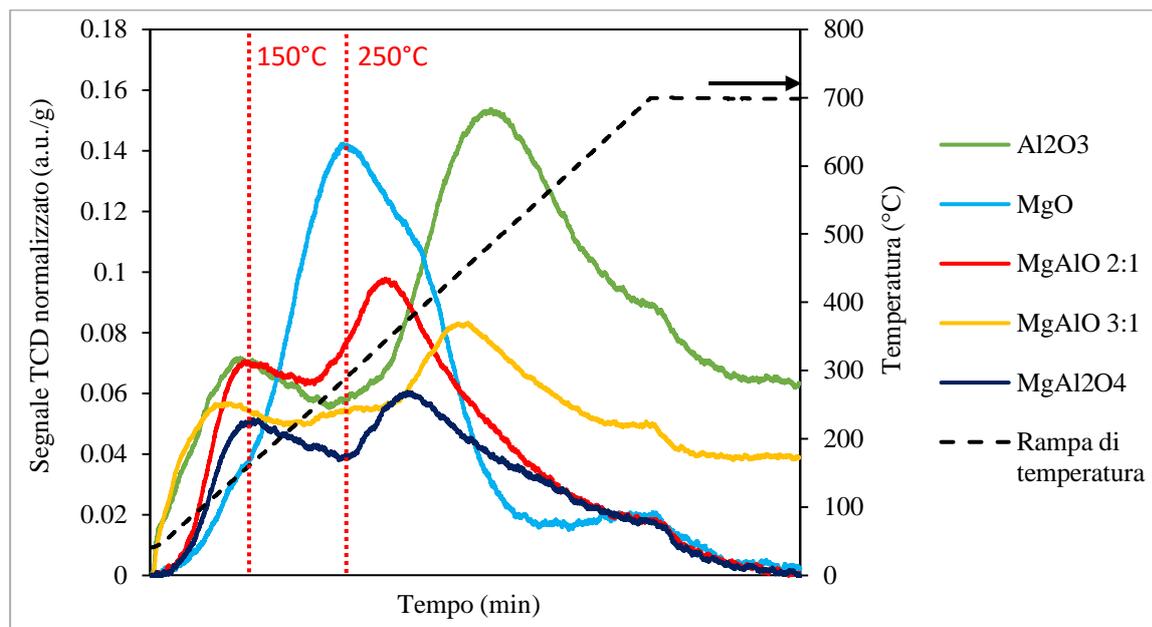
analizzare le molecole desorbite. Il gas scelto è CO<sub>2</sub> perché la forza dell'adsorbimento indagato è quella causata dai siti chimici con proprietà basiche. Il desorbimento a temperatura programmata permette di discriminare la forza di siti presenti in base alla forza dell'adsorbimento, che è legata alla temperatura a cui avviene il desorbimento e quindi alla forza di legame tra sito acido o basico e molecola utilizzata per l'analisi. Non è stato possibile utilizzare sistemi con trappole molecolari per eliminare l'acqua rilasciata dal catalizzatore durante il desorbimento in rampa di temperatura, in quanto tutti i solidi idrofilici adsorbono sia acqua che CO<sub>2</sub>. È stato comunque possibile individuare il segnale relativo all'acqua grazie al rilevatore di massa. Si è quindi considerato per i supporti più acidi solo il primo picco, derivante dal rilascio di CO<sub>2</sub>, mentre il picco di desorbimento prodotto a temperatura di circa 350°C non è causato dal desorbimento di CO<sub>2</sub> ma da acqua. Per quanto riguarda MgO, il rilascio di acqua è stato individuato solo nella spalla a destra del segnale maggioritario.

I risultati delle analisi TPD-CO<sub>2</sub> sono riportati in Figura 20 e la quantità totale di CO<sub>2</sub> adsorbita durante l'analisi è riportata in Tabella 7. Come riportato da Copeland et al.,<sup>44</sup> l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> sugli ossidi metallici ha caratteristiche diverse in base alla forza dei siti basici: l'interazione con siti debolmente basici (gruppi ossidrilici) produce carbonati sulla superficie, l'interazione con siti mediamente basici forma carbonati bidentati e l'interazione con i siti più fortemente basici produce carbonati monodentati.

Il desorbimento di CO<sub>2</sub> presenta un segnale a temperature di circa 150°C per i siti basici più deboli, presenti in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg/Al/O 2:1 e Mg/Al/O 3:1, derivanti dalla presenza del catione anfotero Al<sup>3+</sup>, mentre a temperature di circa 250°C avviene il desorbimento dai siti basici mediamente forti e forti, presenti in MgO. Si può infatti notare che il segnale di MgO è costituito dalla convoluzione di due picchi: un primo più intenso a 250°C e un secondo a temperature più alte, indicando due diverse forze basiche presenti sull'ossido. Il solido Mg/Al/O 3:1 mostra, a differenza del corrispondente ossido 2:1, anche un picco basso in corrispondenza di circa 250°C, nella stessa posizione di MgO. Questo perché l'aumento della quantità di Mg accresce anche il numero di siti basici mediamente forti analoghi ai siti presenti in MgO. È stato analizzato anche un solido commerciale (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) come confronto. In Figura 20 si può notare che presenta un solo picco di desorbimento a 150°C corrispondente ad un adsorbimento debole di CO<sub>2</sub> per formazione di carbonati, e un picco a circa 450°C identificato come desorbimento di acqua tramite il rilevatore a spettrometria

di massa. Si può quindi osservare che i siti anfoteri di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possano comportarsi come siti debolmente basici in determinate condizioni.

La forza della basicità dei siti presenti sui supporti si può disporre nel seguente ordine:  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgAl}_2\text{O}_4 < \text{Mg/Al/O } 2:1 < \text{Mg/Al/O } 3:1 < \text{MgO}$ . La forza dei siti risulta quindi strettamente correlata alla tipologia di cationi presenti e non alle caratteristiche superficiali degli ossidi stessi.



**Figura 20** Analisi TPD- $\text{CO}_2$  di  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg/Al/O } 2:1$ ,  $\text{Mg/Al/O } 3:1$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con rivelatore TCD.

#### 4.4.2 Analisi della reattività dei supporti catalitici

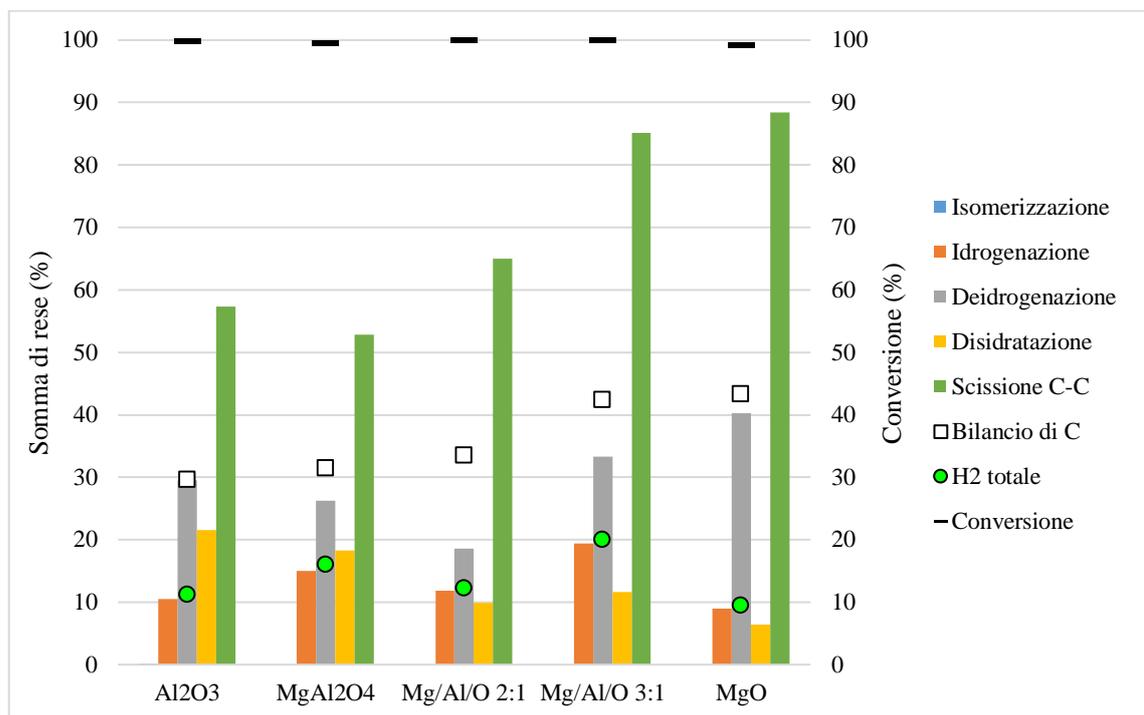
L'analisi delle reattività dei supporti nell'APR di glucosio serve per verificare il fatto che l'influenza del supporto sull'attività catalitica è significativa. In particolare, l'obiettivo è di comprendere come i siti acidi e basici variano le rese dei diversi percorsi di reazione.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  è stato usato come supporto di confronto. Le prove sono state effettuate con supporti senza deposizione di metallo attivo, a  $200^\circ\text{C}$  per 3 ore.

In Tabella 8 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. La conversione è completa con tutti i supporti. I prodotti principali sono C4/C5, acido lattico, acido acetico e idrossiacetone.

**Tabella 8** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi ossidi metallici non impregnati. Le prove sono state condotte a  $200^\circ\text{C}$  per 3 ore.

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Mg/Al/O } 2:1$	$\text{Mg/Al/O } 3:1$	$\text{MgO}$
-------------------------	---------------------------	-----------------------	-----------------------	--------------

<b>Conversione (%)</b>	100	100	100	100	99
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	1	1	0	1	0
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	2	2	1	2	2
<b>Sorbitolo (%)</b>	0	0	0	0	2
<b>C4/C5 (%)</b>	4	8	8	10	9
<b>Acido lattico (%)</b>	12	7	13	15	18
<b>Acido acetico (%)</b>	2	4	5	6	6
<b>Acido levulinico (%)</b>	6	0	0	0	1
<b>Acido propionico (%)</b>	0	1	1	1	0
<b>Etanolo (%)</b>	1	1	0	0	0
<b>5-HMF (%)</b>	2	2	0	0	0
<b>Glicerolo (%)</b>	0	1	0	2	0
<b>Acido formico (%)</b>	2	0	2	1	3
<b>Idrossiacetone (%)</b>	0	4	3	4	2



**Figura 21** Analisi delle reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi ossidi metallici non impregnati. Le prove sono state condotte a 200°C per 3 ore.

In Figura 21 sono riportati i risultati delle analisi della reattività dei supporti senza deposizione di metallo sulla superficie. Il bilancio di atomi di carbonio è basso con tutti i supporti, essendo compreso tra il 30 e il 45%. Da questo si può dedurre che l'influenza del

supporto sulle reazioni che trasformano il glucosio in umine e composti pesanti o altri prodotti non recuperabili non è altamente significativa. La perdita di atomi di carbonio è perciò maggiormente dipendente da altri fattori, quali temperatura, tempo di reazione e concentrazione. Si può comunque notare che il bilancio al carbonio aumenta con la forza basica del supporto, a significare che la basicità diminuisce la propensione alla formazione di umine nell'ambiente di reazione, essendo la disidratazione (e quindi la formazione di 5-HMF) favorita in condizioni acide.

La disidratazione è favorita da catalizzatori acidi come  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in accordo con gli studi di letteratura.<sup>39</sup> La scissione di legami C-C, al contrario, è più favorita dai supporti basici quali MgO e gli ossidi misti di Mg e Al con la stessa struttura periclasica. All'aumentare della quantità di Al nella struttura simil-periclasica tra Mg/Al/O 3:1 e Mg/Al/O 2:1 si osserva una diminuzione delle rese di scissione C-C, idrogenazione e deidrogenazione.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  però, avendo un'area superficiale significativamente maggiore, favorisce le reazioni in modo diverso, e produce rese maggiori di idrogenazione e deidrogenazione. In generale, deidrogenazione e idrogenazione non hanno un andamento univoco dipendente solo dalla forza acida o basica, ma sono influenzate da diversi fattori. E' comunque possibile notare che la deidrogenazione è più favorita dai catalizzatori più basici con elevato contenuto di Mg.

L'isomerizzazione non può essere facilmente analizzata dalla resa di fruttosio. L'instaurazione dell'equilibrio termodinamico tra glucosio e fruttosio potrebbe essere più veloce nelle condizioni utilizzate rispetto alla conversione di glucosio in altri prodotti mediante l'APR. Inoltre anche il fruttosio presente nell'ambiente può reagire per formare prodotti di reazione presenti tra quelli identificati. Per questo non è possibile discriminare in maniera significativa i supporti tramite questo parametro di reattività, anche se è riportato in letteratura che l'isomerizzazione di glucosio a fruttosio è favorita da catalizzatori acidi.<sup>45</sup>

Le prove di reattività sono state ripetute anche con catalizzatori contenenti 3% in peso di Pt sui supporti. I risultati mostrano che il Pt aumenta la catalisi delle reazioni di deidrogenazione, idrogenazione e scissione di legami C-C della stessa entità su tutti i supporti, ma non di disidratazione, la quale dipende solo dai siti acidi del supporto. I trend individuati dalle prove con solo supporto non impregnato non sono mantenuti in presenza di Pt, indicando che esistono effetti sinergici particolari dovuti a interazioni specifiche tra

metallo e supporto. In particolare sono più attivi i supporti che contengono sia siti basici che acidi, ovvero gli ossidi misti che contengono sia cationi Mg che Al.

#### 4.4.3 Altri supporti catalitici utilizzati

Lo studio dei supporti è stato esteso al carbone attivo utilizzato in diversi studi di letteratura<sup>24,46,47</sup> e a ossidi misti contenenti Ni/Mg/Al preparati a partire da precursori idrotalcitici utilizzati in studi precedenti con il glicerolo.<sup>31</sup> Il catalizzatore Ni/Mg/Al, avente un rapporto 40:35:25 in percentuali molari, è stato ridotto a temperatura di 750°C, per ottenere Ni nella fase metallica attiva ed estrarlo dalla struttura ossidica. I supporti a base di carbone attivo e Ni/Mg/Al sono stati utilizzati nel processo di APR dopo impregnazione di Pt al 3%. I test sono stati condotti a 200°C per 3 ore con una concentrazione di glucosio pari a 3% in peso.

Per brevità non sono riportati i dati catalitici delle prove. Si può comunque evidenziare che Ni/Mg/Al/O ha un'attività catalitica molto simile a quella degli ossidi Mg/Al 2:1 o 3:1, con l'unica differenza di avere rese di idrogenazione e scissione di legami C-C minori. Questo può essere dovuto alla riduzione del catalizzatore a temperatura maggiore che fa diminuire l'area superficiale, inoltre evidenzia che l'attività di Ni in questa tipologia di fase attiva non è significativa in APR di glucosio. Analisi TPD hanno evidenziato che Ni/Mg/Al/O ha proprietà basiche analoghe agli ossidi misti contenenti solo Mg e Al e quindi favorisce le stesse reazioni.

Rispetto ai supporti finora utilizzati, il carbone attivo ha bassa attività catalitica nelle condizioni investigate, simile a quelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La disidratazione è più elevata rispetto agli altri supporti, mentre le rese di deidrogenazione, idrogenazione e scissione C-C sono basse. Il carbone attivo non ha proprietà acide o basiche, perciò l'attività catalitica di questo supporto è limitata e non risulta quindi di interesse per APR di glucosio.

## 4.5 Screening dei metalli attivi

#### 4.5.1 Preparazione dei catalizzatori

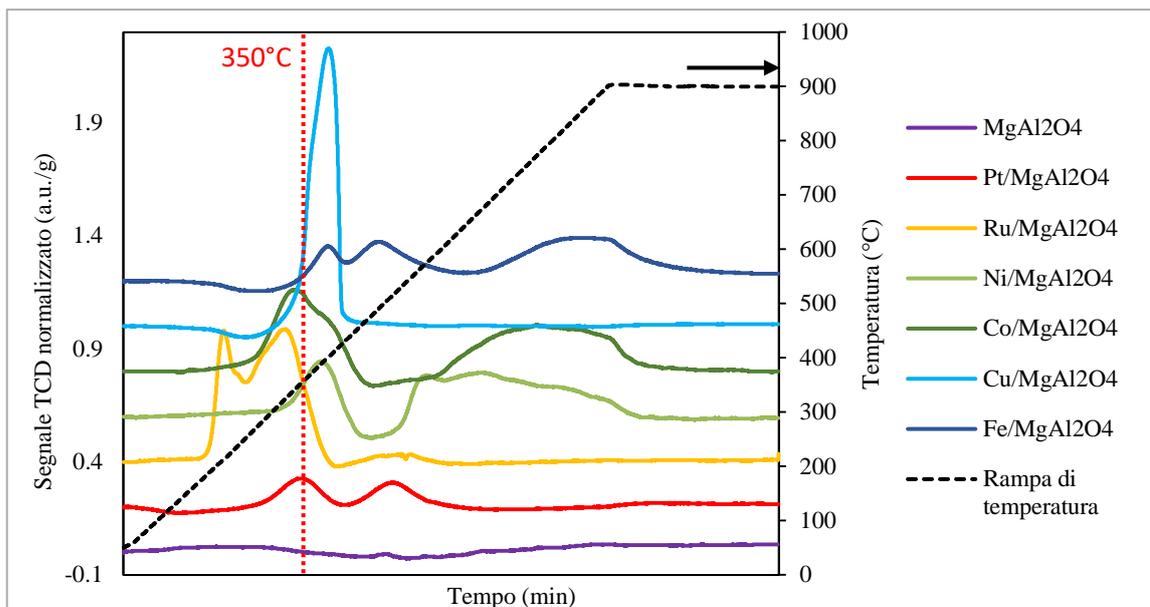
Come osservato nello screening della reattività di diversi supporti,  $\text{TiO}_2$  è un supporto con proprietà che favorisce la scissione di legami C-C e la deidrogenazione per APR. Con l'obiettivo di studiare l'attività catalitica originata solo dal metallo depositato sul supporto, si è cercato un supporto diverso, che produca rese minori dei prodotti. I supporti con le attività catalitiche più basse sono  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e carbone attivo. La differenza principale tra la reattività di questi due supporti è che il carbone attivo ha un'attività di disidratazione significativamente maggiore. Come ricavato dalle analisi della reattività a temperatura diverse, l'attività disidratazione è favorita anche a temperature basse, perciò effettuando uno screening dei metalli a bassa temperatura su carbone attivo una quantità significativa di reagente sarebbe trasformata tramite percorsi di reazione di disidratazione. Per sfavorire questo percorso di reattività rispetto a quelli principali di APR è stato deciso di utilizzare  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  come supporto dei catalizzatori sintetizzati per gli screening.

I metalli scelti per lo screening delle reattività sono quelli più attivi nell'APR e/o nelle reazioni di reforming e water-gas shift, cioè: Ru, Ni, Co, Fe, Cu. L'obiettivo di questa scelta è stato di verificare se alcuni metalli nobili e del Gruppo VIII possano essere usati come sostituti di Pt per il processo di APR, che è stato scelto come metallo di riferimento in quanto avente la migliore attività catalitica e più utilizzato in letteratura.

I catalizzatori sintetizzati per deposizione dei metalli sono stati ridotti a  $350^\circ\text{C}$  per ottenere il metallo nella fase attiva. Pt e Ru sono stati depositati sul supporto in quantità pari al 3% in peso in quanto metalli nobili, mentre gli altri metalli in quantità di 10% in peso.

#### 4.5.2 Caratterizzazione via XRD e TPR

Si è deciso di analizzare i catalizzatori mediante riduzione con programmata di temperatura (TPR) utilizzando  $\text{H}_2$  come gas riducente e TCD e spettrometro di massa come rilevatori. L'analisi TPR mostra la temperatura o le temperature alle quali avviene la riduzione delle specie metalliche presenti sul catalizzatore dalla forma di ossido alla forma metallica. I risultati sono riportati in Figura 22.

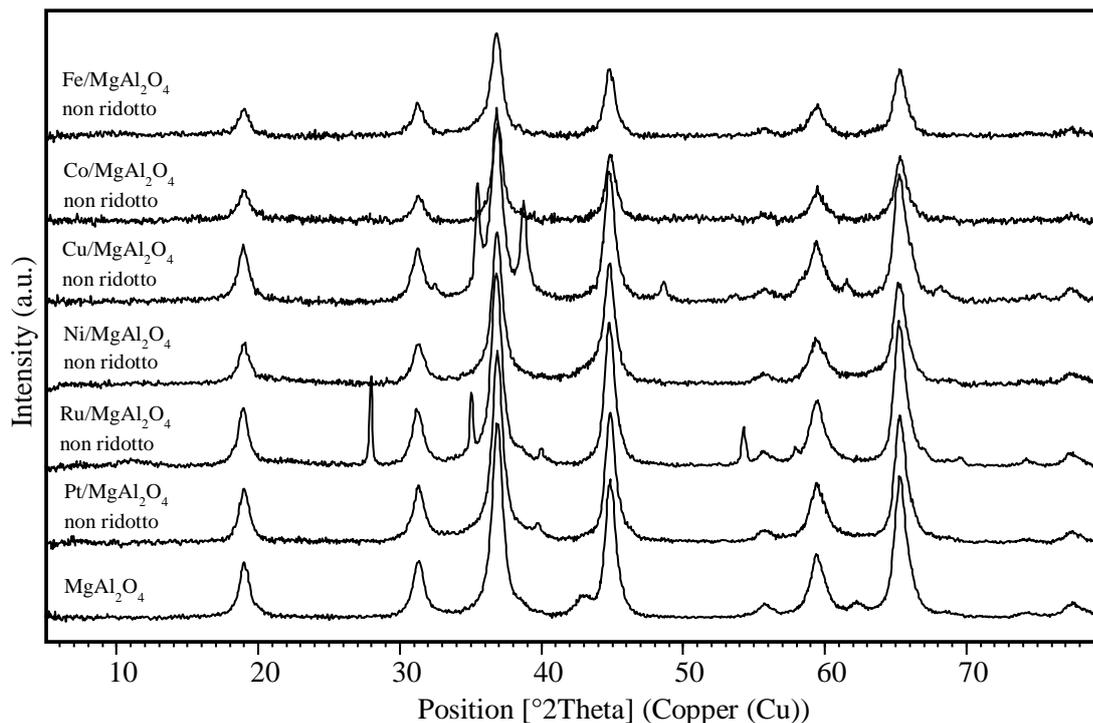


**Figura 22** Analisi TPR di Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Cu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Co/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10% e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> come confronto con rilevatore TCD.

Dalle analisi TPR si può concludere che la maggior parte delle specie metalliche sono ridotte alla temperatura di 350°C, con Pt e Fe che richiedono temperature di circa 450°C per completare la riduzione.

Sebbene i catalizzatori monometallici sintetizzati siano stati ridotti a 350°C, i risultati delle analisi TPR non indicano necessariamente che il catalizzatore non sia almeno superficialmente ridotto nelle condizioni di riduzione. Questo perché l'analisi TPR utilizza una rampa continua di temperatura mentre la metodologia di riduzione utilizzata mantiene il catalizzatore in riscaldamento per 3 ore in flusso di gas riducente.

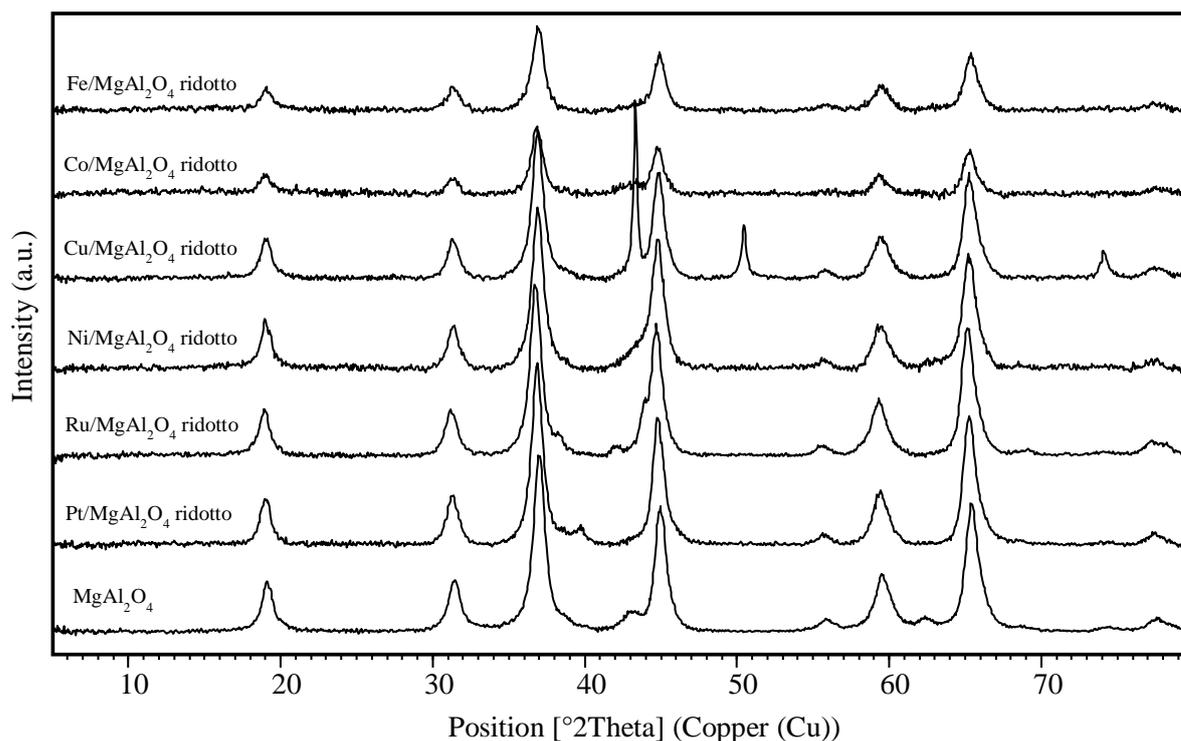
In Figura 23 sono riportati i risultati delle analisi XRD sui catalizzatori non ridotti. Si può notare che non sono presenti segnali corrispondenti agli ossidi dei metalli Fe, Co e Ni, probabilmente perché hanno un'elevata dispersione sul supporto e quindi una dimensione molto piccola dei cristalliti, la cui presenza non viene rilevata. Al contrario, si nota invece la presenza degli ossidi RuO<sub>2</sub> e CuO, che si può ipotizzare siano meno dispersi. Si nota inoltre la debole presenza di Pt in forma già ridotta, almeno in parte sulla superficie dei cristalliti. Questa caratteristica è mostrata solo da questo metallo, e indica che è più propenso alla riduzione rispetto agli altri.



**Figura 23** Spettri XRD di Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Cu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Co/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10% ridotti e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> come confronto.

Per verificare la presenza della fase metallica attiva, anche i catalizzatori ridotti sono stati analizzati tramite XRD. I risultati sono riportati in Figura 24. Tramite analisi XRD è possibile riconoscere direttamente il metallo nella fase ridotta nel caso di Cu, Ru e Pt. Dal confronto con gli spettri del database ICSD si è potuto verificare che le fasi metalliche di Fe, Co e Ni hanno riflessi XRD che cadono agli stessi angoli dei riflessi del supporto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, che costituendo la parte maggioritaria del catalizzatore ha riflessi più intensi e quindi maschera i segnali prodotti dai metalli. Per questi metalli è comunque possibile individuare una spalla nel picco a 45° di MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, posizione in cui si troverebbero i riflessi di questi metalli in forma ridotta. Inoltre, dal confronto con gli spettri nel database ICSD, si è verificato che non sono presenti i riflessi degli ossidi di ciascun metallo, che sarebbero visibili in quanto in posizioni diverse dai riflessi del supporto.

Questi dati permettono di ipotizzare che le specie metalliche, anche se non osservate direttamente, siano presenti in forma ridotta con il procedimento di riduzione a 350°C.



**Figura 24** Spettri XRD di Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Cu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Co/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10%, Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10% ridotti e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> come confronto.

#### 4.5.3 Analisi della reattività dei metalli a 175°C

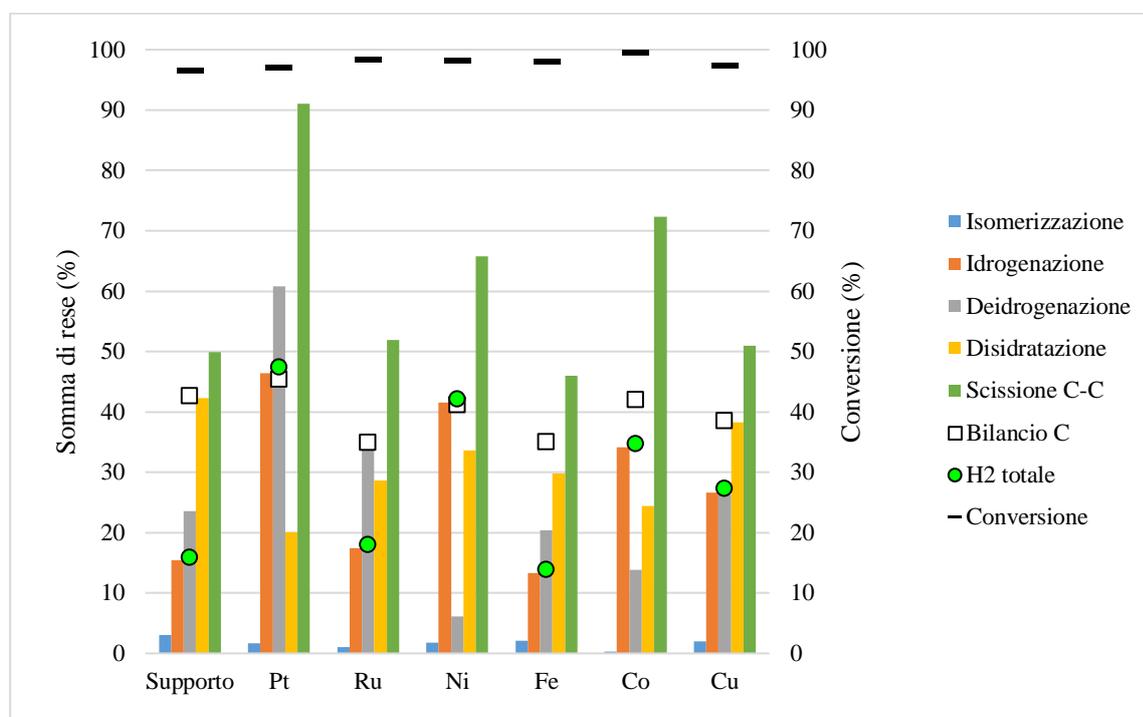
La temperatura scelta per condurre il primo screening della reattività dei metalli è 175°C, con l'obiettivo di analizzare meglio le diverse reattività abbassando le conversioni come indicato in precedenza. Le prove sono state condotte per 3 ore con una concentrazione di glucosio pari al 3% in peso.

In Tabella 9 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. Come si può osservare, la conversione è quasi completa con tutti i catalizzatori. I prodotti principali sono C4/C5, acido lattico, 5-HMF e idrossiacetone.

**Tabella 9** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzata da diversi metalli supportati su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le prove sono state condotte a 175°C per 3 ore.

	Pt 3%	Ru 3%	Ni 10%	Fe 10%	Co 10%	Cu 10%
<b>Conversione (%)</b>	97	98	98	98	99	97
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	1	0	0	0	1	1
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	4	3	0	1	0	2
<b>Fruttosio (%)</b>	2	1	2	2	0	2
<b>Sorbitolo (%)</b>	4	0	0	0	0	1

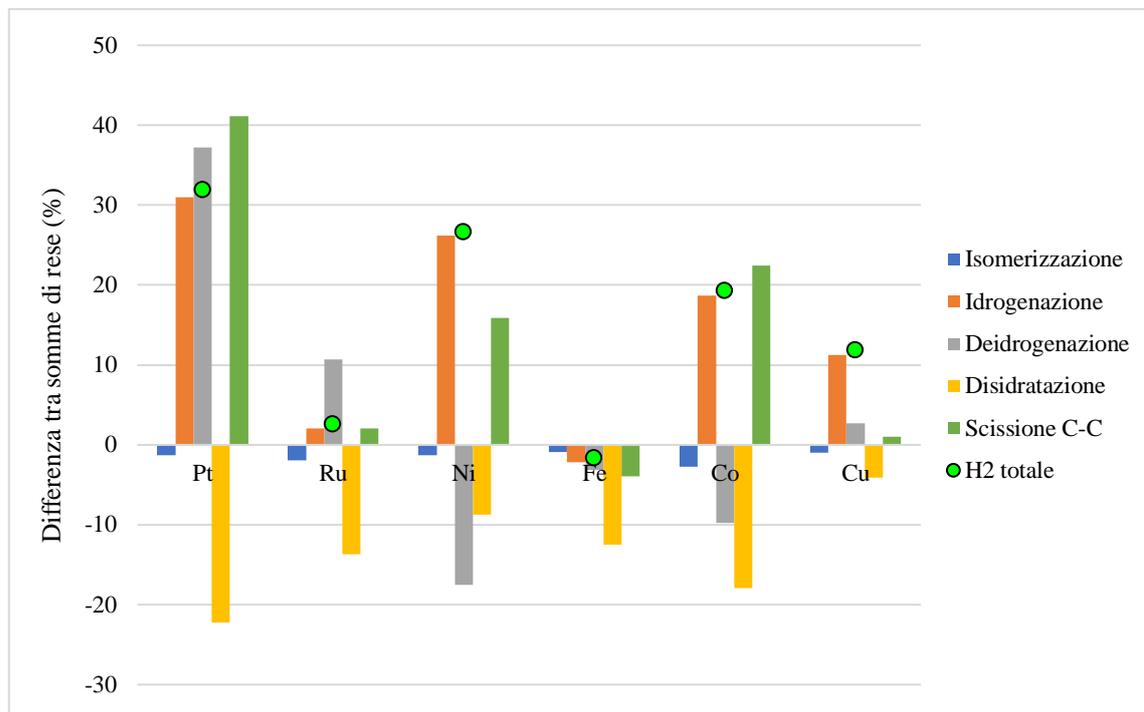
C4/C5 (%)	10	8	9	8	9	8
Acido lattico (%)	4	5	6	5	9	5
Acido acetico (%)	3	2	3	3	3	3
Acido propionico (%)	1	0	0	0	0	0
Metanolo (%)	3	1	5	1	2	0
Etanolo (%)	1	0	0	0	0	3
5-HMF (%)	0	6	8	7	5	8
Glicerolo (%)	0	0	1	0	5	0
Acido formico (%)	2	0	1	2	1	0
Idrossiacetone (%)	7	5	3	3	4	3
Etilen glicole (%)	1	0	0	0	0	0



**Figura 25** Analisi della reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi metalli supportati su  $MgAl_2O_4$ . Le prove sono state condotte a  $175^\circ C$  per 3 ore.

L'analisi della reattività dei catalizzatori monometallici riportata in Figura 25 non è adatta per evidenziare l'influenza del metallo attivo sulla catalisi, poiché non distingue tra effetto del supporto, che è lo stesso per tutti i catalizzatori, ed effetto del solo metallo. Per analizzare l'effetto prodotto solo dal metallo è stata condotta una prova con il solo supporto alla temperatura scelta e i risultati della reattività di questa prova sono stati sottratti alla reattività di ciascun catalizzatore monometallico, così da ottenere le rese di reazione prodotte solo dalla catalisi del metallo. Queste rese sono espresse come differenze (positive

o negative) rispetto alle rese del supporto. La reattività ottenuta utilizzando il supporto senza metallo è riportata in Figura 25 con l'etichetta "Supporto".



**Figura 26** Analisi della reattività del solo metallo attivo in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi metalli supportati su  $MgAl_2O_4$ . Le prove sono state condotte a  $175^\circ C$  per 3 ore.

In Figura 26 sono riportati i risultati delle analisi della reattività dei soli metalli. Come riportato da diversi articoli in letteratura,<sup>20,23</sup> Pt è il metallo con l'attività catalitica migliore per l'APR di carboidrati e glucosio. In particolare, Pt/ $MgAl_2O_4$  ha la migliore resa di deidrogenazione, scissione C-C e idrogenazione; Pt produce anche la quantità totale di  $H_2$  maggiore ed è per questo motivo che è il metallo catalitico di riferimento per APR. Ru ha una discreta attività nella deidrogenazione ma non è attivo negli altri percorsi di reazione. Altri metalli che mostrano una buona attività catalitica a  $175^\circ C$  sono Ni e Co che catalizzano idrogenazione e scissione C-C, producendo una significativa quantità di  $H_2$ . Cu catalizza l'idrogenazione ma non la scissione C-C, in accordo con il comportamento descritto da altri studi.<sup>8,19</sup> L'attività catalitica di Fe a  $175^\circ C$  non è significativa. I catalizzatori con metallo attivo inibiscono la trasformazione di glucosio tramite disidratazione rispetto alla reattività mostrata dal solo supporto; questo significa che a questa temperatura i metalli attivi sono in grado di trasformare glucosio e intermedi attraverso percorsi di reazione che non portano a prodotti di disidratazione stabili.

Sebbene siano evidenti alcune differenze tra le attività catalitiche dei metalli, la conversione di glucosio è quasi la stessa per tutti i catalizzatori provati ed è tanto elevata quanto la conversione ottenuta a 200°C con supporti e metalli più attivi nell'APR. Inoltre, il bilancio al carbonio dei catalizzatori provati varia tra il 30% e il 50%. Da queste considerazioni si è concluso che a 175°C per 3 ore una quantità significativa di glucosio è comunque consumato da reazioni di decomposizione non appartenenti al processo di APR ma favorite termicamente. Per cercare di ottenere un confronto migliore dei metalli che evidenzino meglio le caratteristiche catalitiche di ciascuno è stato effettuato un secondo screening degli stessi metalli, alla temperatura più bassa di 150°C per 3 ore.

#### 4.5.4 Analisi della reattività dei metalli a 150°C

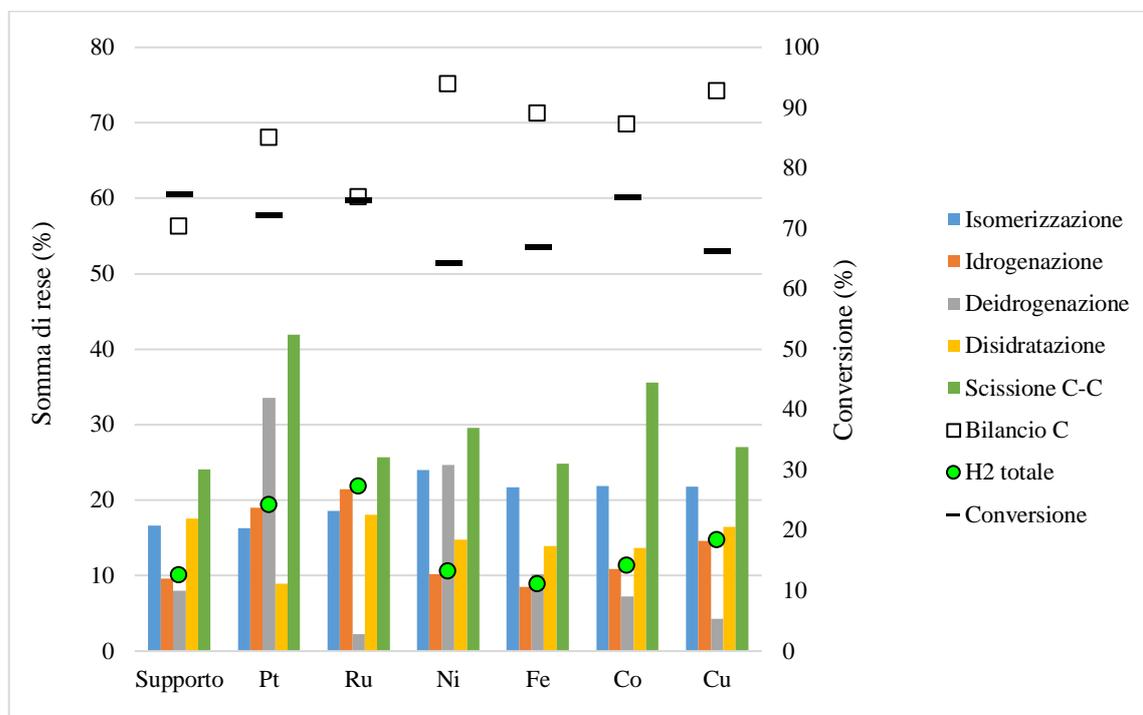
Le prove di reattività sono state condotte a 150°C per 3 ore con concentrazione di glucosio pari a 3% in peso.

In Tabella 10 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. I prodotti principali sono fruttosio, C4/C5, acido lattico, 5-HMF e idrossiacetone. Come ipotizzato, a questa temperatura la conversione di glucosio è minore rispetto alle prove a temperatura maggiore, tra 64 e 75%; inoltre, il bilancio al carbonio è compreso tra 60 e 75%. Questo significa che, come riportato in precedenza, a questa temperatura una quantità minore di glucosio subisce reazioni di degradazione e che la formazione di umine è minore. Le conversioni maggiori sono ottenute con Pt, Ru e Co.

**Tabella 10** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi metalli supportati su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le prove sono state condotte a 150°C per 3 ore.

	Pt 3%	Ru 3%	Ni 10%	Fe 10%	Co 10%	Cu 10%
<b>Conversione (%)</b>	72	75	64	67	75	66
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	2	0	2	0	0	0
<b>Fruttosio (%)</b>	16	19	24	22	22	22
<b>Sorbitolo (%)</b>	5	0	0	0	0	0
<b>C4/C5 (%)</b>	6	4	4	6	8	6
<b>Acido lattico (%)</b>	1	2	2	2	6	2
<b>Acido acetico (%)</b>	1	2	1	1	2	2
<b>Metanolo (%)</b>	0	0	1	1	1	1
<b>Etanolo (%)</b>	0	2	0	0	0	0

<b>5-HMF (%)</b>	0	2	4	3	3	4
<b>Acido formico (%)</b>	2	0	0	1	1	1
<b>Idrossiacetone (%)</b>	4	2	1	2	2	2
<b>Etilen glicole (%)</b>	1	0	0	0	0	0

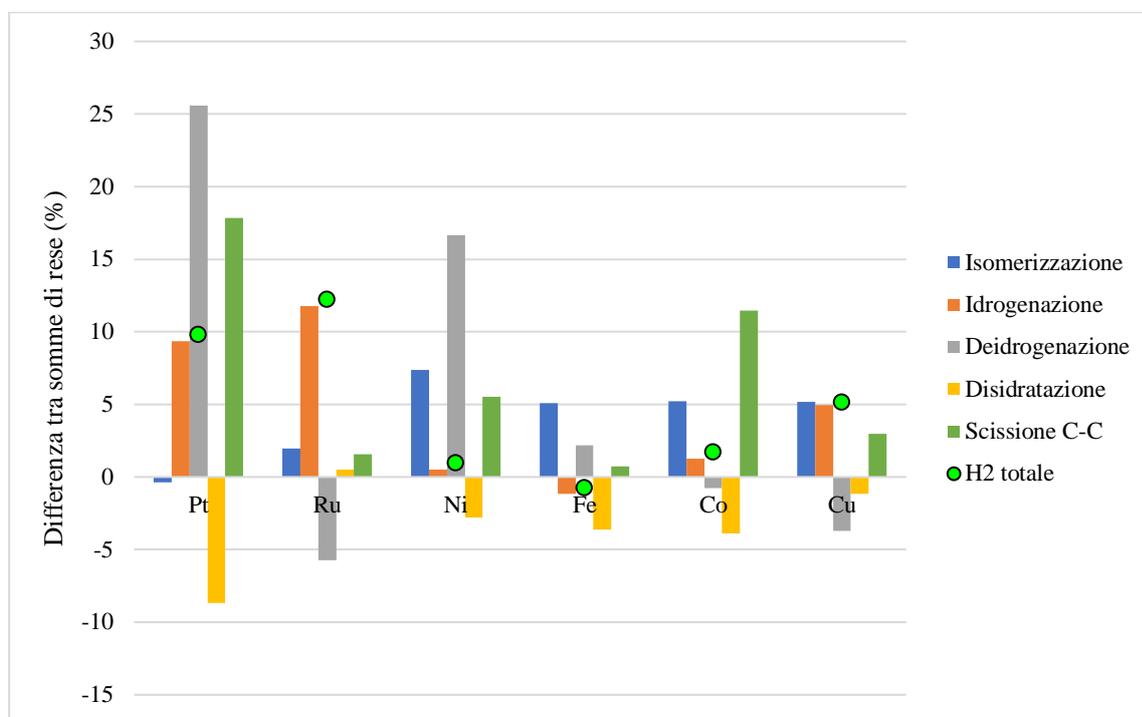


**Figura 27** Analisi della reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi metalli supportati su  $MgAl_2O_4$ . Le prove sono state condotte a  $150^\circ C$  per 3 ore.

In Figura 27 sono riportati i risultati delle prove catalitiche a  $150^\circ C$  per 3 ore dei catalizzatori monometallici (la reattività ottenuta utilizzando il supporto senza metallo è riportata in Figura 27 con l'etichetta "no IWI"), mentre la Figura 28 mostra le reattività attribuibili solo ai metalli, con sottrazione della reattività del supporto. Come si può osservare dai risultati riportati, l'isomerizzazione a fruttosio del glucosio a  $150^\circ C$  è più favorita rispetto che a  $175^\circ C$ . Questo può essere dovuto alla minore capacità di reazione del glucosio a queste temperature che quindi subisce più facilmente isomerizzazione oppure alla minore reattività del fruttosio secondo il meccanismo di disidratazione già descritto in precedenza.

Ru è il metallo più attivo dopo Pt relativamente alla produzione di  $H_2$  totale. Al contrario dell'attività a  $175^\circ C$ , però, Ru è attivo solo nell'idrogenazione. Ni è più attivo nella deidrogenazione rispetto a  $175^\circ C$  e meno attivo in deidrogenazione e scissione C-C. Co è meno attivo a  $150^\circ C$  mentre l'attività di Cu rimane quasi invariata. Tra i metalli non nobili

Cu appare poco adatto per APR in quanto non favorisce la deidrogenazione e catalizza la scissione C-C in maniera debole. Ni ha un'elevata attività per idrogenazione e discreta per scissione C-C. Co ha un'elevata attività per la scissione C-C e può produrre H<sub>2</sub> e catalizzare l'idrogenazione, anche se con rese limitate.



**Figura 28** Analisi della reattività del metallo attivo in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi metalli supportati su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le prove sono state condotte a 150°C per 3 ore.

I risultati dello screening mostrano che la temperatura di 150°C è adatta a mostrare sia differenze tra tipologie di reattività catalizzate dai metalli che differenze di conversione.

Per continuare lo studio dei metalli attivi nell'APR si è scelto di sintetizzare alcuni catalizzatori bimetallici e trimetallici al fine di considerare la possibilità di accoppiare diverse tipologie di reattività sullo stesso catalizzatore. Queste tipologie di catalizzatori sono impiegate in studi di letteratura sull'APR<sup>7,27</sup>. I metalli scelti sono Ni, Co e Fe. I metalli nobili quali Pt e Ru sono stati esclusi in quanto, sebbene possiedano le caratteristiche catalitiche migliori, l'obiettivo dello studio include la ricerca di metalli catalitici più economici. Mentre l'utilizzo del Cu è stato escluso in quanto non si è ottenuta una dispersione ottimale, Ni e Co possiedono buone attività catalitiche di tipo complementare, mentre Fe ha un'attività minore, ma è stato mantenuto perché è il metallo meno costoso di tutti ed ha proprietà acide che possono risultare utili per la formazione di intermedi più reattivi quali 5-HMF.

## 4.6 Studio di catalizzatori bimetallici e trimetallici

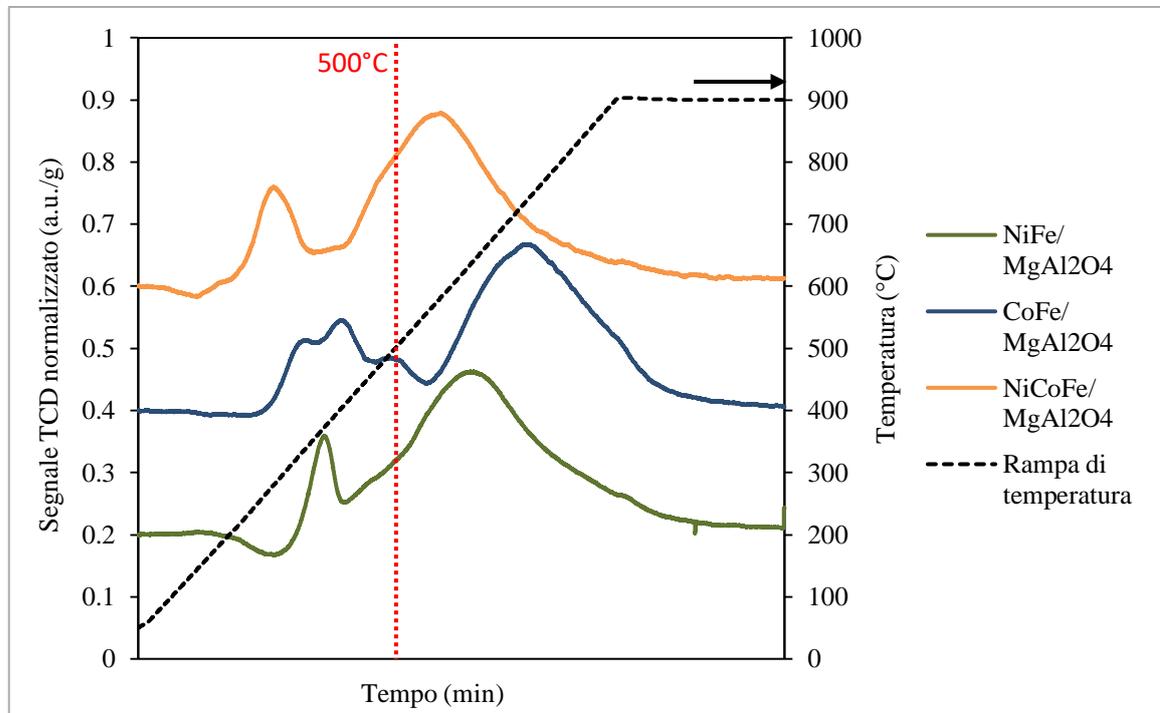
### 4.6.1 Sintesi dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati sintetizzati mantenendo un carico totale di metalli pari al 10% in peso sul supporto per evidenziare effetti sinergici. Questo significa che per catalizzatori bimetallici la quantità di ciascun metallo è 5% e per catalizzatori trimetallici è 3,3%.

I catalizzatori sintetizzati sono NiFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiCoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 4.6.2 Caratterizzazione via XRD e TPR

Sono state effettuate analisi XRD su tutti i catalizzatori bimetallici e trimetallici dopo la riduzione. Come già osservato per i catalizzatori monometallici contenenti Ni, Co e Fe, le analisi XRD non mostrano i riflessi appartenenti ai metalli ridotti sulla superficie del supporto poiché ricadono nella stessa posizione dei riflessi del supporto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, che quindi maschera i segnali dei metalli, per questo gli spettri XRD non sono riportati.



**Figura 29** Analisi TPR di NiFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 5%+5%, CoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 5%+5%, NiCoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3,3%+3,3%+3,3% e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> come confronto con rivelatore TCD.

La temperatura di riduzione dei metalli con H<sub>2</sub> è stata aumentata a 500°C per avere la certezza di ottenere una riduzione completa, in quanto i picchi di riduzione sono spostati rispetto ai catalizzatori monometallici. L'analisi TPR riportata in Figura 29 mostra che alla temperatura di 500°C la riduzione delle specie metalliche è completa. Infatti a temperatura più elevata è presente solo un picco di desorbimento allargato che è attribuibile all'acqua; questo è stato verificato con i risultati ottenuti dal rivelatore a spettrometria di massa ed è analogo alle analisi TPR già discusse dei catalizzatori monometallici. Nella riduzione di CoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> si osservano tre picchi, che corrispondono al singolo picco di Co e ai due picchi di Fe osservati nelle analisi TPR dei catalizzatori monometallici; i catalizzatori contenenti Ni presentano invece un solo picco e una spalla, questo può essere dovuto alla diversa temperatura di riduzione di Ni che in parte si sovrappone con quella di riduzione di Fe nei catalizzatori monometallici.

#### 4.6.3 Analisi della reattività dei catalizzatori bimetallici e trimetallici a 150°C

L'analisi della reattività dei catalizzatori bimetallici e trimetallici supportati è stata effettuata a 150°C poiché dallo screening dei singoli metalli è emerso che questa temperatura è migliore per analizzare le differenze di reattività verso i singoli percorsi di reazione, grazie ad una minore conversione del glucosio. Le prove sono state condotte per 3 ore con concentrazione di glucosio pari a 3% in peso.

In

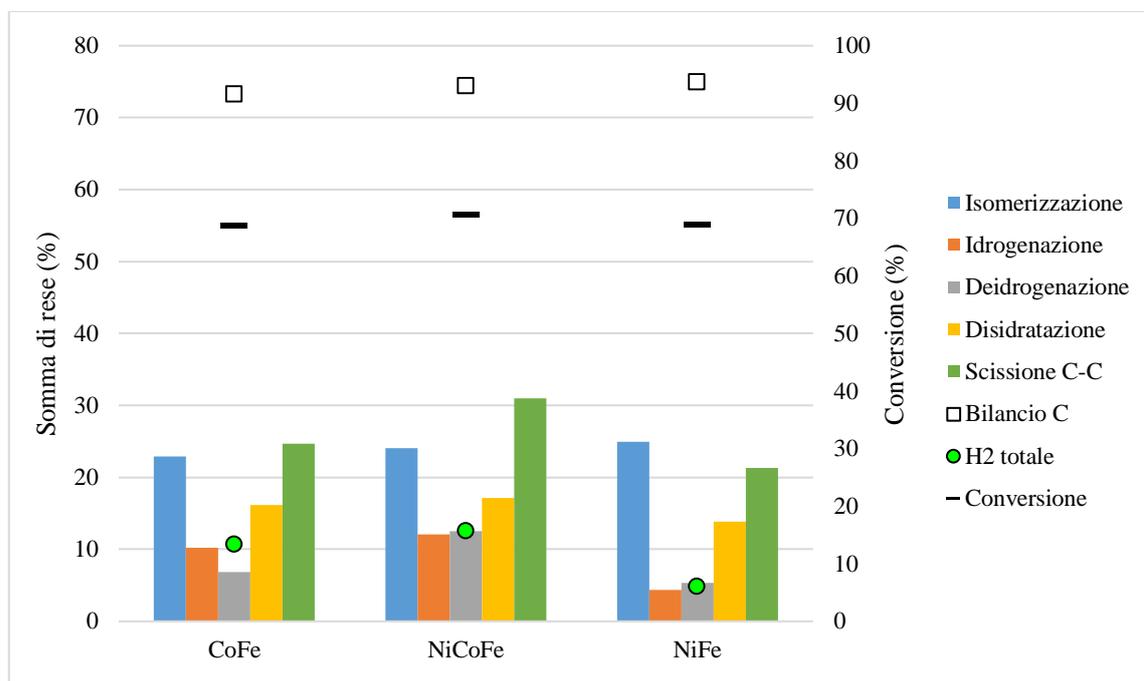
	<b>NiFe</b> <b>5%+5%</b>	<b>CoFe</b> <b>5%+5%</b>	<b>NiCoFe</b> <b>3,3%+3,3%+3,3%</b>
<b>Conversione (%)</b>	69	69	71
<b>Fruttosio (%)</b>	25	23	24
<b>C4/C5 (%)</b>	7	7	7
<b>Acido lattico (%)</b>	4	3	4
<b>Acido acetico (%)</b>	2	1	1
<b>Etanolo (%)</b>	0	1	1
<b>5-HMF (%)</b>	3	3	3
<b>Acido formico (%)</b>	1	1	1
<b>Idrossiacetone (%)</b>	2	2	2

sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. Le conversioni ottenute sono simili a quelle dei catalizzatori monometallici alla stessa temperatura. I prodotti principali

sono fruttosio, C4/C5, acido lattico, 5-HMF e idrossiacetone, gli stessi ottenuti con i catalizzatori monometallici.

**Tabella 11** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzato da catalizzatori bimetallici e trimetallici supportati su  $MgAl_2O_4$ . Le prove sono state condotte a  $150^\circ C$  per 3 ore.

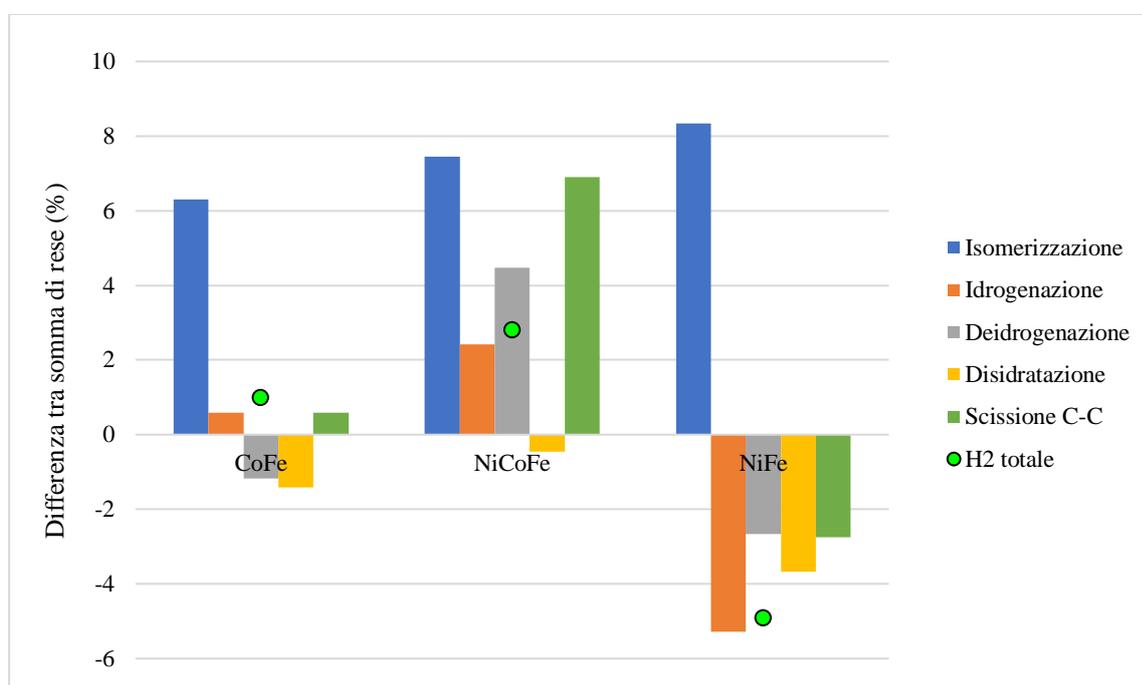
	NiFe 5%+5%	CoFe 5%+5%	NiCoFe 3,3%+3,3%+3,3%
Conversione (%)	69	69	71
Fruttosio (%)	25	23	24
C4/C5 (%)	7	7	7
Acido lattico (%)	4	3	4
Acido acetico (%)	2	1	1
Etanolo (%)	0	1	1
5-HMF (%)	3	3	3
Acido formico (%)	1	1	1
Idrossiacetone (%)	2	2	2



**Figura 30** Analisi della reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da catalizzatori bimetallici e trimetallici supportati su  $MgAl_2O_4$ . Le prove sono state condotte a  $150^\circ C$  per 3 ore.

La Figura 30 mostra i risultati delle prove catalitiche a  $150^\circ C$  per 3 ore dei catalizzatori bimetallici e trimetallici, mentre la Figura 31 mostra le reattività attribuibili solo ai metalli, con sottrazione della reattività del supporto. Il catalizzatore con migliore attività per APR

è il catalizzatore trimetallico NiCoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Questo catalizzatore produce la maggiore quantità di H<sub>2</sub> totale ed è il più attivo nella catalisi di idrogenazione, deidrogenazione e scissione C-C. CoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ha una bassa attività di scissione C-C e una bassa produzione di idrogeno. NiFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non mostra un'attività significativa nella catalisi di APR a 150°C per 3 ore. Tenendo conto delle differenze tra le quantità di ciascun metallo con i catalizzatori monometallici (viene divisa per due o per tre), l'attività di NiCoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> appare come la somma delle attività dei singoli metalli per ciascun percorso di reazione. NiFe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, invece, è poco attivo nelle reazioni di deidrogenazione e scissione C-C, mentre i metalli singoli, e specialmente Ni, sono attivi in APR a 150°C. Da questo si può dedurre che le attività dei due metalli si riducono notevolmente, probabilmente a causa della formazione di leghe o di forti interazioni Fe-Ni, con il Ni che sembra predominare in termini di reattività; questo può supportare anche un'ipotesi che vede la formazione di una fase meno attiva di Fe che ricopre la fase più attiva di Ni. Nonostante la presenza di un effetto catalitico negativo dell'interazione tra Ni e Fe, i risultati ottenuti dagli altri catalizzatori sono positivi, in particolare quelli dei sistemi trimetallici anche rispetto ai metalli singoli.



**Figura 31** Analisi della reattività dei metalli attivi in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da catalizzatori bimetallici e trimetallici supportati su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le prove sono state condotte a 150°C per 3 ore.

#### 4.7 Studio di catalizzatori bulk

La sintesi di catalizzatori con metalli attivi supportati su  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  o altri ossidi metallici è una procedura che richiede numerosi passaggi e un tempo relativamente lungo; inoltre i catalizzatori supportati sono più suscettibili alla disattivazione per deposizione di umine e sinterizzazione rispetto ai catalizzatori bulk. Nell'ottica dell'applicazione industriale numerosi studi di letteratura sull'APR utilizzano catalizzatori commerciali (come  $\text{Pt/C}^{48}$  e  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3^{49}$ ).

Per valutare un metodo più economico di ottenere catalizzatori contenenti gli stessi metalli attivi dei catalizzatori supportati bimetallici e trimetallici, e verificare il mantenimento della reattività in forma bulk, si è scelto di sintetizzare ossidi misti di Ni, Co e Fe con struttura idrotermale stabile a spinello. Con il procedimento riportato in Sezione 3.3 secondo il metodo di coprecipitazione a pH controllato sono stati ottenuti  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ , che sono stati in seguito ridotti con  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  in maniera analoga ai catalizzatori supportati per ottenere superficialmente i metalli nella loro fase attiva. Questo tipo di sintesi permette di evitare completamente il passaggio di impregnazione. Inoltre, il catalizzatore ottenuto è costituito da un'unica fase omogenea come composizione e quindi è strutturalmente e termicamente più stabile di un catalizzatore supportato che potrebbe essere soggetto a fenomeni di sinterizzazione delle particelle di metallo attivo e di leaching. Infine, dopo la riduzione, la quantità di metallo presente come fase attiva (stato di ossidazione zero) nel catalizzatore bulk è superiore, a parte fenomeni di riduzione dell'area superficiale in seguito alla variazione della struttura chimica.

##### 4.7.1 Caratterizzazione via fisisorbimento, XRD, e TPR

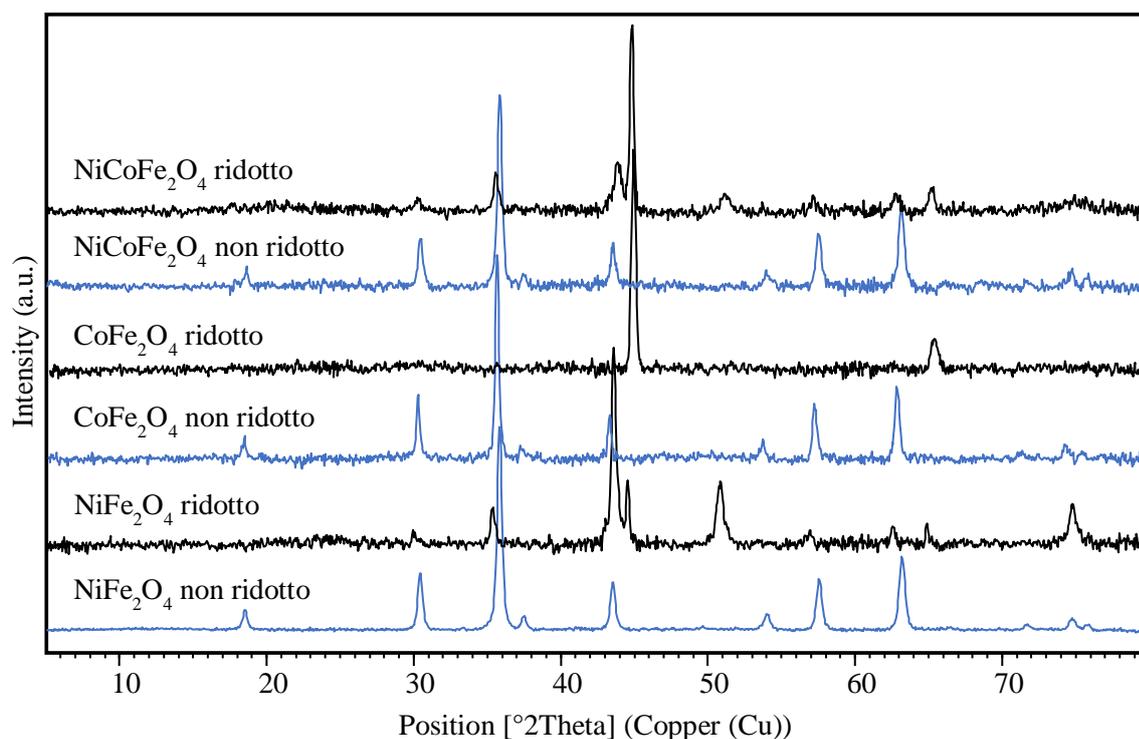
I catalizzatori bulk non ridotti sono stati analizzati mediante fisisorbimento di gas inerte ( $\text{N}_2$ ). I risultati sono riportati in Tabella 12 *Risultati delle analisi di fisisorbimento su  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  prima della riduzione.*. Area superficiale, volume dei pori e diametro dei pori sono minori rispetto a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e agli ossidi misti di Mg e Al analizzati come potenziali supporti catalitici, a causa della diversa struttura cristallina e alle dimensioni minori dei catalizzatori metallici degli elementi del gruppo VIII.

**Tabella 12** Risultati delle analisi di fisisorbimento su  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  prima della riduzione.

	Area superficiale ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume dei pori ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	Diametro dei pori (nm)
--	--	--	---------------------------

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	28	0,12	18
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	17	0,09	19
$\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$	28	0,13	14

La Figura 32 mostra le analisi XRD effettuate sui catalizzatori bulk prima e dopo la riduzione. Gli spettri dei composti non ridotti sono simili tra loro poiché hanno tutti una struttura cristallina comune, quella a spinello degli ossidi misti di cationi bivalenti e trivalenti. La posizione esatta dei riflessi XRD per ciascun composto è stata confrontata con gli spettri degli ossidi presenti nel database ICSD, tranne per  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  che non è presente nel database.  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  presenta comunque riflessi nelle stesse posizioni degli altri ossidi e ha quindi la stessa struttura cristallina. Gli spettri di  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  corrispondono a quelli presenti nel database.



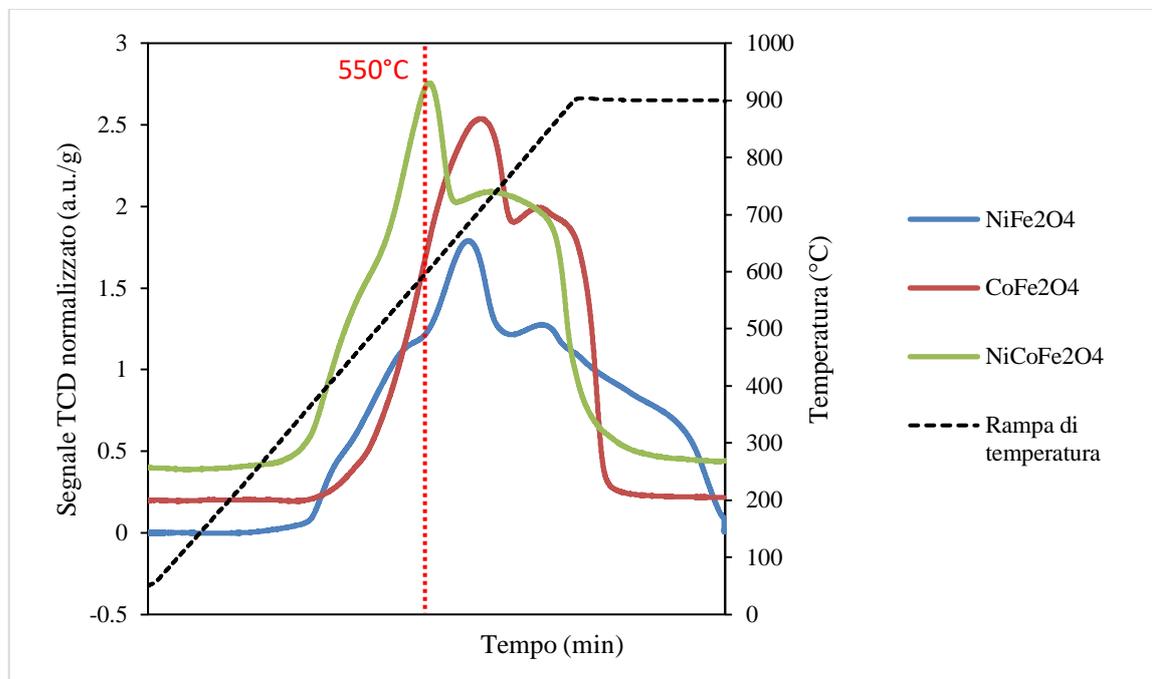
**Figura 32** Spettri XRD di  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  prima e dopo la riduzione con  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  (blu= spettri dei catalizzatori non ridotti; nero = spettri dei catalizzatori ridotti).

Lo spettro XRD di  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ridotto presenta ancora dei deboli riflessi corrispondenti all'ossido misto, il che significa che la riduzione non è stata completa su tutta la superficie. I riflessi più intensi corrispondono invece a due leghe bimetalliche diverse, una con la stessa proporzione tra atomi di Fe e Ni dell'ossido misto  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e l'altra con un eccesso di atomi di Fe.

Lo spettro XRD di  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ridotto presenta solo i riflessi corrispondenti ad una lega dei due elementi. Questo significa che l'ossido misto è stato completamente ridotto e si è ottenuta la formazione di una lega bimetallica con un rapporto atomico molto simile al precursore.

Anche lo spettro XRD di  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  ridotto presenta ancora dei deboli riflessi corrispondenti all'ossido misto, perché la riduzione della superficie non è stata completa. Il picco più intenso è nella stessa posizione di quello nello spettro di  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ridotto; da questo si può dedurre che si è formata una lega dalla stessa struttura ma non si può determinare se contiene tutti e tre i metalli o solo Co e Fe.

In Figura 33 sono riportati i risultati delle analisi TPR dei catalizzatori bulk. I picchi più intensi si trovano a temperature di circa  $600^\circ\text{C}$  e superiori, anche se sono presenti spalle a temperature minori ( $400^\circ\text{C}$ ). I segnali allargati a temperature maggiori sono attribuibili al desorbimento di acqua. Il catalizzatore che si riduce a temperatura minore è  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ , seguito da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  che sono ridotti a temperature simili. Poiché questi due catalizzatori contengono metalli diversi ma non mostrano differenze nella riduzione è probabile che la differenza di  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  sia dovuta dalla diversa quantità di ciascun metallo presente sulla superficie e non da differenze tra i metalli stessi.



**Figura 33** Analisi TPR di  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  con rilevatore TCD.

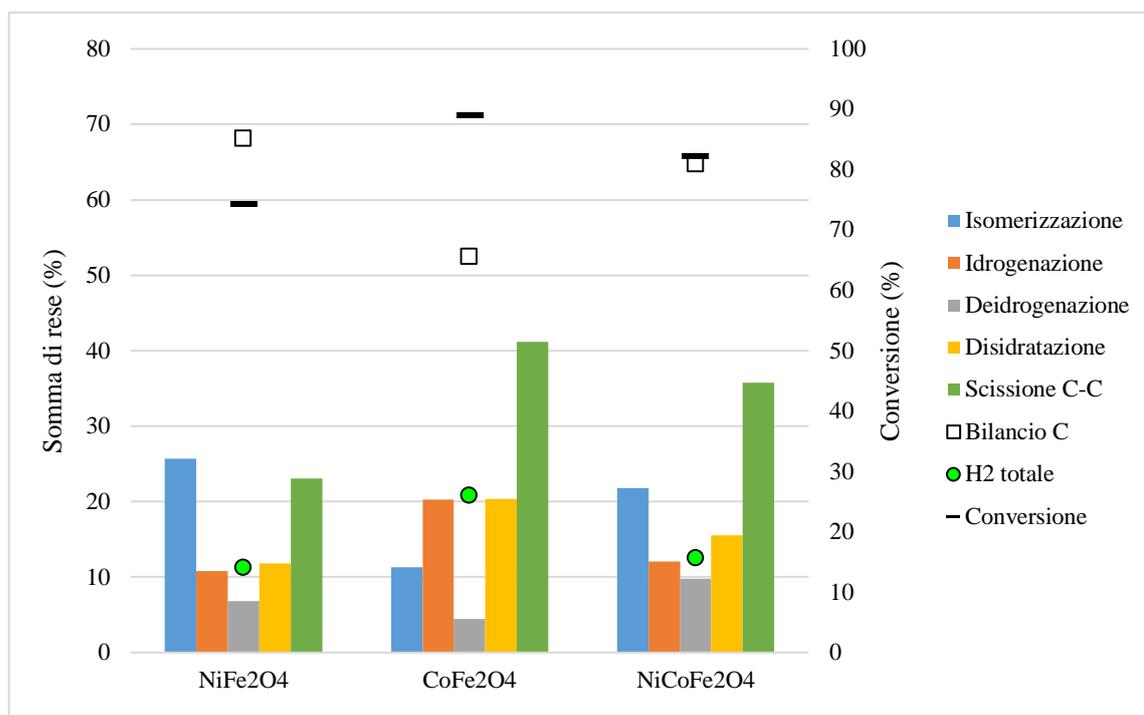
Il confronto con le analisi TPR riportate in precedenza dei singoli metalli (Figura 22) mostra che il picco a 600°C può essere attribuito al completamento della riduzione di Fe, che essendo il catione trivalente nella struttura a spinello degli ossidi sintetizzati è anche quello presente in quantità maggiore. Co e Ni invece sono ridotti a temperature minori.

#### 4.7.2 Analisi della reattività dei catalizzatori bulk a 150°C

Analogamente ai catalizzatori bimetallici e trimetallici, le prove di reattività dei catalizzatori bulk sono state effettuate a 150°C per 3 ore con concentrazione di glucosio pari a 3% in peso. In Tabella 13 sono riportati i risultati delle analisi dei prodotti di reazione. I prodotti principali sono fruttosio, C4/C5, acido lattico e idrossiacetone, cioè gli stessi composti ottenuti con i catalizzatori bimetallici e trimetallici supportati tranne 5-HMF che è ottenuto con rese minori.

**Tabella 13** Conversione di glucosio e rese dei prodotti individuati in APR (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi tipi di ossidi metallici bulk. Le prove sono state condotte a 150°C per 3 ore.

	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiCoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Conversione (%)</b>	79	89	82
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	0	1	0
<b>Fruttosio (%)</b>	26	11	22
<b>C4/C5 (%)</b>	8	10	9
<b>Acido lattico (%)</b>	5	8	6
<b>Acido acetico (%)</b>	2	2	2
<b>Acido propionico (%)</b>	0	1	1
<b>Etanolo (%)</b>	0	1	0
<b>5-HMF (%)</b>	0	1	1
<b>Acido formico (%)</b>	1	0	1
<b>Idrossiacetone (%)</b>	4	7	5



**Figura 34** Analisi della reattività in APR di glucosio (concentrazione 3% in peso) catalizzato da diversi tipi di ossidi metallici bulk ridotti a 500°C. Le prove sono state condotte a 150°C per 3 ore.

La Figura 34 mostra la reattività dei catalizzatori bulk ridotti con H<sub>2</sub> a 500°C. La conversione media di glucosio con catalizzatori bulk è maggiore rispetto a quella ottenuta con catalizzatori supportati con gli stessi metalli attivi: infatti per i catalizzatori bulk è compresa in un intervallo tra 79% e 89%, mentre per i catalizzatori supportati è tra 69% e 71%. Il bilancio al carbonio è compreso tra 53% e 68%. Il catalizzatore che produce la quantità maggiore di H<sub>2</sub> totale è CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> è anche il catalizzatore più attivo nell'idrogenazione e nella scissione C-C, ma è poco attivo nella deidrogenazione. Sia NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> che NiCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalizzano meglio la deidrogenazione di CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il che conferma che, come osservato nello studio di catalizzatori monometallici, Ni favorisce di più la deidrogenazione rispetto a Co. Co ha un buon effetto catalitico sulla scissione C-C, infatti la presenza di Co in NiCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aumenta la resa di scissione C-C rispetto a NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dove Co non è presente.

Anche se CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> è il catalizzatore migliore come produzione di H<sub>2</sub> totale, l'aumento di deidrogenazione in NiCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prodotto da Ni permette di ipotizzare che uno studio con catalizzatori con una diversa proporzione tra i tre metalli potrebbe produrre un catalizzatore bulk trimetallico avente buone rese catalitiche su tutti i percorsi di reazione di APR.

#### 4.8 Confronto tra catalizzatori supportati e catalizzatori bulk

I catalizzatori supportati e quelli bulk mostrano una reattività tale da avere un bilancio al carbonio con valori simili (compreso tra 60 e 70% tranne per  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con un valore inferiore, circa 50%).  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  catalizzano la reazione di scissione C-C meglio dei corrispondenti catalizzatori supportati. Il catalizzatore bulk dalle prestazioni più interessanti è  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , che presenta le maggiori differenze con il corrispondente catalizzatore bimetallico supportato; infatti le rese di scissione C-C, idrogenazione e  $\text{H}_2$  totale ottenute con esso sono doppie.

I vantaggi dei catalizzatori bulk non sono omogenei per tutte le combinazioni di metalli provate, ma dipendono dalle proprietà intrinseche dei metalli stessi. Non si osservano sempre miglioramenti significativi, ma d'altro canto non si osservano peggioramenti che possano suggerire che la diversa struttura bulk sia uno svantaggio per APR. I catalizzatori bulk sono più veloci, semplici ed economici da preparare, e possono mostrare attività migliori per APR come nel caso di  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Le possibili combinazioni compositive e i trattamenti termici e di attivazione sono tuttavia ancora da ottimizzare.

## 5 CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi svolto ha permesso di analizzare diversi aspetti dell'APR di glucosio, sia in relazione ai meccanismi di reazione che all'effetto del catalizzatore su di essi. L'APR è un processo che produce diversi tipi di composti da glucosio, sia liquidi che gassosi, in relazione ai catalizzatori utilizzati e ai parametri di reazione. Tramite analisi dei prodotti è stato possibile identificare i principali composti ottenuti dalla reazione. Per alcuni composti che presentano difficoltà di quantificazione con il metodo di analisi utilizzato per la miscela di reazione liquida (zuccheri C4/C5) si è riusciti comunque a comprendere le categorie di composti ai quali appartengono e a quantificarli considerandoli un unico gruppo di prodotti dalle caratteristiche chimiche simili.

Le prove di reattività di glucosio senza catalizzatore hanno confermato che nell'ambiente di reazione esso è soggetto a decomposizione termica come riportato in letteratura, formando composti pesanti chiamati umine. Per cercare di ottimizzare la reazione e minimizzare la decomposizione è stata studiata l'influenza dei parametri di reazione sull'APR, utilizzando Pt/TiO<sub>2</sub> sintetizzata in microemulsione come catalizzatore in quanto era risultato un buon catalizzatore per studi di APR sul glicerolo. I parametri di reazione presi in considerazione sono: temperatura, tempo di reazione, concentrazione di glucosio e pressione di gas. I risultati hanno mostrato che il tempo di 3 ore è adeguato per le prove catalitiche in quanto seppure questo parametro influenzi la decomposizione l'effetto principale è dovuto alla temperatura: a valori troppo elevati la conversione è completa a causa della decomposizione ed è difficile studiare la reattività. Si è individuata una concentrazione ottimale dell'1%, anche se nelle prove successive è stata mantenuta la concentrazione di 3% come confronto; inoltre lo studio della pressione di gas non mostra effetti significativi sull'APR.

Sono stati effettuati studi sulla reattività di intermedi al fine di mostrare che alcuni prodotti di reazione possono reagire ulteriormente nelle condizioni di reazione, in particolare i monosaccaridi e i composti furanici come 5-HMF. I polioli come sorbitolo, invece, sono poco reattivi. Questo permette di dedurre che l'APR non è un processo diretto e lineare da glucosio ma può coinvolgere percorsi di reazione paralleli su più composti intermedi.

Per analizzare l'influenza delle proprietà acide e basiche del supporto catalitico sono stati sintetizzati, caratterizzati e provati in reazione altri supporti, costituiti da ossidi misti di

Mg e Al. Da questo screening è emerso che l'acidità favorisce le reazioni di disidratazioni del glucosio a 5-HMF, mentre la basicità favorisce la scissione di legami C-C.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ha mostrato buone proprietà catalitiche intermedie in tutti i percorsi di reazione limitando la formazione di umine; per questo è stato scelto come supporto per la sintesi di catalizzatori supportati con diversi tipi di metalli, per confrontarne l'attività.

L'obiettivo dello screening dei metalli è stato la ricerca di metalli del VIII gruppo più economici rispetto a Pt che abbiano una buona attività per APR. Per studiare meglio le reattività a conversioni non complete in queste prove sono state utilizzate temperature minori ( $175^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ ). I risultati hanno mostrato che Fe, Co e Ni hanno buone attività per APR, mentre Ru e Cu sono stati scartati dagli studi successivi. Lo studio di questi metalli su catalizzatori supportato è proseguito con la sintesi di catalizzatori bimetallici e trimetallici impregnati su supporto per verificarne la possibilità di combinarne le reattività. Il risultato osservato è che i metalli mantengono la loro attività catalitica mostrata sui catalizzatori monometallici, confermandone la possibilità di agire sulla reazione anche in funzione della fase attiva utilizzata.

Fe, Co e Ni sono stati utilizzati per sintetizzare un'ulteriore tipologia di catalizzatori, cioè ossidi misti con struttura a spinello utilizzati in forma bulk. Questi catalizzatori sono i più semplici, veloci ed economici da preparare. Rispetto ai catalizzatori supportati non si osserva una differenza di significativa ed anche in questo caso la presenza di metalli diversi porta a reattività specifiche. Nel caso di  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , l'attività in APR è migliore rispetto al corrispondente catalizzatore supportato, mentre per gli altri le attività sono simili.

In conclusione, è possibile modificare le prestazioni della reazione di APR, soprattutto per quanto riguarda i prodotti in fase liquida, agendo sulle caratteristiche del catalizzatore, usando opportuni parametri di reazione. Inoltre è possibile riflettere questa attività con catalizzatori bulk scegliendo opportunamente i metalli del gruppo VIII più attivi e le loro proporzioni, con i vantaggi di economicità e facilità di preparazione.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- (1) West, R. M.; Kunkes, E. L.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates to Fuels and Chemicals by Formation and Upgrading of Mono-Functional Hydrocarbon Intermediates. *Catal. Today* **2009**, *147* (2), 115–125.
- (2) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Converting Carbohydrates to Bulk Chemicals and Fine Chemicals over Heterogeneous Catalysts. *Green Chem.* **2011**, *13* (3), 520.
- (3) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (38), 7164–7183.
- (4) Rinaldi, R.; Schüth, F. Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (6), 610.
- (5) Huber, G. W.; Dumesic, J. A. An Overview of Aqueous-Phase Catalytic Processes for Production of Hydrogen and Alkanes in a Biorefinery. *Catal. Today* **2006**, *111* (1–2), 119–132.
- (6) Yan, Y.; Jiang, G. Recent Advances in Catalytic Conversion of Cellulose Into Variable Chemicals and Bio-Fuels. *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2014**, *8* (6), 553–569.
- (7) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Bimetallic Catalysts for Upgrading of Biomass to Fuels and Chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (24), 8075.
- (8) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56* (1–2), 171–186.
- (9) Jin, F.; Zhou, Z.; Enomoto, H.; Moriya, T.; Higashijima, H. Conversion Mechanism of Cellulosic Biomass to Lactic Acid in Subcritical Water and Acid–base Catalytic Effect of Subcritical Water. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (2), 126–127.
- (10) Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (24), 3982–3985.
- (11) Alcalá, R.; Mavrikakis, M.; Dumesic, J. A. DFT Studies for Cleavage of C-C and C-O Bonds in Surface Species Derived from Ethanol on Pt(111). *J. Catal.* **2003**, *218* (1), 178–190.
- (12) Davda, R. R.; Alcalá, R.; Shabaker, J.; Huber, G.; Cortright, R. D.; Mavrikakis, M.; Dumesic, J. A. 11 DFT and Experimental Studies of C-C and C-O Bond Cleavage in Ethanol and Ethylene Glycol on Pt Catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Masakazu Anpo, M. O. and H. Y., Ed.; Science and Technology in

Catalysis 2002 Proceedings of the Fourth Tokyo conference on Advance Catalytic Science and Technology; Elsevier, 2003; Vol. 145, pp 79–84.

- (13) Eggleston, G.; Vercellotti, J. R. Degradation of Sucrose, Glucose and Fructose in Concentrated Aqueous Solutions Under Constant pH Conditions at Elevated Temperature. *J. Carbohydr. Chem.* **2000**, *19* (9), 1305–1318.
- (14) Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K. Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (5), 1552–1558.
- (15) Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (8), 2888–2895.
- (16) Shabaker, J. W.; Davda, R. R.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Methanol and Ethylene Glycol over Alumina-Supported Platinum Catalysts. *J. Catal.* **2003**, *215* (2), 344–352.
- (17) Rostrup-Nielsen, J. R. Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (3), 283–288.
- (18) Sinfelt, J. H.; Yates, D. J. C. Catalytic Hydrogenolysis of Ethane over the Noble Metals of Group VIII. *J. Catal.* **1967**, *8* (1), 82–90.
- (19) Lindström, B.; Pettersson, L. J. Hydrogen Generation by Steam Reforming of Methanol over Copper-Based Catalysts for Fuel Cell Applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **2001**, *26* (9), 923–933.
- (20) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol on Silica-Supported Metal Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *43* (1), 13–26.
- (21) Grenoble, D. C.; Estadt, M. M.; Ollis, D. F. The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction: 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts. *J. Catal.* **1981**, *67* (1), 90–102.
- (22) Vannice, M. A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO Mixtures over the Group VIII Metals: V. The Catalytic Behavior of Silica-Supported Metals. *J. Catal.* **1977**, *50* (2), 228–236.
- (23) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water. *Nature* **2002**, *418* (6901), 964–967.
- (24) Kaya, B.; Irmak, S.; Hasanoğlu, A.; Erbatur, O. Developing Pt Based Bimetallic and Trimetallic Carbon Supported Catalysts for Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Compounds. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (10), 3849–3858.
- (25) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A. Raney Ni-Sn Catalyst for H<sub>2</sub> Production from Biomass-Derived Hydrocarbons. *Science* **2003**, *300* (5628), 2075–2077.

- (26) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Sn-Modified Ni Catalysts. *J. Catal.* **2004**, *222* (1), 180–191.
- (27) Luo, N.; Ouyang, K.; Cao, F.; Xiao, T. Hydrogen Generation from Liquid Reforming of Glycerin over Ni–Co Bimetallic Catalyst. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34* (4), 489–495.
- (28) Foo, S. Y.; Cheng, C. K.; Nguyen, T.-H.; Adesina, A. A. Kinetic Study of Methane CO<sub>2</sub> Reforming on Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ce–Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Catal. Today* **2011**, *164* (1), 221–226.
- (29) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catal. Lett.* **2003**, *88* (1–2), 1–8.
- (30) Liu, C.; Zhang, C.; Liu, K.; Wang, Y.; Fan, G.; Sun, S.; Xu, J.; Zhu, Y.; Li, Y. Aqueous-Phase Hydrogenolysis of Glucose to Value-Added Chemicals and Biofuels: A Comparative Study of Active Metals. *Biomass Bioenergy* **2015**, *72*, 189–199.
- (31) Bacile, R. Tesi Di Laurea Triennale. A.A. 2014-2015 Sessione II.
- (32) Roselli, A. Tesi Di Laurea Triennale. A.A. 2014-2015 Sessione III.
- (33) Andersson, M.; Österlund, L.; Ljungström, S.; Palmqvist, A. Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (41), 10674–10679.
- (34) Basile, F.; Benito, P.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Precursors of Active Catalysts for Hydrogen Production. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (1–2), 250–259.
- (35) *Synthesis of Solid Catalysts*; de Jong, K. P., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2009.
- (36) van Zandvoort, I.; Wang, Y.; Rasrendra, C. B.; van Eck, E. R. H.; Bruijninx, P. C. A.; Heeres, H. J.; Weckhuysen, B. M. Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Conditions. *ChemSusChem* **2013**, *6* (9), 1745–1758.
- (37) Weingarten, R.; Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Huber, G. W. Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites. *J. Catal.* **2011**, *279* (1), 174–182.
- (38) Salak Asghari, F.; Yoshida, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D-Fructose in Subcritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (7), 2163–2173.
- (39) Choudhary, V.; Mushrif, S. H.; Ho, C.; Anderko, A.; Nikolakis, V.; Marinkovic, N. S.; Frenkel, A. I.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Insights into the Interplay of Lewis

- and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (10), 3997–4006.
- (40) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. Green Chemicals - A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84* (5), 339–349.
- (41) Zhang, Q.; Wang, T.; Li, B.; Jiang, T.; Ma, L.; Zhang, X.; Liu, Q. Aqueous Phase Reforming of Sorbitol to Bio-Gasoline over Ni/HZSM-5 Catalysts. *Appl. Energy* **2012**, *97*, 509–513.
- (42) Kirilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Salmi, T.; Mikkola, J.-P.; Murzin, D. Y. Aqueous Phase Reforming of Xylitol and Sorbitol: Comparison and Influence of Substrate Structure. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *435–436*, 172–180.
- (43) Bolognini, M.; Cavani, F.; Scagliarini, D.; Flego, C.; Perego, C.; Saba, M. Heterogeneous Basic Catalysts as Alternatives to Homogeneous Catalysts: Reactivity of Mg/Al Mixed Oxides in the Alkylation of m-Cresol with Methanol. *Catal. Today* **2002**, *75* (1), 103–111.
- (44) Copeland, J. R.; Santillan, I. A.; Schimming, S. M.; Ewbank, J. L.; Sievers, C. Surface Interactions of Glycerol with Acidic and Basic Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (41), 21413–21425.
- (45) Chemical Isomerization of Glucose to Fructose Production. *Asian J. Chem.* **2014**, *26* (15).
- (46) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Evans, S. T.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol over Supported Pt and Pd Bimetallic Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *62* (3–4), 226–235.
- (47) Koklin, A. E.; Klimenko, T. A.; Kondratyuk, A. V.; Lunin, V. V.; Bogdan, V. I. Transformation of Aqueous Solutions of Glucose over the Pt/C Catalyst. *Kinet. Catal.* **2015**, *56* (1), 84–88.
- (48) Meryemoglu, B.; Hesenov, A.; Irmak, S.; Atanur, O. M.; Erbatur, O. Aqueous-Phase Reforming of Biomass Using Various Types of Supported Precious Metal and Raney-Nickel Catalysts for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (22), 12580–12587.
- (49) Kirilin, A.; Wärnå, J.; Tokarev, A.; Murzin, D. Y. Kinetic Modeling of Sorbitol Aqueous-Phase Reforming over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (12), 4580–4588.