

**Alma Mater Studiorum - Università degli studi di Bologna**

---

**FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE**  
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale**  
**Chimica Industriale**  
Classe Lm-71 - Scienze E Tecnologie Della Chimica Industriale

# **Un nuovo processo per la sintesi di acroleina e acido acrilico da glicerolo**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE  
IN  
SVILUPPO E GESTIONE DEI PROCESSI CHIMICI INDUSTRIALI

Presentata da:

**GIUSEPPE LIOSI**

Relatore:

**Prof. FABRIZIO CAVANI**

Correlatore:

**Dr. CRISTIAN TREVISANUT**

II Sessione

**ANNO ACCADEMICO 2010 - 2011**

---



## KEYWORDS

Glycerol

Biodiesel

Acrolein

Acrylic Acid

W/V-TiO<sub>2</sub>

Zr/Nb/V/O



# INDICE

## Sommario

KEYWORDS .....	III
INDICE .....	V
INTRODUZIONE .....	1
IL BIODIESEL LA PRODUZIONE ED I COPRODOTTI .....	3
PRODOTTI .....	11
1.1 Reagenti, Intermedi e Prodotti .....	13
1.1.1 Glicerolo [7] [8] .....	13
1.1.2 Acroleina [7] [8].....	15
1.1.3 Acido acrilico [7] [8].....	18
1.2 Tecniche di caratterizzazione .....	24
1.2.1 XRD .....	24
1.2.2 FT-IR in riflettanza attenuata (ATR).....	26
1.2.3 Spettrometria Raman.....	28
1.2.4 TPD.....	31
1.2.5 BET per la determinazione dell' area superficiale.....	33
1.2.6 UV-Vis riflettanza diffusa [11] .....	36
PARTE SPERIMENTALE .....	39
2.1 Catalizzatori.....	41
2.2 Sintesi catalizzatori.....	43
2.2.1 WO <sub>3</sub> ortorombico .....	43
2.2.2 TiO <sub>2</sub> test come supporto.....	44
2.2.3 WO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> [16] .....	44
2.2.4 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	46
2.2.5 Zr <sub>7</sub> Nb <sub>2</sub> V <sub>0.7</sub> O <sub>19</sub> aria [13] .....	47
2.2.6 Zr <sub>7</sub> Nb <sub>2</sub> V <sub>0.7</sub> O <sub>19</sub> aria-azoto .....	48
2.2.7 Caratterizzazioni eseguite .....	49
2.3 L' impianto.....	56
2.4 PROVE DI REATTIVITA' .....	61
2.4.1 Reattività TiO <sub>2</sub> .....	62
2.4.2 WO <sub>3</sub> bulk, struttura ortorombica .....	63

2.4.3	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 2%.....	65
2.4.4	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 8%.....	66
2.4.5	Reattività catalizzatori WV 8% su TiO <sub>2</sub> .....	68
2.4.6	Confronto tra catalizzatori WV con diverso rapporto atomico.....	72
2.4.7	Disattivazione con e senza ossigeno del catalizzatore.....	81
2.4.8	Meccanismo di reazione del WV .....	84
2.4.9	Reazione ad alta velocità lineare.....	86
2.4.10	Zr/Nb/V/O a.....	88
2.4.11	Zr/Nb/V/O calcinato in aria-azoto .....	89
CONCLUSIONI .....		91
BIBLIOGRAFIA .....		95

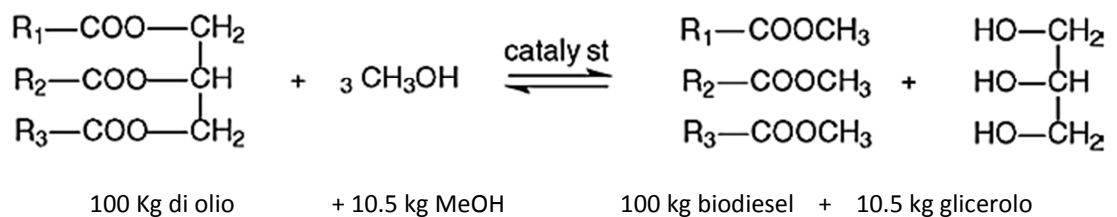
# INTRODUZIONE



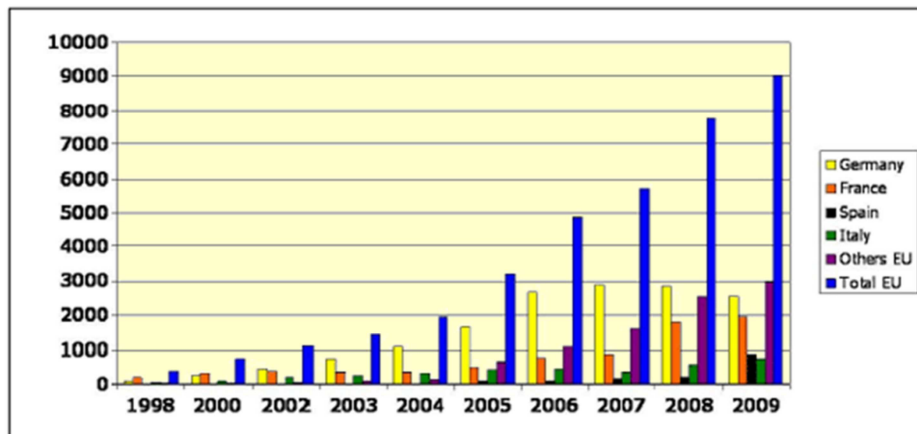


## IL BIODIESEL LA PRODUZIONE ED I COPRODOTTI

Con il fine ultimo di svincolarsi dal petrolio, si stanno investendo importanti quantità di denaro per la ricerca di nuovi carburanti, seguendo concetti e linee di sviluppo chiave quali l'accettabilità dei costi per la società e la sostenibilità della produzione. In questo contesto nasce lo sviluppo del biodiesel, ovvero il carburante ottenuto dalla transesterificazione con metanolo dei grassi di origine vegetale.



Attualmente la produzione dei biodiesel risulta essere un mercato di forte crescita, negli ultimi anni si è assistito ad un aumento di produzione pari al 60-70 %.

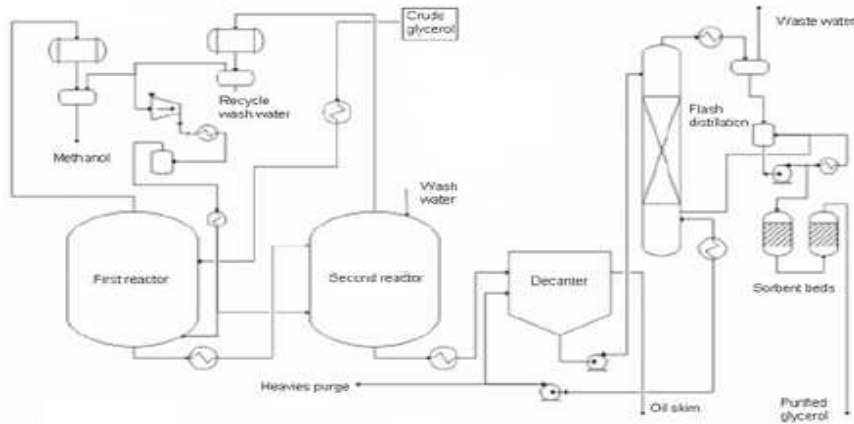


**Figura 1 – Trend europeo di produzione Biodiesel 1998-2009. Fonte: EBB 2010**

Di fatto, la produzione di questo bio-carburante ha come svantaggio la coproduzione di quantità rilevanti di glicerolo che, attualmente, si traducono in costi di smaltimento che vanno ad incrementare notevolmente il costo del prodotto finito. La glicerina grezza prodotta per essere utilizzata in altre applicazioni deve essere in seguito lavorata eliminando le impurezze attraverso vari procedimenti di purificazione come estrazione, scambio ionico, precipitazione, dialisi, adsorbimento, distillazione frazionata e cristallizzazione. In un processo convenzionale di purificazione, si ha un primo pretrattamento per la rimozione di pigmenti e odori, successivamente uno stadio di concentrazione rivolto alla rimozione di sostanze ioniche utilizzando una cromatografia ad esclusione ionica, dopodiché avviene uno scambio ionico per rimuovere sali inorganici, grassi e saponi, un sistema di multi evaporatori flash sotto-vuoto (condotto a 10-15 kPa) verte poi ottenere una concentrazione finale di glicerolo pari a 90-95%.

Una alternativa ai flash può essere quella di utilizzare una distillazione a film sottile (condotta a 0.5-1 kPa), questo garantisce una purezza del glicerolo pari all' 99.5%. [1]

Un recente impianto di purificazione garantisce purezze maggiori del 99.5%

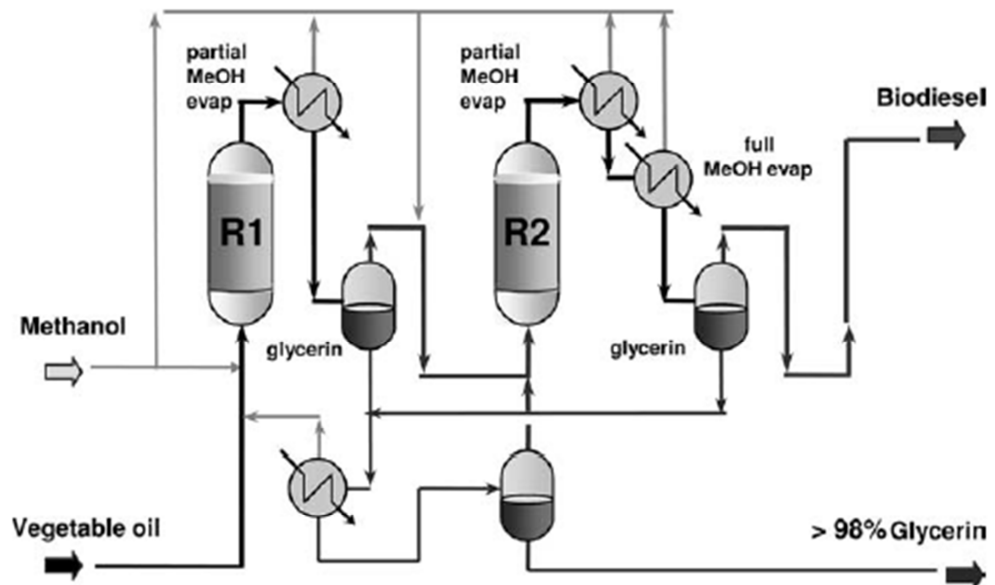


**Figura 2 – Impianto di purificazione del glicerolo**

Un processo alternativo che “elimina” il problema della separazione e purificazione del sottoprodotto è quello di utilizzare una catalisi di tipo eterogenea. [2]

Questo crea dal punto di vista economico notevoli vantaggi, in quanto permette di evitare perdite di catalizzatore legate agli stadi di separazione.

Questo processo è stato sviluppato da IFT e commercializzato da Axens, in funzione dal 2006, a Sète – Francia.

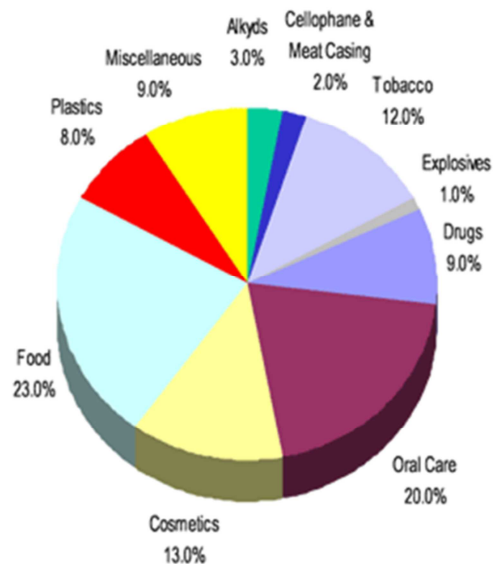


*Figura 3 – Flow sheet di impianto di produzione biodiesel sviluppato da IFT*

In questo processo continuo la reazione di transesterificazione è promossa da un catalizzatore a base di ossidi misti in particolare, zinco-alluminato. [3] L' impianto comprende due reattori a letto fisso, l' alimentazione è costituita da olio vegetale e metanolo in base al rapporto di circa 10:1. L' eccesso di metanolo viene rimosso dopo ogni reattore attraverso un evaporatore parziale.

Esteri metilici e glicerolo vengono separati successivamente attraverso un flash; il glicerolo viene riciclato in reattore ed il metanolo viene rimosso tramite evaporazione. Otteniamo così biodiesel secondo le attuali specifiche europee, e tracce di metanolo e glicerolo che vengono rimosse. Il reattore due recupera eventuale biodiesel presente nel glicerolo separato e purifica ulteriormente gli esteri metili del primo reattore. Successivamente un sistema di evaporatori parziali, sotto vuoto, rimuove eventuale metanolo presente. Un assorbitore rimuove poi il glicerolo solubile.

Come è possibile notare dalla complessità dei passaggi appena elencati, a cui si aggiungono quelli necessari alla separazione della glicerina grezza dal biodiesel e quelli derivanti da un possibile smaltimento del glicerolo, la co-produzione di glicerina rappresenta una fetta consistente dei costi totali di produzione del bio-carburante; fetta talmente importante da essere in grado di far perdere economicità a tutto il processo di produzione del bio-carburante [4] [1]. Poiché il mercato attuale del glicerolo è sostanzialmente basato su prodotti di nicchia, ad elevata redditività (settore della cosmesi, medicinale), tuttavia questi settori sono già saturi e non riescono ad utilizzare tutto il glicerolo coprodotto con il biodiesel, si stima che nel 2020 la produzione di glicerolo diventi sei volte maggiore rispetto la domanda. Una possibile soluzione al problema del surplus produttivo di questa molecola è rappresentato dalla identificazione di nuovi sbocchi, e quindi di nuove applicazioni.



**Figura 4 – Mercato attuale del glicerolo**

Un costo compreso tra 500 e 700 €/ton, da una parte potrebbe contribuire in maniera ragionevole all'economia del processo di produzione del biodiesel, e dall'altra renderebbe il glicerolo una materia prima interessante per la sintesi di chemicals, avente non solo caratteristiche di rinnovabilità, ma anche competitiva rispetto ai tradizionali building block ottenuti dal petrolio. Il punto chiave è quindi rappresentato dalla possibilità di trasformare il glicerolo a composti chimici aventi sbocchi di mercato molto più ampi di quelli attuali, per esempio, a monomeri. Tutto ciò ha contribuito ad accrescere l'interesse delle industrie e della comunità scientifica nei confronti delle possibili trasformazioni del glicerolo, mediante processi catalitici.

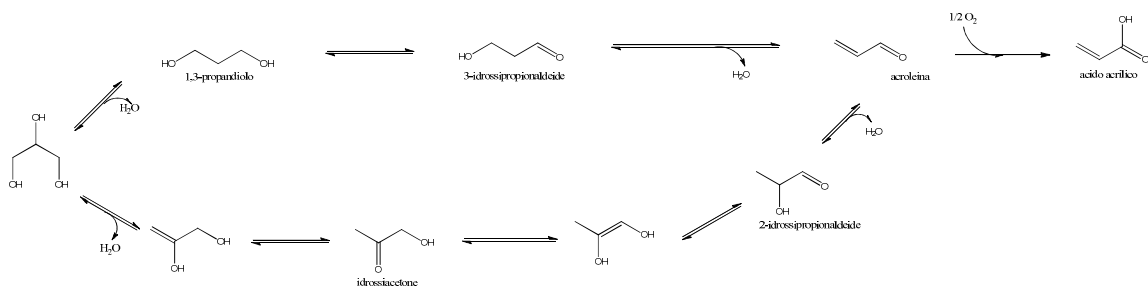
Di conseguenza risulta lampante che la possibilità di valorizzare questo coprodotto, trovandogli nuove applicazioni e trasformandolo in un composto a più alto valore aggiunto, permetterebbe di abbattere drasticamente i costi di produzione totali del biodiesel trasformando le spese per lo smaltimento della glicerina in utili provenienti dalla sua vendita sul mercato. Tali utili si ripercuoterebbero positivamente su tutto il processo di produzione del biodiesel rendendolo economico e, probabilmente, lanciando in modo definitivo la produzione di questo carburante alternativo.

Il mio lavoro di tesi parte quindi dalla necessità di trovare nuove vie di valorizzazione del glicerolo. In particolare mi sono dedicato allo studio di catalizzatori per la disidratazione del glicerolo ad acroleina e per la sua ossidazione ad acido acrilico. Infatti l'acroleina ha, come tale, un mercato abbastanza limitato, ma è l'intermedio per la produzione di acido acrilico, a sua volta monomero per la sintesi di fibre, la cui produzione attuale è pari a circa  $4 \cdot 10^6$  ton/anno. Il processo potrebbe quindi essere condotto in due stadi distinti, il primo finalizzato alla sintesi di acroleina ed il secondo alla sua ossidazione parziale ad acido acrilico. Il processo condotto in due step presenta lo

svantaggio di avere sia un alto costo di impianto, dovuto all'apparecchiatura di separazione dopo il primo reattore in cui separa l'acroleina ottenuta da eventuali sottoprodotti e glicerolo non reagito. Inoltre avere un serbatoio di stoccaggio, tra il primo reattore ed il secondo, contenente acroleina risulta un fattore di rischio per l'impianto a causa della infiammabilità e della tossicità dell'acroleina. In effetti, il secondo stadio è un processo realizzato a livello industriale già da molti anni. Tuttavia, è possibile immaginare altri due approcci, alternativi al processo a due stadi, per la trasformazione di glicerolo ad acido acrilico.

Un primo approccio consiste nella conduzione di entrambi gli stadi all'interno del medesimo reattore, con due strati di catalizzatori posti in sequenza all'interno del reattore di PFR [5] [6]. La differenza rispetto al processo a due stadi consiste nel fatto che in quest'ultimo caso l'acroleina ottenuta nel primo stadio verrebbe separata e purificata dalla miscela effluente, per essere alimentata al secondo reattore, mentre nel caso del reattore unico la miscela effluente dal primo letto catalitico viene direttamente alimentata al secondo letto, immediatamente successivo al primo, senza alcuna separazione. Il vantaggio di questa integrazione consiste nell'utilizzo di una unica apparecchiatura, quindi con minori costi di investimento, ma lo svantaggio è costituito dal fatto che è più difficile ottimizzare separatamente i due stadi, conducendo ciascuno di essi alle condizioni di reazione ottimali.

La reazione può essere riassunta dal seguente schema di reazione:



Un secondo approccio alternativo è invece costituito dalla realizzazione di un sistema catalitico unico, avente caratteristiche di bifunzionalità, in grado cioè sia di catalizzare lo stadio di disidratazione, che quello di ossidazione. Esistono diversi casi di sistemi catalitici “intrinsecamente bifunzionali”, utilizzati a livello industriale; la difficoltà maggiore consiste nella preparazione di catalizzatori che non solo siano in grado di catalizzare i due stadi, ma nel quale i centri attivi per ciascuno dei due stadi non catalizzino reazioni indesiderate nell’altro stadio.

L’approccio da noi utilizzato è stato quello di realizzare un sistema bifunzionale supportato che sia in grado, in primis, di portare il glicerolo ad acroleina e successivamente, in presenza di ossigeno introdotto in testa al reattore, permettere l’ossidazione ad acido acrilico; cercando di correlare le loro proprietà chimico-fisiche alla reattività mostrata.



## PRODOTTI



---

## **1.1 REAGENTI, INTERMEDI E PRODOTTI**

### **1.1.1 Glicerolo [7] [8]**

L'1,2,3 – propantriolo  $C_3H_8O_3$ , comunemente definito glicerolo, si trova in quasi in tutti i grassi e oli di origine naturale ed in molti intermedi del metabolismo degli organismi viventi. Esso fu scoperto nel 1779 da Scheele durante l'esperimento di saponificazione dell'olio d'oliva.

Il primo uso industriale del glicerolo risale nel 1866 quando Nobel produsse la dinamite in cui il corrispettivo nitrato del glicerolo, la nitroglicerina, veniva stabilizzata con l'uso di terre rare.

Successivamente nel 1930 la più importante sintesi industriale del glicerolo a partire da propene viene sviluppata da I. G. Faber in Germania e dalla Shell negli U.S.A.

Al giorno d'oggi il glicerolo viene usato in numerosi campi e trova impiego in numerose applicazioni grazie a due ragioni fondamentali: le sue proprietà chimico fisiche e soprattutto alla sua completa non tossicità. Glicerolo è una molecola molto versatile come sostanza chimica, è completamente solubile in acqua, in alcool ed in molti solventi organici, ma risulta insolubile in idrocarburi. In condizioni completamente anidre il glicerolo presenta una densità di 1.261 g/mL ed una viscosità pari a 1.5 Pa·s.

La sua temperatura di fusione è di 18.2 °C e quella di ebollizione di 290 °C, oltre questa temperatura la molecola tende a degradarsi.

In aggiunta il glicerolo, risulta essere una molecola particolarmente stabile, questo ne facilita l'uso, lo stoccaggio e la lavorazione. Ne consegue un largo impiego nel campo cosmetico, alimentare, prodotti per la cura personale e farmaceutico.

---

La molecola, contenendo tre gruppi idrossilici, è responsabile della sua igroscopicità e solubilità in acqua.

Inoltre è una molecola molto flessibile dato che può formare sia ponti idrogeno intra che inter-molecolari.

I più importanti prodotti di reazione del glicerolo a livello industriale sono:

- Esteri di acidi organici ed inorganici mono, di e tri sostituiti;
- Esteri di tipo alifatico o aromatico;
- Poligliceroli che vengono formati per eliminazione intermolecolare di acqua in presenza di catalizzatori basici;
- Acetali o chetali ciclici (1,2 o 1,3) derivanti rispettivamente da reazioni con aldeidi o chetoni.

Il glicerolo è sicuramente il coprodotto di maggiore impatto economico nella moderna industria oleochimica.

Il glicerolo può essere prodotto utilizzando processi e materie prime differenti :

- per scissione idrolitica sotto pressione dei gliceridi;
- per transesterificazione dei gliceridi;
- per saponificazione dei gliceridi con alcali caustici, come ad esempio nella preparazione dei comuni saponi;
- per fermentazione di zuccheri semplici attraverso la fermentazione alcolica.

---

## 1.1.2 Acroleina [7] [8]

### Introduzione

L'acroleina,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  è la più semplice aldeide insatura e risulta essere un liquido incolore trasparente volatile e tossico.

La produzione commerciale dell'acroleina iniziò nel 1942 con la Degussa quando cominciò a produrla attraverso la condensazione in fase gas dell'acetaldeide e formaldeide. Attualmente però l'attenzione dell'industria si è focalizzata sull'ossidazione parziale del propilene in fase gas con catalizzatori eterogenei.

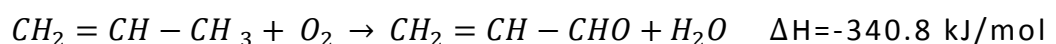
### Proprietà chimico – fisiche

L'acroleina risulta essere parzialmente solubile in acqua infatti a  $20^\circ\text{C}$  la sua solubilità è di 260g /kg ed ha un punto di ebollizione di  $52,69^\circ\text{C}$  a 1 atm. La sua reattività è data dalla coniugazione del gruppo vinilico e quello aldeidico.

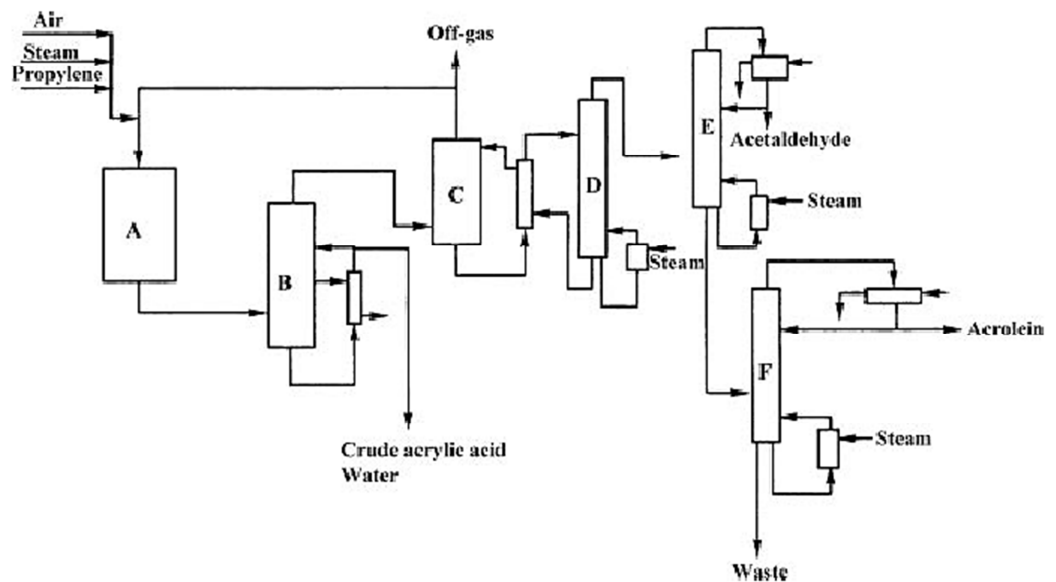
Da non sottovalutare è la possibile polimerizzazione che si può sviluppare spontaneamente anche a temperatura ambiente rendendone difficoltoso lo stoccaggio.

### Produzione

L'odierna produzione mondiale dell'acroleina è focalizzata sull'ossidazione del propilene, che attorno al 1959 sostituisce il processo basato sulla condensazione tra acetaldeide e formaldeide grazie allo sviluppo, da parte della Shell, di un catalizzatore eterogeneo per la fase gas a base di bismuto e molibdeno.



Si susseguirono modifiche e miglioramenti dei catalizzatori che hanno portato alla definizione dell'odierno sistema catalitico che permette una conversione del propilene del 93 – 98% con una selettività compresa del 85-95%; usando temperature di esercizio di impianto di 300 – 400°C a 150 – 250 kPa , con un tempo di vita del catalizzatore che può arrivare fino a 10 anni, al termine del quale si preferisce comunque non rigenerarlo per motivi economici.



*Figura 5 – Impianto di ossidazione ad acroleina da propilene. (A) reattore letto fisso o letto fluido, (B) quench, (C) colonna d'adsorbimento, (D) colonna di strippaggio, (E-F) distillazione frazionata*

Di seguito una tabella riassuntiva con lo sviluppo dei vari catalizzatori:

**Tabella 1 – Catalizzatori industriali per l'ossidazione selettiva da propene ad acroleina [9]**

Catalyst	T [°C]	X(PE) [%]	Y(AC) [%]	Y(ACA) [%]	Company
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> Bi <sub>0,75</sub> Co <sub>8</sub> O <sub>x</sub> + Sb, K	350	87	84.5	1.4	-
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>2</sub> Bi <sub>1,5</sub> Co <sub>4,4</sub> K <sub>0,06</sub> O <sub>x</sub>	320	99	89.6	1.6	LG Chem.
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>2,4</sub> Bi <sub>1,08</sub> Co <sub>9,6</sub> Al <sub>1,48</sub> V <sub>0,056</sub> Ag <sub>0,1764</sub> Pd <sub>0,0019</sub> K <sub>0,064</sub> O <sub>x</sub>	342	97	95.6	-	Sabic
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>2,94</sub> Bi <sub>0,8</sub> Co <sub>7</sub> Si <sub>1,52</sub> K <sub>0,08</sub> O <sub>x</sub>	318	95	87.1	4.1	BASF
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>1,3</sub> Bi <sub>1,3</sub> Co <sub>6</sub> Ni <sub>2,0</sub> Si <sub>2,0</sub> K <sub>0,08</sub> O <sub>x</sub>	310	98.2		92.4*	Nippon Shokubai
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>1,8</sub> Bi <sub>1,7</sub> Ni <sub>2,8</sub> Co <sub>5,2</sub> K <sub>0,1</sub> O <sub>x</sub>	346	97	84.8	7.4	Nippon Kayaku
Mo <sub>12</sub> Fe <sub>0,6</sub> Bi <sub>1,0</sub> Co <sub>3,3</sub> Ni <sub>3,3</sub> B <sub>0,2</sub> K <sub>0,1</sub> Na <sub>0,1</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>x</sub>	315	98,5	90.1	4.2	Mitsubishi

\* sum AC+ACA

Di recente sono stati sviluppati processi per la sintesi di propilene per la successiva ossidazione ad acroleina a partire da:

- metanolo: col processo MTP sviluppato da Lurgi's (methanol-to-propylene) processo su reattore a letto fisso, catalizzato da zeoliti;
- propano: attraverso i processi Oleflex, Catofin, Linde, Snamprogetti ( deidrogenazione a letto fluido),Phillips Petroleum ( steamactive reforming).

## Tossicità e sicurezza

L'acroleina è un prodotto molto tossico ed i vapori formano miscele infiammabili in aria (U.F.L. e L.F.L. di 2.8 e 31.0 % vol) presentando un flash point di -26°C.

L'estrema reattività dell'acroleina è sottolineata dalla sua facilità di polimerizzazione, ragion per cui viene spesso stabilizzata con 0.1 – 0.2 % di idrochinone.

---

Per quanto concerne la tossicità, l'acroleina oltre ad essere tossica (TLV-TWA 0.1 ppm) è anche estremamente irritante.

Nella tabella seguente vengono riportati i valori tossicità:

**Tabella 2 – Dose letale e concentrazione letale dell' acroleina**

LD <sub>50</sub> (topo,orale)	< 11 fino 46 mg/kg
LD <sub>50</sub> (coniglio,cutanea)	562 mg/kg
LD <sub>50</sub> (coniglio,cutanea in soluzione 20% in acqua)	335 mg/kg
LC <sub>50</sub> (topo,inalazione 4 h)	0.02 mg/L

### 1.1.3 Acido acrilico [7] [8]

L'acido 2-propenoico  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ , comunemente definito acido acrilico, ed i suoi esteri  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$  generalmente chiamati acrilati sono di solito liquidi incolore facilmente infiammabili, volatili e mediamente tossici per l'uomo .

La produzione industriale dell'acido acrilico, che verrà illustrata in seguito, avviene principalmente per ossidazione del propene via acroleina che ha sostituito il processo Reppe.

#### **Proprietà chimico-fisiche**

L'acido acrilico è un liquido incolore con punto di fusione di 13,5 °C e punto di ebollizione di 141,0 °C (1 atm) facilmente miscibile in acqua, alcoli, esteri ed in molti altri solventi organici. Presentando due gruppi funzionali, può avere due reattività differenti riconducibili alle tipiche reazioni della famiglia dei composti insaturi e a quelle degli



---

acidi alifatici. Inoltre la posizione in alfa del doppio legame rispetto al gruppo carbonilico (come per l'acroleina) rende la molecola particolarmente reattiva.

La polimerizzazione del acido acrilico può essere catalizzata dal calore, dalla luce o da composti perossidici; da qui la necessità di aggiungere inibitori in fase di stoccaggio che solitamente sono composti derivati dall'idrochinone.

Parallelamente il gruppo carbossilico può subire, come già citato, tutte le reazioni tipiche degli acidi alifatici come ad esempio l'esterificazione.

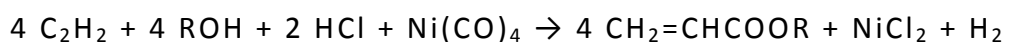
## **Produzione**

Tutti i processi di produzione dell'acido acrilico utilizzati attualmente sfruttano materie prime provenienti dall'industria petrolchimica. Invece, è doveroso sottolineare che un possibile utilizzo del glicerolo come reagente di partenza svincolerebbe la produzione di acido acrilico dai derivati del petrolio.

Il processo attualmente più utilizzato è l'ossidazione del propene ad acido acrilico; esistono però anche altri processi più o meno attuali, che vengono descritti di seguito

### ❖ Processo basato sull'Acetilene

La sintesi stechiometrica del acido acrilico e dei suoi esteri da acetilene viene effettuata a pressione atmosferica, a 40°C, in presenza di acidi e nichel tetracarbonile:



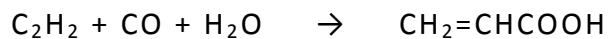
con R = H, alchile o arile

---

La reazione fu scoperta da W. Reppe nel 1939, questo processo fu però successivamente abbandonato a causa dell'elevata tossicità del nichel tetracarbonile.

❖ Processo ad alta pressione di Reppe

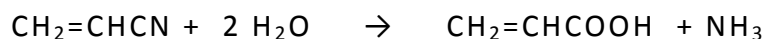
Il processo usato dalla BASF e dalla Badische Corp. usa come reagente sempre l'acetilene e viene condotto approssimativamente alla pressione di 14 MPa e alla temperatura di 200°C con catalizzatori a base di nichel bromuro e rame (II) bromuro:



Nonostante i problemi di inquinamento e di sicurezza derivanti dalla co-produzione di nichel tetracarbonile e dall'alto costo dell'acetilene come materia prima la BASF continua ancora ad usare questo processo per una parte della sua produzione di acido acrilico.

❖ Idrolisi dell'acrilonitrile

Malgrado questo tipo di processo non sia economicamente molto vantaggioso e sia stato abbandonato dalla Uguine Kuhlmann, dalla Mitsubishi Petrochemical e dalla Mitsubishi Rayon, viene comunque mantenuto attivo dalla Asahi Chemical.



❖ Processo da acido acetico

In questa sintesi l'acido acetico, o l'acetone, vengono pirolizzati a cheteni per poi essere trasformati ad acido acrilico. A causa della elevata tossicità degli intermedi, questo processo è stato abbandonato.

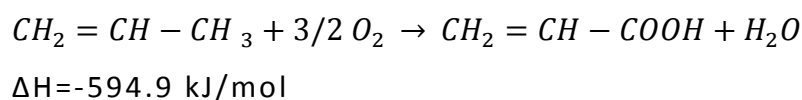
---

❖ Ossidazione del propene

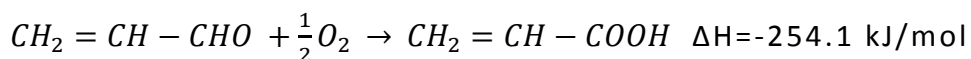
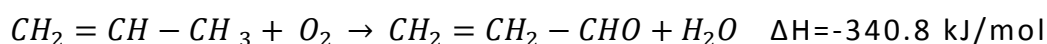
L'ossidazione del propene impiega catalizzatori eterogenei capaci di ossidare il propene in fase gassosa in presenza di aria e vapore acqueo. Generalmente l'acido acrilico prodotto viene raccolto in accumuli d'acqua e successivamente estratto con un appropriato solvente per poi essere distillato per ottenere il grado di purezza richiesto.

La ricerca di catalizzatori in grado di compiere questa trasformazione iniziò già nel 1950. Si possono però dividere i catalizzatori in due tipi di categorie a seconda che procedano all'ossidazione in un unico stadio o in due.

- Processo ad uno stadio:



- Processo a due stadi:



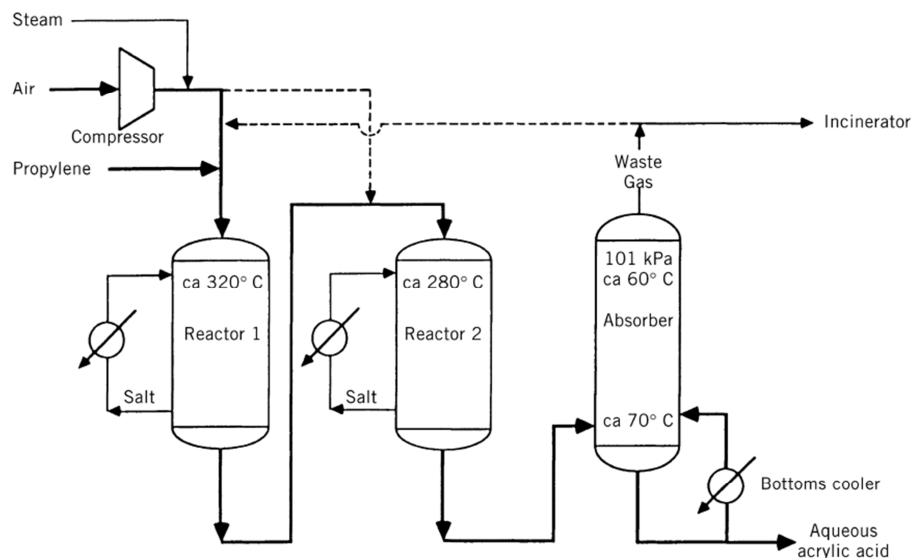
Per quanto riguarda il processo a singolo stadio la resa finale è approssimativamente del 50-60% anche se uno dei maggiori problemi riguarda il tempo di vita del catalizzatore. Infatti esso è composto da una miscela di ossidi polivalenti, ossido di molibdeno come principale componente ed ossido di tellurio in veste di promotore chimico, in

questo contesto il breve tempo di vita del catalizzatore è vincolato dalla facile tendenza dell'ossido di tellurio a sublimare.

Per quanto riguarda il processo a due stadi la ricerca si è focalizzata sullo studio di due differenti tipi di catalizzatori capaci di ottenere la massima resa nei singoli stadi. Per fare ciò sono quindi necessarie condizioni operative di impianto differenti.

Per l'ossidazione ad acroleina la resa è generalmente superiore all'85% e le condizioni operative di impianto sono di circa 320°C con tempi di contatto di 1,5-3,5 secondi alla pressione di 150-250 kPa. I catalizzatori usati sono molteplici ma generalmente riconducibili a sistemi di ossidi misti a base di: Mo, Bi, F oppure Co, W, K, Si.

Il secondo stadio, l'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico, viene invece catalizzato principalmente da ossidi di cobalto e molibdeno, una aumento della loro attività catalitica viene riscontrato con l'inserimento di atomi di vanadio in struttura, le temperature di esercizio sono leggermente inferiori rispetto in primo stadio.



**Figura 6 – Processo di ossidazione del propilene ad acido acrilico, processo in due step, con assorbimento finale**

**Tabella 3 – Catalizzatori per il secondo step di ossidazione nella produzione di acroleina [7]**

Catalyst composition (support) neglecting oxygen	Reaction temperature, °C	Acrolein conversion, %	One-pass yield of acrylic acid, mol %
Mo <sub>12</sub> V <sub>1.9</sub> Al <sub>1.0</sub> Cu <sub>2.2</sub> (Al sponge)	300	100	97.5
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1.2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	240	98.0	87.0
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1.2</sub> Mn <sub>3</sub>	255	99.0	93.0
Mo <sub>12</sub> V <sub>2</sub> W <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	230	99.0	91.0
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1.2</sub> Cu <sub>1</sub> Sb <sub>6</sub>	272	99.0	91.0
Mo <sub>12</sub> V <sub>4.6</sub> Cu <sub>2.2</sub> W <sub>2.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	220	100.0	98.0
Mo <sub>12</sub> V <sub>2</sub> (Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	300	99.8	92.4
Mo <sub>12</sub> V <sub>4.8</sub> Cu <sub>2.2</sub> W <sub>2.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	255	100.0	97.5
Mo <sub>12</sub> V <sub>2.4</sub> Cu <sub>0.24</sub> (SiC)	290	99.5	94.8
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1.2</sub> Ce <sub>3</sub>	288	100	96.1
Mo <sub>12</sub> V <sub>4.7</sub> W <sub>1.1</sub> Cu <sub>6.3</sub>	260	99.0	96.0

### Aspetti economici

Le quattro regioni principali produttrici di acido acrilico e dei suoi derivati sono in ordine decrescente U.S.A., Cina, Europa Occidentale e Giappone; si è calcolato che in queste regioni nel 2005 è stato prodotto circa l'84% dell'acido acrilico mondiale. La produzione mondiale di acido acrilico e dei suoi derivati ha avuto una netta crescita infatti, da un valore di circa 1.000.000 ton/anno nel 1982 già nel 1994 arriva già 2.000.000 ton/anno e recenti indagini stimano che produzione attuale si stia avviando verso le 3.900.000 ton/anno.

---

## **Impieghi**

L'acido acrilico trova maggiormente impiego nella produzione di acrilati, come monomero nella produzione di polimeri e nella produzione di materiali superassorbenti.

I polimeri superassorbenti trattengono una quantità di liquido superiore al loro peso. I polimeri superassorbenti sono inoltre conosciuti per le ottime proprietà addensanti, di ingrossamento e di gestione dell'umidità. Vengono usati, ad esempio, come agenti di controllo dell'umidità nel packaging alimentare o a scopo di sigillante nei rivestimenti di cavi.

Questo tipo di polimeri possono essere utilizzati per formare gel solido, proprietà che li rende perfetti per la solidificazione di rifiuti sanitari e industriali. [10]

## ***1.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE***

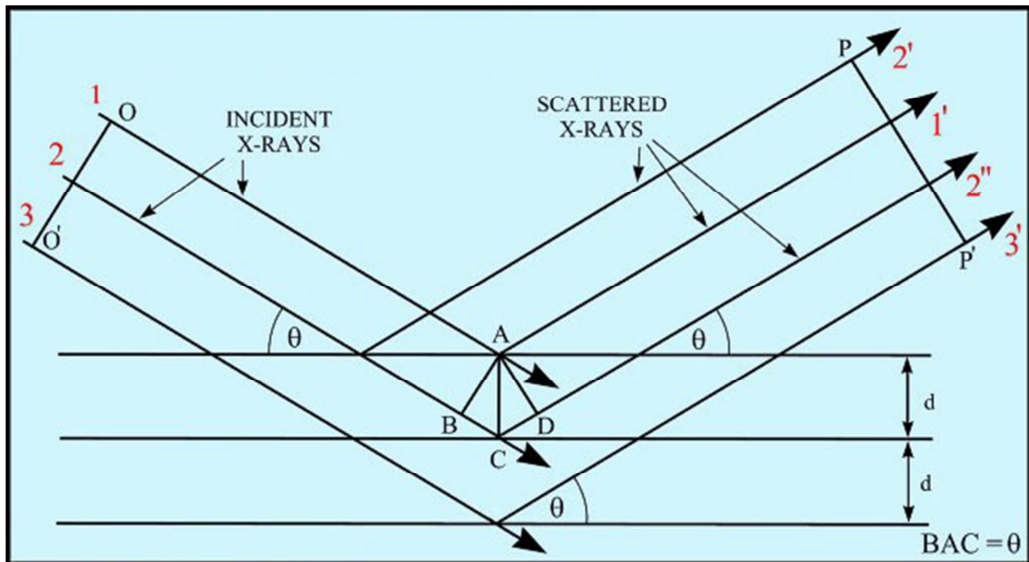
### **1.2.1 XRD**

La caratterizzazione di solidi, intesa come la conoscenza delle proprietà chimico-fisiche, struttura, superficie e attività, è fondamentale anche nel campo dei sistemi catalitici.

Lo strumento è un Diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPRO della Panalytical, utilizzando come sorgente elettrodo al rame, con  $K\alpha$  pari a  $1.315\text{\AA}$ . La diffrazione dei raggi X da polveri è una delle più diffuse tecniche di caratterizzazione dei materiali ed è tradizionalmente usata come tecnica di routine per l'analisi qualitativa e quantitativa di fasi cristalline, ma anche per determinare:

- la grandezza dei microcristalliti presenti

- informazioni sui costituenti atomici della cella dai valori di  $d$  (distanza interatomica) e dalle dimensioni dell'unità di cella
- informazioni cristallografiche sulla cella (cristallo singolo)



**Figura 7 - Processo di interazione dei raggi X con la materia**

La diffrazione è un fenomeno combinato di scattering e di interferenza; la radiazione viene diffratta solo in particolari direzioni nello spazio che dipendono dal reticolo cristallino.

Bragg ipotizzò che i piani si comportano come specchi semitrasparenti per cui un fascio laser poteva interagire con la superficie attraverso un fenomeno di interferenza tra onde e con un processo di diffusione elastica coerente, in cui esiste una precisa relazione di fase fra la radiazione incidente e quella diffusa.

I raggi del fascio incidente sono sempre in fase e paralleli fino al punto nel quale il raggio superiore incontra lo strato superiore dell'atomo  $z$ . Il secondo raggio continua fino al successivo strato dove è scatterato dall'atomo  $C$ . Il secondo raggio deve attraversare una distanza maggiore  $BC + CD$  se i due raggi devono continuare a viaggiare adiacenti e paralleli. Questa distanza extra deve essere un multiplo

---

intero della lunghezza d'onda affinché la fase dei due raggi sia la stessa:

$$n\lambda = BC + CD \quad (1)$$

Riconoscendo l'ipotenusa del triangolo rettangolo ABC, si può usare la trigonometria per mettere in relazione l'ipotenusa con  $\theta$ , con la distanza (BC + CD). La distanza BC è opposta a  $\theta$ , pertanto:

$$BC = d \sin\theta \quad (2)$$

Siccome BC risulta essere uguale a CD, possiamo semplificare la formula a

$$n\lambda = 2BC \quad (3)$$

pertanto sostituendo la (2) nella (3) ottengo l'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (4)$$

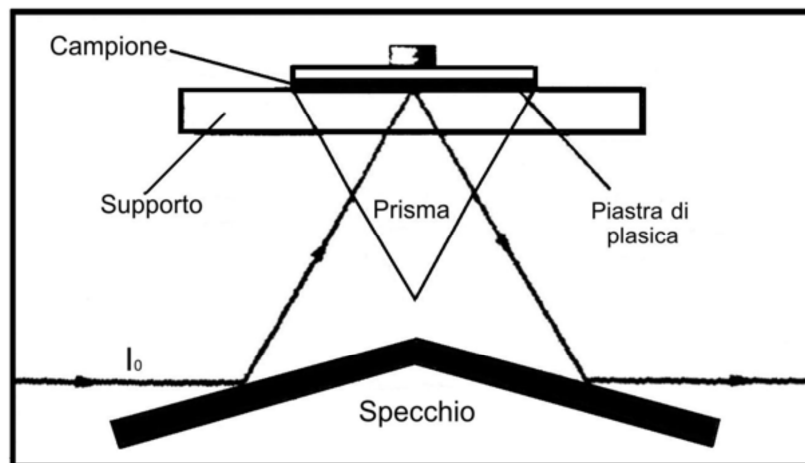
Una volta effettuata l'analisi all' XRD è possibile utilizzare i pattern di diffrazione per individuare la fase del cristallo e quindi identificare il composto grazie ad una vasta libreria di pattern di diffrazione.

### 1.2.2 FT-IR in riflettanza attenuata (ATR)

La spettroscopia in riflettanza totale attenuata è una tecnica usata per ottenere spettri infrarossi di campioni difficili da trattare, quali solidi a bassa solubilità, films, fibre, paste, adesivi e polveri. Quando un fascio di radiazioni passa da un mezzo più denso ad uno di densità



inferiore, si verifica una riflessione. La frazione del fascio incidente che è riflessa, aumenta all'aumentare dell'angolo di incidenza e, oltre un certo angolo critico, la riflessione è completa. E' stato dimostrato teoricamente e sperimentalmente, che durante il processo di riflessione, il fascio si comporta come se penetrasse per un piccolo tratto nel mezzo meno denso prima che avvenga la riflessione. La profondità di penetrazione dipende dalla lunghezza d'onda, dall'indice di rifrazione dei due materiali e dall'angolo di incidenza del fascio rispetto all'interfaccia e la radiazione che penetra è chiamata *onda evanescente*. Se il mezzo meno denso assorbe la radiazione evanescente, si ha un'attenuazione del fascio in corrispondenza delle lunghezze d'onda delle bande di assorbimento; questo fenomeno è conosciuto come *riflettanza totale attenuata (ATR)*. La Figura mostra le caratteristiche principali di questo dispositivo per le misure di riflettanza totale attenuata.



**Figura 8 – Radiazione incidente su campione per analisi ATR**

---

### 1.2.3 Spettrometria Raman

Questa tecnica di spettroscopia viene impiegata soprattutto per identificare le specie presenti all'interno di un composto e si basa sull'effetto Raman ovvero sulla diffusione anelastica dei fotoni che venne scoperto e descritto per la prima volta dal fisico indiano Chandrasekhra Venkata Raman.

Ogni volta che un fascio di luce colpisce un campione si ha un'interazione con la materia di quest'ultimo. In particolare una piccola parte del fascio incidente (solitamente meno del 1%) viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza, tale fenomeno viene definito effetto Rayleigh. Mentre una percentuale ancora minore della luce incidente (meno di 1 ppm) subisce una diffusione anelastica (effetto Raman) ovvero viene diffusa con una frequenza maggiore o minore di quella originaria.

Questo fenomeno deriva da transizioni vibrazionali quantizzate delle molecole presenti all'interno di un certo campione, analoghe a quelle associate all'assorbimento infrarosso. Infatti la differenza tra le lunghezze d'onda della radiazione incidente e di quelle diffuse corrisponde a lunghezze d'onda nella regione del medio infrarosso; per alcune specie quindi, lo spettro di diffusione Raman e quello di assorbimento infrarosso sono molto simili e rappresentano entrambi spettri vibrazionali.

Vi sono tuttavia notevoli differenze tra i tipi di gruppi che sono attivi all'infrarosso e quelli Raman attivi, cosicché le due tecniche sono tra loro complementari più che competitive. Un vantaggio importante degli spettri Raman rispetto a quelli infrarossi è l'assenza di interferenze dovute all'acqua e, quindi, si possono eseguire gli spettri Raman su soluzioni acquose; si possono inoltre utilizzare celle di vetro o quarzo, eliminando in questo modo l'inconveniente dell'uso di

---

finestre di cloruro di sodio o di altri materiali facilmente attaccati dall'umidità atmosferica.

### **Procedure sperimentali**

Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una potente sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o infrarossa. Durante l'irradiazione lo spettro della radiazione diffusa viene misurato ad un certo angolo con un opportuno spettrometro.

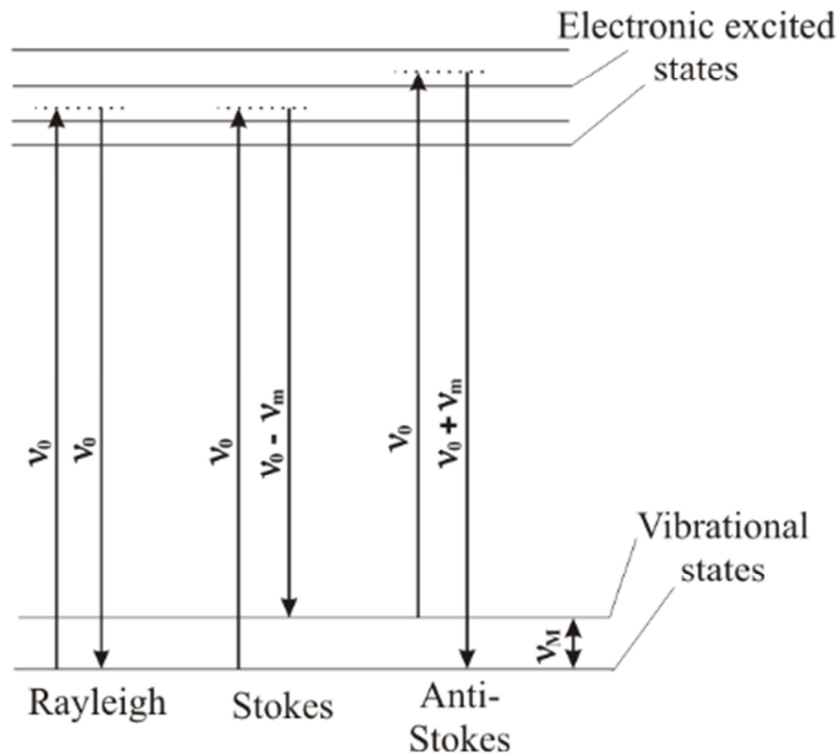
Nella spettroscopia Raman l'eccitazione spettrale viene effettuata con una radiazione di lunghezza d'onda molto diversa dalle bande di assorbimento dell'analita. Quando la radiazione incide su una particella si possono avere due tipi di urto:

- *urto elastico*: il fotone emesso non presenta variazioni di frequenza
- *urto anelastico*: contrariamente il fotone emesso presenta una differente frequenza

Nel caso di urto elastico, non si ha, come già detto, effetto Raman, ma si osserva il fenomeno di diffusione Rayleigh.

In caso di urto anelastico invece, l'energia emessa dalla molecola, può assumere uno qualunque degli infiniti valori o stati (chiamati stati virtuali) tra lo stato fondamentale e il primo stato elettronico eccitato mostrato nella parte superiore del diagramma (Figura 9). In particolar modo quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente è maggiore della lunghezza d'onda della radiazione emessa, si parla di *emissione di Stokes* (l'energia emessa non torna allo stato fondamentale ma assume il primo stato eccitato). Quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente, invece, è minore della lunghezza d'onda della radiazione emessa, si parla di *emissione anti-Stokes* (l'energia emessa torna allo stato fondamentale).

Inoltre le popolazioni relative ai due stadi energetici sono tali per cui l'emissione Stokes è più favorita rispetto a quella anti-Stokes, in quanto a temperatura ambiente il livello fondamentale è quello più popolato.



**Figura 9 - Origine della Diffusione Raman e Rayleigh**

Il rapporto tra le intensità delle righe anti-Stokes e Stokes aumenterà con l'aumentare della temperatura, a causa del fatto che una frazione maggiore di molecole si troverà nel primo stato vibrazionale eccitato.

La diffusione Rayleigh genera un segnale più intenso della diffusione Raman, perché gli eventi più probabili sono proprio il trasferimento di energia a molecole nello stato fondamentale e la remissione di energia con ritorno delle stesse allo stato fondamentale.

---

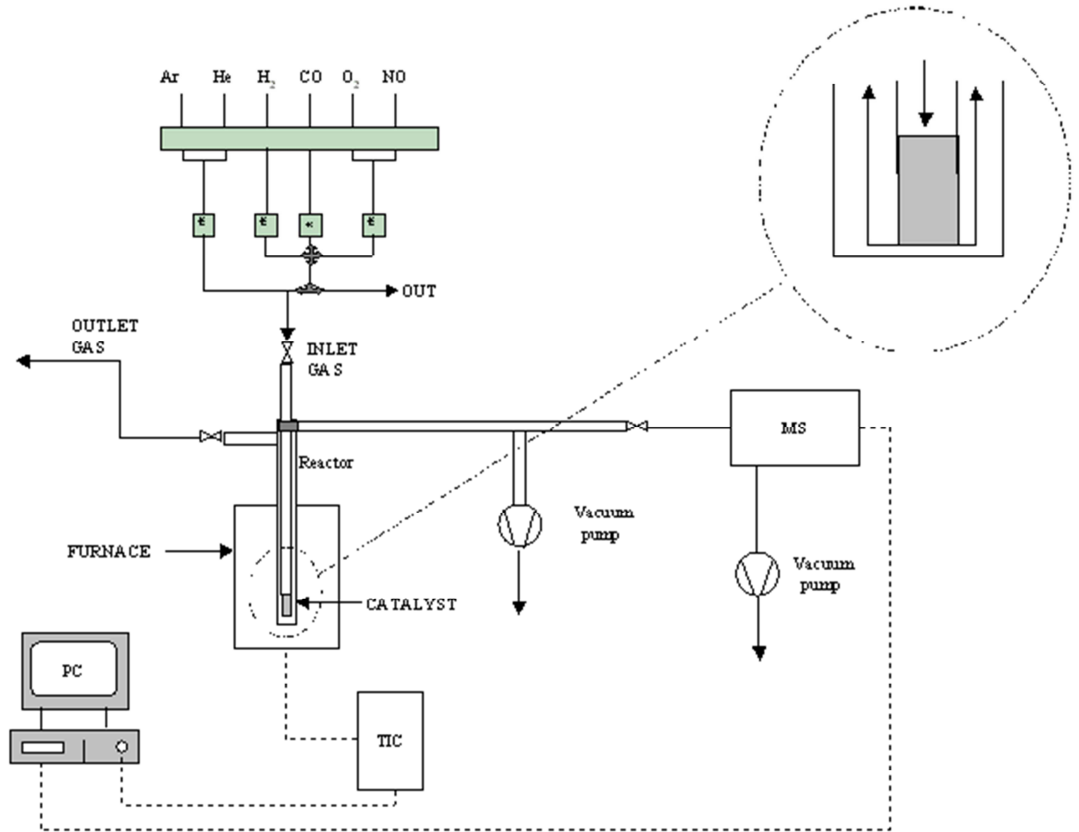
#### 1.2.4 TPD

Si possono impiegare tecniche in programmata di temperatura, come la TPD (Temperature Programmed Desorption), per compiere studi sull'acidità del catalizzatore attraverso una molecola sonda,  $\text{NH}_3$  nel nostro caso.

Il campione da analizzare è introdotto in un reattore a letto fisso posto in un forno, in cui è inserita una termocoppia per il controllo della temperatura. Il gas di interesse viene alimentato al campione attraverso apposite valvole e il suo flusso è stabilizzato da *mass flow meter*.

L'analisi prevede un trattamento iniziale per far desorbire eventuali impurezze dal catalizzatore, questo avviene attraverso un flusso di gas inerte e ad un progressivo aumento della temperatura, successivamente il campione viene sottoposto ad un adsorbimento a pulsi di ammoniaca in una corrente di He, che dopo una fase di equilibratura viene spurgata la parte non adsorbita.

Infine avviene il desorbimento, da parte del campione caricato, dell'ammoniaca, che viene rilevata grazie ad un detector massa collegato allo strumento. Lo schema dello strumento può essere rappresentato come di seguito:



**Figura 10 - Schema TCD tratto da**  
<http://herkules oulu.fi/isbn9514269543/html/x900.html>



**Figura 11 - Strumento di analisi TPDR0**

Per l'analisi, il volume di catalizzatore impiegato per l'analisi è pari a 0.5 g e i parametri di pretrattamento, adsorbimento e desorbimento sono riportati nella tabella sottostante:

**Tabella 4 - Parametri settaggio TPD**

	temperatura iniziale °C	Rampa °C/min	Temperatura finale °C	Isoterma min
Pretrattamento	60	10	150	15
Adsorbimento	60	0	60	-
Desorbimento	60	10	600	30

Dopo successivo trattamento dati è possibile attraverso una integrazione dei picchi ottenuti nel grafico del desorbimento, ottenere una stima della quantità e la natura dei siti acidi.

### 1.2.5 BET per la determinazione dell'area superficiale

Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un Sorpty 1750- Fisons, che si basa sul modello di adsorbimento B.E.T. a singolo punto.

Le forze di dispersione fra le molecole adsorbitive e gli atomi o ioni della superficie del solido adsorbente sono descritte dal potenziale di Lennard-Jones:

$$V(x) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

Questo è un modello di adsorbimento fisico pluristrato, che si differenzia da quello a monostrato ottenuto attraverso la legge di Langmuir, e si basa su alcune ipotesi:

- Ogni molecola adsorbita può essere un nuovo punto di adsorbimento.

- 
- L'adsorbimento di una molecola avviene sul sito senza alcuna interazione laterale con i siti adiacenti.
  - Il calore di adsorbimento del primo strato è costante.
  - I calori di adsorbimento è di tipo esotermico ed è simile al calore di condensazione del gas adsorbito.
    - Il massimo di adsorbimento è ottenuto alla temperatura di condensazione dell' adsorbato

Lo strumento si basa su una soluzione semplificata del modello quella a due incognite, ammettendo che il numero di strati tenda ad infinito:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + (c-1) \cdot \frac{P}{P_s}\right)}$$

In forma linearizzata l'equazione diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s} + \frac{1}{V_m \cdot c}$$

Dove P è la pressione, Ps è la tensione di vapore del gas che viene adsorbito, V è il volume di gas adsorbito, Vm è il volume di gas corrispondente ad un assorbimento monostrato e c è una costante che tiene conto della forza dell'interazione tra superficie e gas.

Considerando il valore di c sufficientemente grande da poter porre l'intercetta all'origine;



---

$$\frac{1}{V_m c} \approx 0$$

e considerando come coefficiente angolare della retta l'inverso del volume del monostrato

$$\frac{c-1}{c} \approx 1$$

l'equazione si semplifica a:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Lo strumento è definito a un punto perché utilizza un'unica misurazione per determinare il volume del monostrato. Il punto consiste in una misurazione del volume e della pressione di adsorbimento .

Una volta ottenuto questo valore lo strumento lo utilizza per valutare il numero di molecole di gas adsorbite direttamente sul solido e da questo numero, sulla base dell'area della molecola (dimensione dell'impronta della molecola sul solido), calcola l'area superficiale.

Viene impiegato circa 0.5 g di campione solido che posto nell'apposita provetta, viene riscaldato a 150°C sotto vuoto, fino a 2 mbar, per far desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua fisisorbite. Il campione è poi termostato in un bagno di azoto liquido ( T = 77 K ) e soggetto a pulsioni di azoto, fino a che la pressione di

---

quest'ultimo non resta costante. Dal volume di azoto adsorbito lo strumento ricava direttamente il valore dell'area superficiale.

A causa delle semplificazioni assunte, l'accuratezza dello strumento è del 7%, con una riproducibilità del 3-5% in funzione delle caratteristiche del campione.

### 1.2.6 UV-Vis riflettanza diffusa [11]

La spettrofotometria in campo UV-vis si basa sull'interazione della radiazione elettromagnetica di una sorgente luminosa con il campione, le molecole che compongono il campione assorbono l'energia irradiata se essa è in quantità sufficiente per promuovere transizioni elettroniche.

Il tipo di interazione fornisce le seguenti risposte analitiche, di tipo:

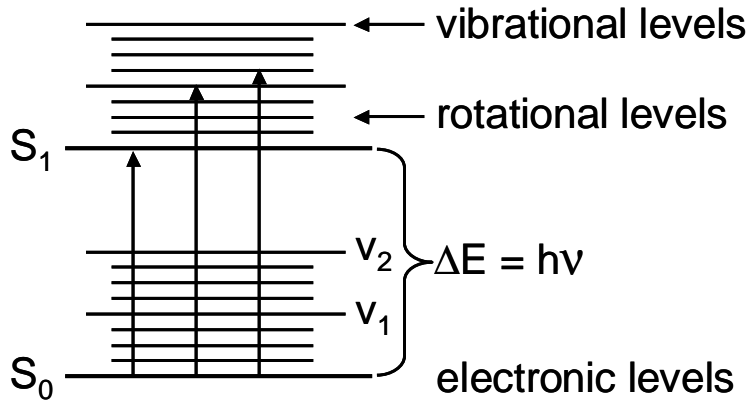
- qualitativa, attraverso l'identificazione del picco d'assorbimento ad una determinata  $\lambda$ ;
- quantitativa, attraverso calibrazione con soluzione a concentrazione nota, sfruttando la legge di Lambert-Beer:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon dc$$

- $\epsilon$  = assorbività molare (o coefficiente di estinzione molare):  
dipende dall'analita e dalla lunghezza d'onda  
 $b$  = lunghezza del percorso del raggio nel campione  
 $C$  = concentrazione molare della specie assorbente

La tecnica si basa sull'assorbimento di fotoni da parte della molecola che permette di passare da uno stato energetico fondamentale ad uno eccitato. Le transizioni elettroniche promosse

dalla radiazione UV-vis-NIR coinvolgono anche i vari livelli vibrazionali. Per questo motivo lo spettro è del tipo “a bande”.



**Figura 12 – Transizioni elettroniche dal livello fondamentale**

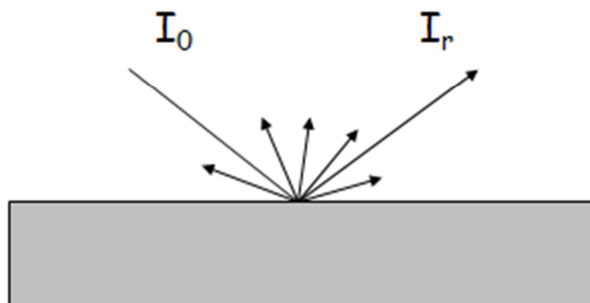
Nella tecnica UV-vis-NIR si impiegano radiazioni nell'intervallo 200-1100 nm, la cui energia è sufficiente ad attivare transizioni elettroniche:

UV (Ultravioletto)  $\Rightarrow$  200-400 nm (lontano UV)

Visibile  $\Rightarrow$  400-800 nm

NIR (Near Infrared)  $\Rightarrow$  800-1100 nm (vicino IR)

La spettroscopia a riflettanza, si registra la radiazione diffusa dalla superficie del campione



**Figura 13 – Riflessione della luce su un piano**

---

Oltre alla riflessione speculare, si ha una riflessione effettivamente originata dal fenomeno di scattering; quando la riflessione speculare è trascurabile, la radiazione riflessa è prevalentemente dovuta alla riflessione diffusa e prende il nome di riflettanza diffusa. Per garantire la raccolta di luce diffusa viene utilizzato una sfera di integrazione per convogliarla al rivelatore, questo consente una buona realizzazione di spettri per campioni con elevato scattering (tra 50.000 e 4.000 cm<sup>-1</sup>). Per l'interpretazione degli spettri è stata sviluppata una teoria che ha portato alla funzione di Kubelka-Munk:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}$$

Dove:

$R_{\infty}$  = rappresenta la riflettanza diffusa,

$K(\lambda)$  = coefficiente di assorbimento,

$S(\lambda)$  = coefficiente di diffusione.

L' utilizzo di questo tipo di tecnica richiede che siano soddisfatti le seguenti condizioni:

- lo strato riflettente deve essere sufficientemente spesso in modo tale da non trasmettere radiazione ed approssimare la condizione di spessore infinito proprio della Kubelka-Munk,
- il materiale deve avere riflessione speculare trascurabile per essere in condizioni di riflettanza diffusa;
- lo strato riflettente deve essere uniforme e il campione finemente suddiviso.

# PARTE SPERIMENTALE



---

## 2.1 CATALIZZATORI

Esistono diversi casi di sistemi catalitici “intrinsecamente bifunzionali”, utilizzati a livello industriale; la difficoltà maggiore consiste nella preparazione di materiali che non solo siano in grado di catalizzare i due stadi, ma nel quale i centri attivi per ciascuno dei due stadi non catalizzino reazioni indesiderate nell’altro stadio.

Per realizzare la trasformazione di glicerolo ad acido acrilico, abbiamo studiato catalizzatori costituiti da ossido di tungsteno e ossido di vanadio, supportati su ossido di titanio. In pratica,  $WO_3$  costituisce il sistema acido, in grado di catalizzare il primo stadio della sintesi [12], cioè la doppia disidratazione di glicerolo ad acroleina, mentre l’ossido di vanadio costituisce il componente attivo in numerosi processi di ossidazione selettiva. In realtà, nel caso dell’ossido di vanadio la possibilità di utilizzare questo componente come catalizzatore selettivo per la sintesi di acido acrilico (nella ossidazione di acroleina o anche nella ossidazione diretta di propano) è legata alla formazione di nano domini di  $V_2O_5$ , dispersi su un supporto, o alla dispersione in forma atomica all’interno di ossidi misti, per esempio in Mo/Nb/V/O cristallino; ulteriore requisito è la presenza di acqua, che si ritiene condizioni le caratteristiche dello ione vanadio. Nel nostro caso, il requisito della presenza di  $H_2O$  è soddisfatto, in quanto il glicerolo viene alimentato in soluzione acquosa, soprattutto ai fini di facilitarne la vaporizzazione; per quanto riguarda le caratteristiche dello ione vanadio, abbiamo deciso di studiare un sistema in cui i due componenti attivi, ione  $W^{6+}$  e ione  $V^{5+}$ , vengono dispersi su un supporto. Il risultato di questa dispersione può essere di due tipi diversi:

(a) la formazione di una sorta di “monolayer” costituito da ioni vanadato e ioni tungstato ancorati alla superficie del supporto mediante punti oxo Ti-O-V e Ti-O-W; in questo modo si ottiene quindi una dispersione delle specie attive, ed il grado di dispersione è

---

sostanzialmente funzione della quantità di componenti attivo depositato sul supporto. In altre parole, minore è il contenuto di fase attiva, maggiore è il grado di dispersione, perché è più facile la formazione di ioni vanadato o tungstato "isolati", mentre al crescere del contenuto di fase attiva si formano specie oligomeriche o addirittura aggregati (amorfi o cristallini) degli ossidi.

(b) La formazione di ossidi misti di W/V, nella forma di aggregati dispersi sulla titania. E' importante notare che in un precedente lavoro condotto dal gruppo presso il quale ho svolto il lavoro di tesi, era stato trovato che ossidi misti di W/V, in forma bulk, sono attivi e moderatamente selettivi nella trasformazione di glicerolo ad acido acrilico.

In entrambi i casi, è possibile quindi ottenere dei sistemi potenzialmente "bifunzionali", e in grado di soddisfare i requisiti, noti in letteratura, per l'ottenimento di un catalizzatore attivo e selettivo nella disidratazione di glicerolo ad acroleina e nella ossidazione di questa ad acido acrilico. Per la preparazione dei catalizzatori bifunzionali, abbiamo utilizzato  $\text{TiO}_2$  anatase con area superficiale pari a  $22 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Vengono sintetizzati diversi catalizzatori contenenti una quantità di fase attiva pari all'8% in peso (espresso come  $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ ), ed un rapporto atomico W/V compreso tra 1:1 e 1:0.3 . Abbiamo scelto questo rapporto per cercare di avere dei centri attivi ossidanti (ioni V) più "diluiti", e quindi potenzialmente più selettivi.

Un altro tipo di catalizzatori che si vuole studiare sono ossidi misti a base di zirconio, niobio e vanadio [13]. Questo perché precedenti studi comparativi hanno mostrato come la reazione di disidratazione del glicerolo ad acido acrilico sia favorita da un mezzo acido, con acidità compresa tra  $-8.2 < \text{H}_0 < 3.0$  in base all'acidità di Hammett, dove si ha una acidità debole/forte. In questo intervallo sono



---

compresi sia siti acidi di Brønsted, siti più attivi, che di Lewis, siti più selettivi. [14]

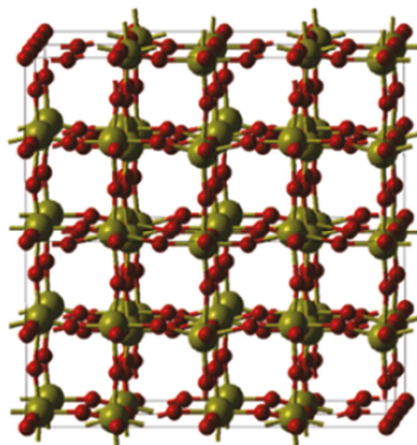
La scelta di utilizzare questo catalizzatore di ossidi misti deriva da: un'efficiente performance sulla disidratazione del glicerolo in acroleina, e da una particolare stabilità strutturale rispetto i catalizzatori riportati in letteratura [15]. Fattore chiave della stabilità di questo catalizzatore è l' incorporazione del niobio e del vanadio all'interno della zirconia.

## ***2.2 SINTESI CATALIZZATORI***

### **2.2.1 WO<sub>3</sub> ortorombico**

Questo catalizzatore è stato fornito dall' "Istituto de Tecnologia Quimica de Valencia".

Per preparare l' ossido di tungsteno è stato ridotto del paratungstato di ammonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>(W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>)·5H<sub>2</sub>O) in atmosfera di idrogeno a 400°C per 20 minuti. Infine il solido è stato calcinato a 600 °C in flusso di aria per 2 ore per eliminare l'ammonio sotto forma di ammoniaca . La temperatura e l'utilizzo di un flusso d'aria durante la calcinazione ci garantiscono di ottenere la struttura dell'ossido di tungsteno in struttura ortorombica. Nel caso del WO<sub>3</sub> si hanno due possibili struttura a seconda delle condizioni a cui viene effettuata la calcinazione: se in presenza di aria si ottiene una struttura ortorombica, mentre se si opera in presenza di azoto si ottiene una struttura esagonale (bronzo di tungsteno), ciò è dovuto al fatto che l'ossigeno presente nell'aria ossida i cationi di W<sup>5+</sup> a W<sup>6+</sup> ottenendo così un semplice ossido di tungsteno anziché un bronzo nel quale il tungsteno è presente nei due stati di ossidazione.



*Figura 14 – WO<sub>3</sub> in struttura ortorombica*

### 2.2.2 TiO<sub>2</sub> test come supporto

La titania sotto forma di anatase è stata fornita da Polynt, struttura ed area superficiale sono state determinate rispettivamente tramite XRD e tramite BET.

Questa è stata poi utilizzata come supporto per tutti i catalizzatori in cui si aveva TiO<sub>2</sub> come supporto.

La polvere tal quale è stata successivamente messa in stufa a 120°C per 5 ore e successivamente il catalizzatore è stato pellettizzato con meshatura 30-60.

### 2.2.3 WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> [16]

L'ossido di tungsteno supportato, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, è stato preparato con il metodo descritto comunemente in letteratura a partire da (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> della Sigma - Aldrich al 99,5 % e TiO<sub>2</sub>. [17]

---

Vengono preparati due campioni con diverso tenore di fase attiva supportata, in particolare uno al 2% m/m ed il secondo all' 8% m/m. In particolare si aggiungono i seguenti grammi:

**Tabella 5 – Preparazione catalizzatori di ossido di tungsteno supportati**

g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	g TiO <sub>2</sub>	Ricoprimento ottenuto
0.1233 g	4.9070 g	2% m/m
0.6986 g	6.3491 g	8% m/m

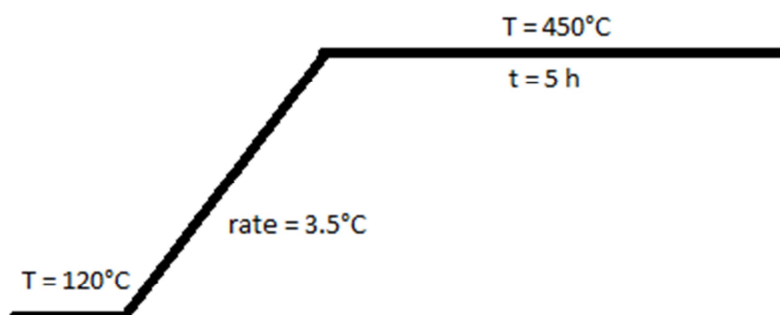
a 150 mL di acqua. Si scalda poi la soluzione sotto leggera agitazione fino a che la soluzione non diventa limpida. Successivamente si aggiunge la titania (TiO<sub>2</sub>) e si porta sempre sotto agitazione il sistema a temperatura ambiente.

Viene lasciata la soluzione in agitazione per tutta la notte in modo da equilibrare il sistema.

Si porta poi la soluzione al rotavapor, per tirare a secco il prodotto, a 180 g/min a 60° C.

Successivamente si pone in stufa per una notte a 120°C in modo da eliminare l' acqua fisiadsorbita.

Il catalizzatore viene così posto nel calcinatore seguendo la seguente rampa:



---

## 2.2.4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Si vogliono preparare una serie di catalizzatori bifunzionali in cui è presente nella fase attiva anche V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nei catalizzatori rimane invariato il rapporto di fase attiva complessiva che risulta essere pari all' 8%, mentre il rapporto di W:V sarà compreso tra 0.3-1.0% m/m.

Il catalizzatore viene sintetizzato similmente ai catalizzatori WO<sub>3</sub>, ma con l' aggiunta del precursore (NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub> della Sigma - Aldrich al 99,5 %

Quindi, vengono addizionati a 150 mL di acqua i seguenti g di componente in base al specifica desiderata:

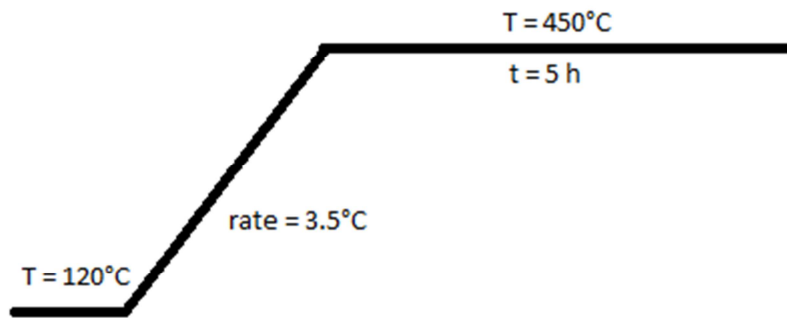
**Tabella 6 – Preparazione catalizzatori supportati contenente fase attiva V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>**

g (NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	g TiO <sub>2</sub>	Rapporto W:V
0.0924	0.4813	5.876	1:1
0.0604	0.4062	5.1097	1:0.7
0.0599	0.5528	6.8570	1:0.5
0.0362	0.5641	6.5642	1:0.3

Il catalizzatore viene tenuto sotto agitazione a temperatura di circa 40°C per facilitare la soluzione del precursore del vanadio (solubilità in acqua pari a 5,2 g/l alla temperatura di 15 °C) per equilibrare il sistema.

Si porta la soluzione al rotavapor a 60°C per portare a secco il solido, successivamente si porta il catalizzatore in stufa a 120°C per una notte.

Il catalizzatore viene poi calcinato in aria statica seguendo la rampa del WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

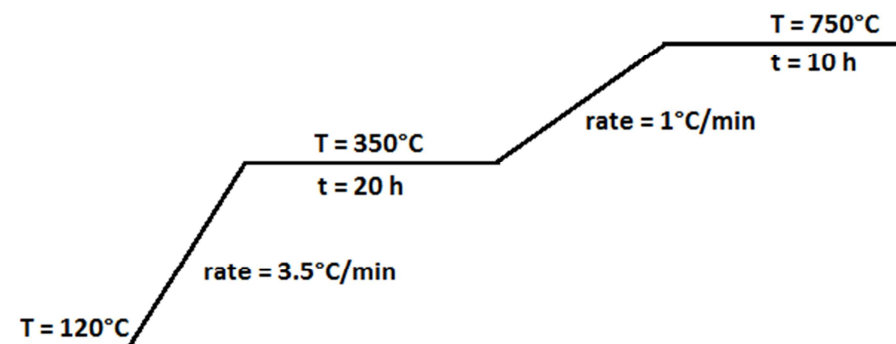


### 2.2.5 $\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{V}_{0.7}\text{O}_{19}$ aria [13]

Si prepara il catalizzatore a partire da  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{VO}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_3$  della Sigma - Aldrich al 99,5 %; si pongono i precursori in una soluzione di 70 mL di etanolo con 5 g di Pluronic® sotto agitazione, per favorire la soluzioni dei cloruri si scalda fino a  $55^{\circ}\text{C}$ .

Si riporta la soluzione a temperatura ambiente e si lascia la soluzione in agitazione per tutta una notte.

Successivamente si pone in stufa la soluzione a  $60^{\circ}\text{C}$  per una settimana, dopodiché si decide di calcinare con la seguente rampa:



---

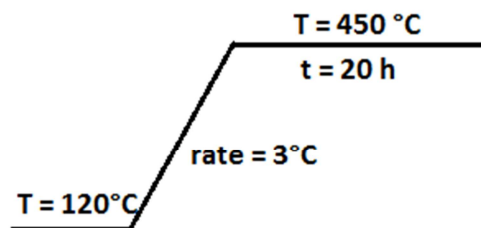
## 2.2.6 $Zr_7Nb_2V_{0.7}O_{19}$ aria-azoto

Il catalizzatore viene preparato portando in soluzione il 10g Pluronic® in 120 mL di etanolo e successivamente addizionando niobio cloruro  $NbCl_5$ , zirconio cloruro  $ZrCl_4$ ,  $VO[CHO(CH_3)_2]_3$ .

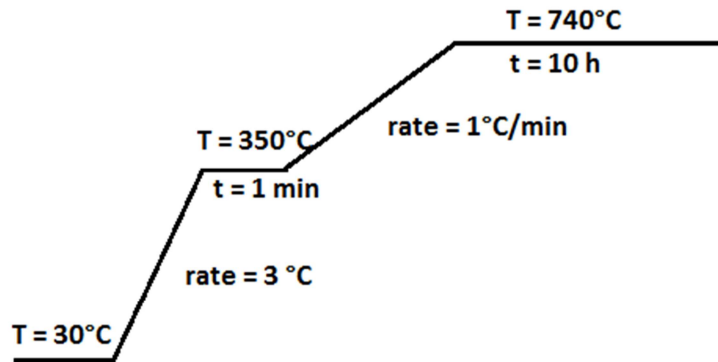
La soluzione viene riscaldata, circa  $55^\circ C$ , per facilitare la solubilizzazione del  $NbCl_5$ ; si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente sempre sotto agitazione per tutta la notte.

Si pone poi la soluzione in stufa a  $60^\circ C$  per una settimana.

Il gel ottenuto viene posto a calcinare in aria statica seguendo la seguente rampa di calcinazione:



Viene fatta poi una seconda calcinazione in flusso di azoto in base alla rampa:



Questo per cercare di formare una fase in cui fossero presenti Zr/Nb/V sotto forma di ossidi.

Siccome la calcinazione in aria, a temperatura elevata favorisce la segregazione del vanadio formando  $V_2O_5$ , formando così due fasi distinte anziché una unica, si decide compiere una prima calcinazione per favorire la decomposizione del template, e successivamente la calcinazione in atmosfera inerte per favorire la cristallizzazione della fase e l' allontanamento dei cloruri presenti dai precursori.

## 2.2.7 Caratterizzazioni eseguite

Di seguito verranno riportate le caratterizzazioni eseguite sui campioni, per facilità si riportano le sigle che identificano i campioni:

$WO_3/TiO_2$  2% : abbreviato a *WO2*

$WO_3/TiO_2$  8% : abbreviato a *WO8*

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$  8% W1:V1 : abbreviato a *W1:V1*

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$  8% W1:V0.7 : abbreviato a *W1:V0.7*

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$  8% W1:V0.5 : abbreviato a *W1:V0.5*

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$  8% W1:V0.3 : abbreviato a *W1:V0.3*

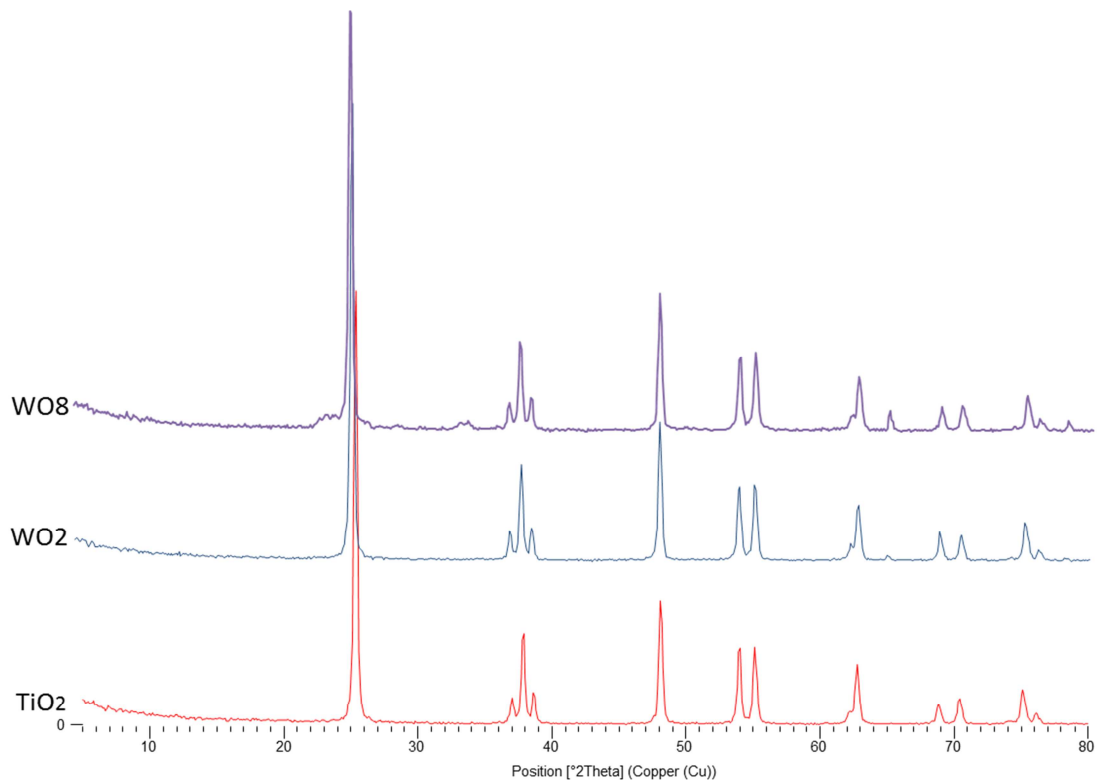
$Zr_7Nb_2V_{0.7}O_{19}$  aria-azoto : abbreviato a *ZrNb aa*

$Zr_7Nb_2V_{0.7}O_{19}$  aria : abbreviato a *ZrNb a*

---

## Caratterizzazione raggi x dei catalizzatori sintetizzati

Sintetizzati i catalizzatori vengono analizzati tramite analisi XRD in modo da confrontare la fase ottenuta con quella dei pattern caricati in libreria.



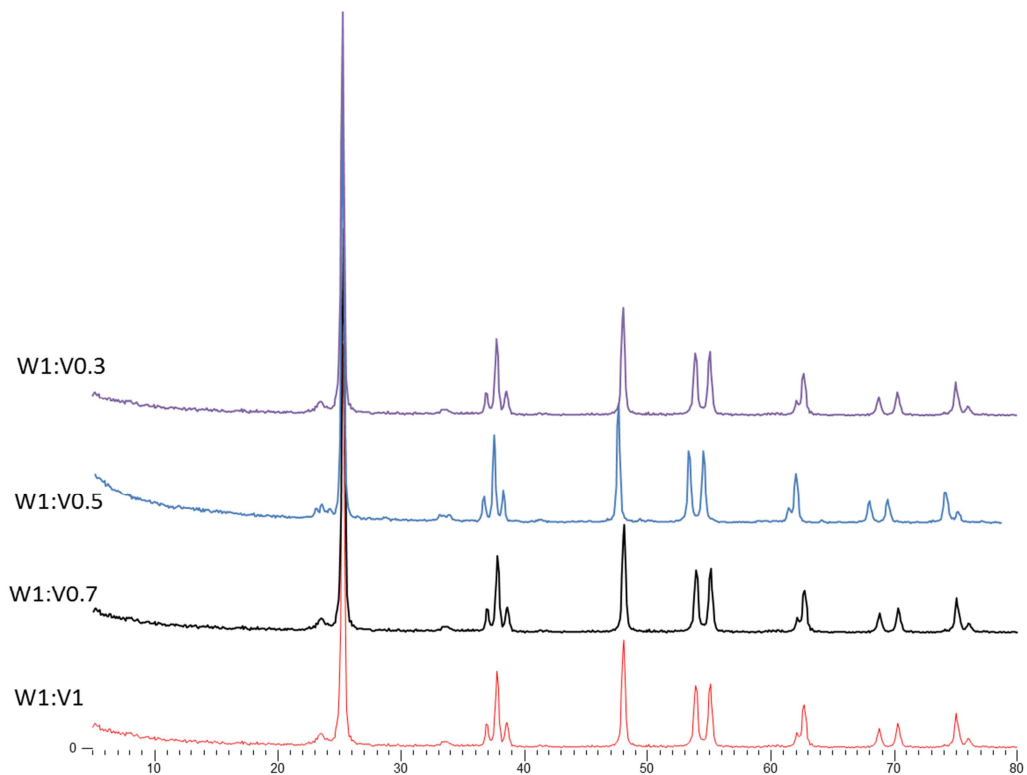
**Figura 15 – Confronto XRD tra  $TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2$  2% e  $WO_3/TiO_2$  8%**

Si può notare come rimane prevalente il diffrattogramma dell'ossido di titanio che il pattern riconosce come anatase.

L'adsorbimento dell'ossido di tungsteno nelle varie percentuali non modifica il diffrattogramma iniziale, ma all'aumentare del ricoprimento si vede aumentare il riflesso a 65 e quello a 78 teta, dovuta all'aumentare della forma  $WO_3$ .

Un altro confronto interessante può essere fatto sui campioni in cui è stato disperso il vanadio (Figura 16)





**Figura 16 – Diffrattogrammi dei catalizzatori WV freschi**

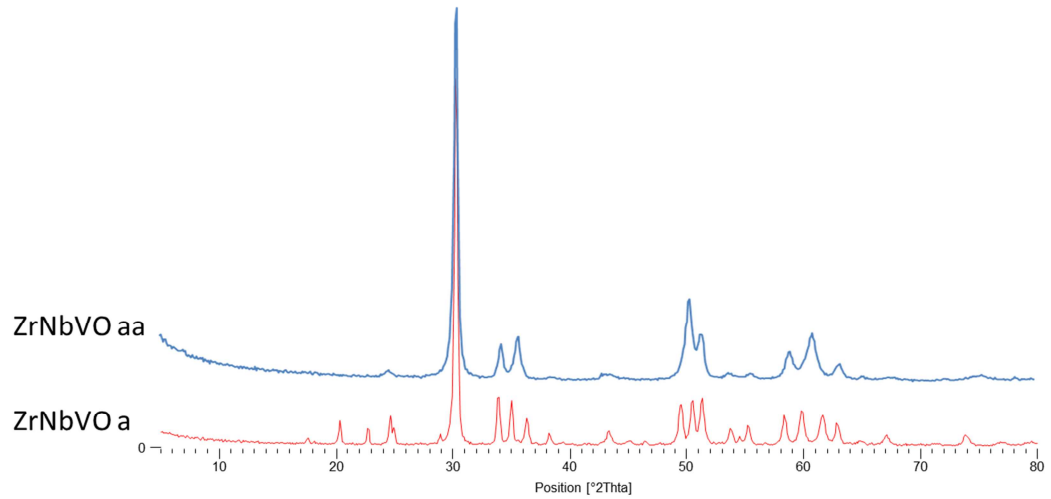
Il diffrattogramma mostra alcune differenze rispetto quelli dei WO<sub>3</sub> ( vedi ) in quanto i riflessi a 65 e 78 teta non ci sono più, questo indica come il vanadio contribuisca alla dispersione anche del WO<sub>3</sub> sulla superficie del catalizzatore, questo d'altro canto era prevedibile in quanto l'ossido di vanadio presente come V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> risulta essere disperso, quindi non formando domini localizzati, non riesce ad essere rilevato dallo strumento.

Questo dato è molto positivo in quanto dimostra l'avvenuta buona dispersione dell'ossido di vanadio sulla superficie del campione garantendone così una buona omogeneità.

Anche all' aumentare delle percentuali di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disperso in superficie non sono stati riscontrati cambiamenti sul diffrattogramma.

I pattern quindi rilevano la presenza di titania anatase, come supporto, e la presenza di WO<sub>3</sub> che ne costituisce la fase attiva predominante.

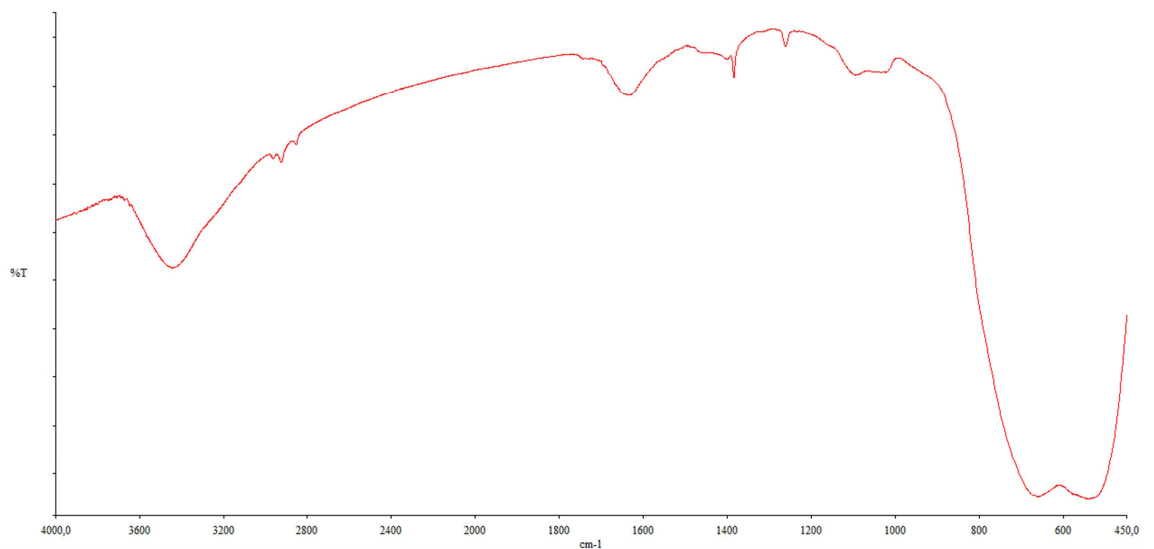
Viene eseguita la stessa analisi anche per i catalizzatori di zirconio-niobio-vanadio.



**Figura 17 – Diffratogrammi raggi X dei catalizzatori Zr/Nb/V/O in diverse atmosfere di calcinazione**

### Caratterizzazione FT-IR

Dopo aver eseguito l'analisi strutturale del catalizzatore sintetizzato, sono state eseguite analisi FT-IR su tutti i campioni  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ .



**Figura 18 – FT-IR su campione W1:V1 fatto su pastiglia KBr**

---

Per frequenze comprese tra 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , si osserva la banda di assorbimento dello stretching del legame Ti-O della titania anatase, con un massimo a circa 560  $\text{cm}^{-1}$ . [18]

Tra 980 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , si possono poi osservare le seguenti bande:

- a circa 980  $\text{cm}^{-1}$  si ha lo stretching del legame W=O delle specie wolframiliche in corrispondenza alla banda che viene assegnata allo stretching di V=O in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo; per i campioni a più alto contenuto di vanadio, vi si sovrappone parzialmente la banda a 1020  $\text{cm}^{-1}$  relativa alla vibrazione 980  $\text{cm}^{-1}$  ;

- il picco a 950  $\text{cm}^{-1}$ , viene assegnato allo stretching del legame V-O, dovuto ai metavanadati;

- a 700  $\text{cm}^{-1}$  si osserva lo stretching di strutture quali WO<sub>3</sub> e sue strutture idrate (e.g. WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) corrispondenti ad una coordinazione ottaedrica del tungsteno, in assenza di doppi legami W=O, come per WO<sub>3</sub> polimorfo;

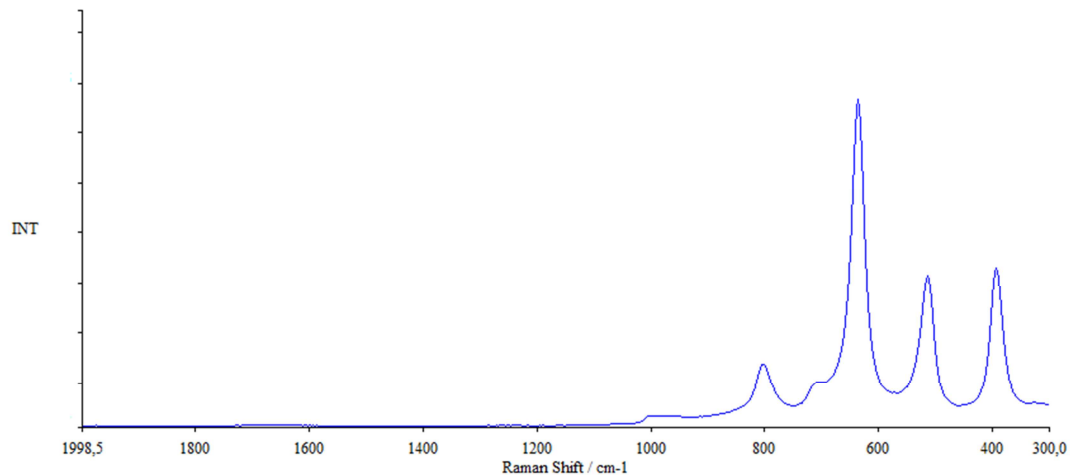
- a 1620 e a circa 3400  $\text{cm}^{-1}$  sono presenti le bande attribuite rispettivamente allo scissoring e allo stretching del legame O-H dell'acqua. [19]

### **Caratterizzazione Raman dei catalizzatori [18]**

In ambito sempre di studi di tipo vibrazionale possiamo esaminare gli spettri condotti tramite spettroscopia Raman, per studiare dispersione e stati di valenza dei metalli.

Per ogni spettro sono state effettuate quattro analisi di accumulo, con ogni analisi pari a 10 secondi, questo per diminuire il rumore di fondo ed eventuali spike, dovuti a raggi cosmici.

I catalizzatori sono stati analizzati a temperatura ambiente ed in aria.

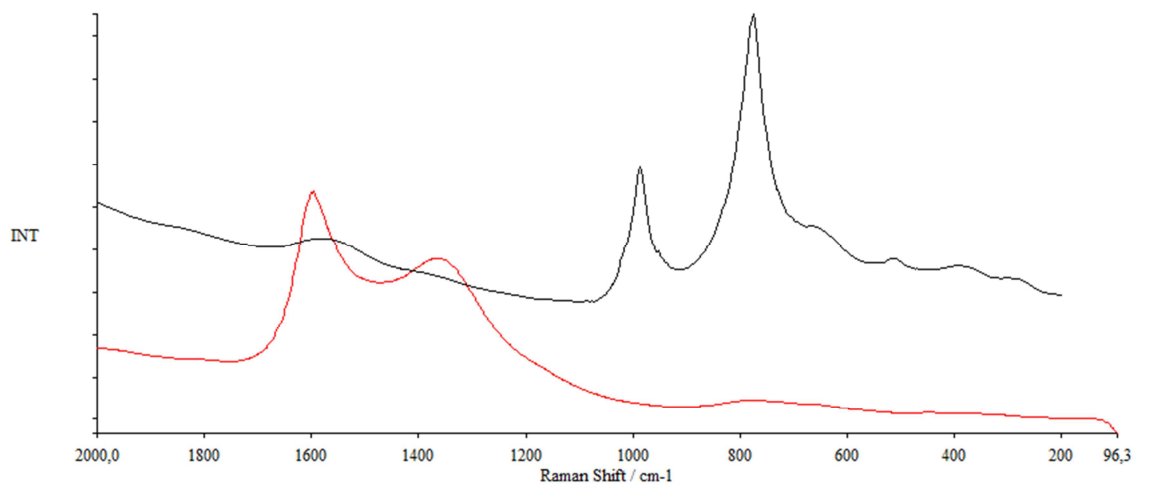


**Figura 1 – Raman a temperatura ambiente di  $WO_3/TiO_2$**

I picchi (in Figura 19) a 395 512 e 635  $cm^{-1}$  sono riferiti al segnale del  $TiO_2$ , mentre i picchi a 790 e 980  $cm^{-1}$  sono associati allo stretching  $W=O$  e  $V=O$  sono dovuti a specie monomeriche tungstiche e vanadiliche.

Nel campione di ossido di tungsteno all' 8% supportato di  $TiO_2$  (Fig.2) gli assorbimenti a 800-980  $cm^{-1}$  sono associati rispettivamente, allo stretching del  $W=O$  delle specie tungstiche, ed allo stretching  $W=O$  delle strutture  $WO_3$ .

Per quanto riguarda i catalizzatori di ZrNbVO calcinati sia in aria che aria-azoto (nella figura sottostante),



**Figura 20 – Spettro Raman dei catalizzatori calcinati (-)ZrNbVO a, (-)ZrNbVO aa**

---

Nel catalizzatore calcinato interamente in aria abbiamo una banda a  $980\text{ cm}^{-1}$ , probabilmente dovuta al vanadio che ha una certa tendenza a distribuirsi sulla superficie come vanadio polimerico, anche se ha una tendenza maggiore a legarsi con se stesso per dare reticoli omogenei di  $\text{V}_2\text{O}_5$ . La banda invece a circa  $800\text{ cm}^{-1}$  evidenzia specie vanadiliche.

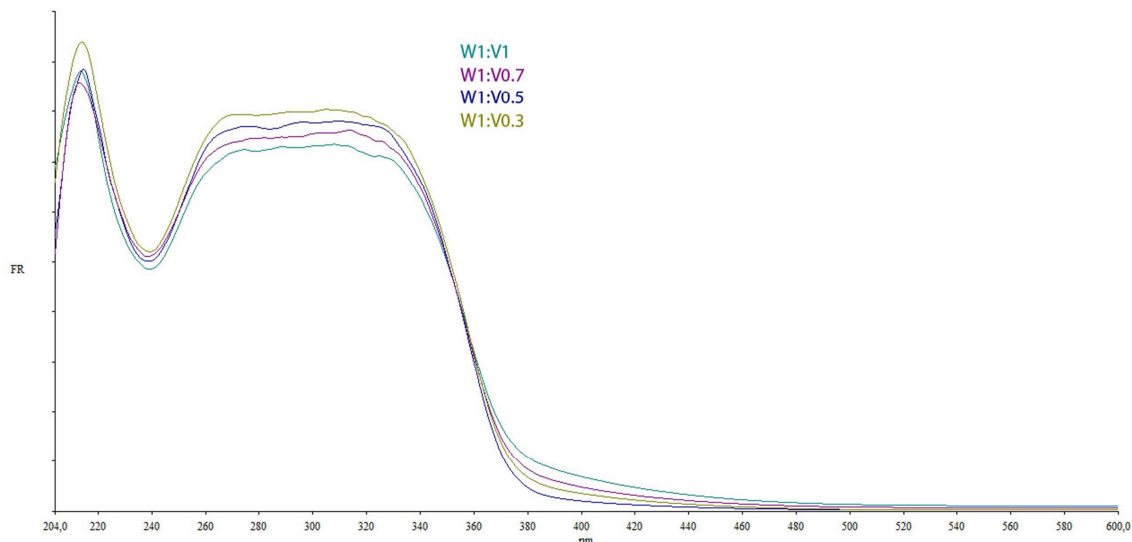
Diversamente, nel catalizzatore calcinato in aria-azoto, la banda a circa  $980$  scompare, mentre quella a  $800$  risulta essere molto attenuata. Questo indica come nel catalizzatore ZrNbVO non si ha la formazione di  $\text{V}_2\text{O}_5$  formando una seconda fase rispetto a quella di ZrNb ossidi, bensì si riesce a creare una fase unica di ossidi misti.

In entrambi gli spettri sono evidenziati picchi a  $1400$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , questi assorbimenti sono dovuti al coke presente sulla superficie, ciò indica che la calcinazione non ha completamente eliminato la parte organica dalla struttura sol-gel, soprattutto in quello calcinato in aria-azoto.

L'isoterma a  $450^\circ\text{C}$  non è quindi bastata a decomporre la fase organica che è rimasta nel catalizzatore, e l'aumento di temperatura successivamente nella seconda rampa fino ai  $740^\circ\text{C}$  ha solo cristallizzato la fase sintetizzata senza contribuire a ulteriore decomposizione del precursore organico a causa dell'azoto usato per proteggere il vanadio.

### **Caratterizzazione mediante spettroscopia UV-vis in riflettanza diffusa**

In Figura 21 sottostante sono riportati gli spettri UV-vis-NIR in riflettanza diffusa dei catalizzatori  $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$



**Figura 21 - UV-vis-NIR spettroscopia in riflettanza diffusa dei catalizzatori freschi**

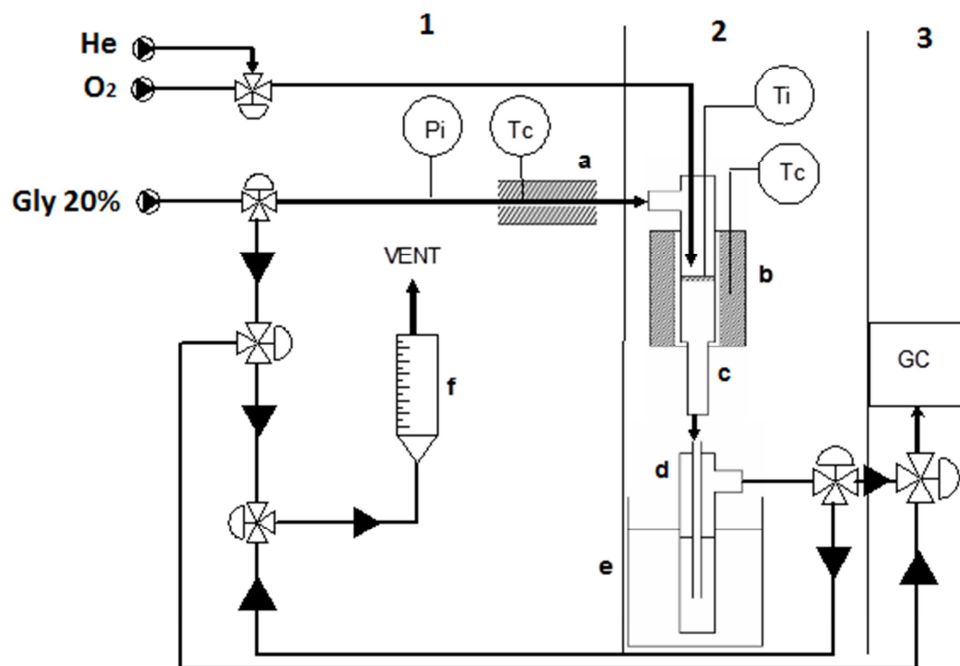
Nella regione che parte dai 340 nm si nota l'assorbimento da parte del campione W1:V0.3 che rispetto al W1:V1 è maggiore, questo dovuto al trasferimento di carica da  $O^{2-}$  a  $W^{6+}$ . Inoltre è possibile vedere come all'aumentare del contenuto di vanadio nella fase attiva del catalizzatore si alzi la spalla a  $380\text{ cm}^{-1}$ , questa è dovuta al  $V^{4+}$  come  $VO^{2+}$  o trova ragione nella perturbazione della banda del  $TiO_2$  dovuto a specie ossido di vanadio. [18]

## 2.3 L'IMPIANTO

L'impianto da laboratorio, utilizzato per la conduzione delle prove catalitiche è realizzato in modo da permettere un facile intervento sia sui parametri operativi (temperatura di reazione, velocità spaziale del flusso di alimentazione e rapporti fra i reagenti entranti), sia sui metodi di analisi cromatografici.

L'intero sistema si può suddividere essenzialmente in tre parti:

- Zona di alimentazione (1), in cui sono situati i dispositivi di controllo per l'invio del flusso di alimentazione;
- Zona di reazione (2), ovvero il cuore dell'impianto costituita dal reattore e dal gorgogliatore per la raccolta dei prodotti condensabili;
- Zona di analisi (3), associata essenzialmente al gascromatografo.



*Figura 22 - Schema di impianto laboratorio, (a) fascia riscaldante alimentazione, (b) forno, (c) reattore, (d) gorgogliatore per assorbimento condensabili, (e) bagno di ghiaccio*

## Zona di alimentazione

In questa parte dell'impianto (zona 1 in figura) avviene la regolazione e la miscelazione dei flussi dei reagenti in ingresso al reattore. Più specificatamente vengono regolati i flussi gassosi dell'elio e dell'ossigeno (entrambi usati puri) attraverso dei mass-flow meter di

---

masse gassose (modello 5850E - Brooks) gestiti da un'apposita centralina e controllati periodicamente attraverso l'uso di un flussimetro a bolle.

La soluzione acquosa di glicerolo viene alimentata per mezzo di una pompa a siringa in un tubo da 1/8 in acciaio AISI 316. Questa linea di alimentazione entra nel reattore e termina ad 1 cm dal letto catalitico dove, trovandosi ad alta temperatura, la soluzione alimentata in fase vapore.

Questo tipo di soluzione viene impiegata per ovviare a problemi di vaporizzazione ed otturazione delle linee che sono presenti quando l'alimentazione viene fatta direttamente in testa al reattore. Per essere comunque certi che tutta la soluzione presente nella linea di alimentazione arrivi al reattore è presente una linea di elio di spurgo che, al termine della fase di accumulo, ne assicura la completa fuoriuscita.

I flussi gassosi (He ed O<sub>2</sub>) alimentati separatamente dal glicerolo vengono preriscaldati con una fascia riscaldante a 290°C in modo da permettere una migliore gestione del profilo di temperatura all'interno del reattore.

## **Zona di reazione**

Come si vede nella zona 2 viene utilizzato un reattore tubolare a flusso in vetro lavorante a pressione atmosferica, di lunghezza pari a 42 cm e diametro interno pari a 1.15 cm, riscaldato in un forno elettrico.

Il catalizzatore, sostenuto da un setto sul quale viene posta della lana di quarzo, viene introdotto sotto forma di pellets di diametro compreso fra 0.251 e 0.599 mm.

In uscita al reattore è posizionato un gorgogliatore in vetro con terminale in vetro sinterizzato, riempito di acqua distillata, che ha lo



---

scopo di permettere la condensazione dei prodotti condensabili presenti in uscita dal reattore e di inviare quelli incondensabili direttamente al gascromatografo per un'analisi al TCD on-line.

Il gorgogliatore è immerso in ghiaccio questo per migliorare l'assorbimento dei gas più volatili.

### **Zona di analisi**

Nella zona 3, con il gascromatografo, Hewlett Packard 5890 Series II, con elio come gas di trasporto, è stato possibile analizzare on-line i prodotti incondensabili ed off-line i prodotti condensabili accumulati nella soluzione del gorgogliatore.

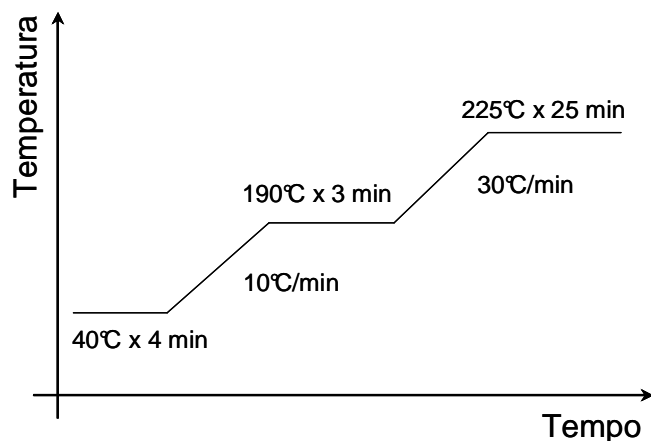
Per separare i prodotti incondensabili, eseguendo un'isoterma di 16 minuti a 80°C, sono state usate due colonne semicapillari della Varian:

- Molsieve 5A, plot fused silica 25m x 0.53 mm 50µM #CP7538: per separare O<sub>2</sub> e CO;
- Silica Plot 30m x 0.53mm 6µm #CP8570: per separare CO<sub>2</sub>

Le uscite di entrambe le colonne sono collegate in parallelo ad un rivelatore a termo conducibilità (TCD)

La separazione dei prodotti condensati nel gorgogliatore viene eseguita in programmata di temperatura, Figura, attraverso l'uso di una colonna semicapillare 125-3232 DB-FFAP 30m x 0.53mm x 1.0µm, rivestita internamente di polietilenglicole modificato con acido tereftalico.

Avendo cambiato la colonna si è dovuto condizionarla in base ai parametri operativi con i quali si intendevano condurre le analisi; ovvero si è condizionata la colonna a 250°C per tutta una notte, e successivamente si sono dovute fare diverse pulizie con elio e acqua.



**Figura 23 - Programmata di temperatura impiegata**

La separazione dei prodotti avviene in base alla polarità ed al numero di atomi di carbonio delle singole molecole. Questa è poi collegata ad un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) alimentata con H<sub>2</sub> e aria.

### **Parametri di alimentazione [20] [21]**

In base a quanto riportato in letteratura e soprattutto nei brevetti industriali attualmente presenti si sono individuate le composizioni di riferimento di alimentazione riportate in tabella:

**Tabella 7 – Rapporti molari espressi in % dell' alimentazione**

	Rapporti molari %
Glicerolo	2
Acqua	40
Elio	54
Ossigeno	4

---

Sono state quindi fatte prove in funzione della temperatura analizzando un range compreso i 290 ed i 410 °C.

## 2.4 PROVE DI REATTIVITA'

Prima di descrivere le prove di reattività fatte, verranno descritte le equazioni usate per l'elaborazione dei dati:

❖ Conversione, X:

$$X = \frac{moli_{IN}^{GLY} - moli_{OUT}^{GLY}}{moli_{IN}^{GLY}} \cdot 100$$

In cui le moli entranti di glicerolo vengono calcolate in base alla differenza di peso della siringa (sapendo l'esatta concentrazione del glicerolo), mentre quelle uscenti vengono determinate analiticamente con il gascromatografo preventivamente tarato.

❖ Resa

$$Resa_j = \frac{n^{\circ}C_{OUT}^j}{n^{\circ}C_{IN}^{GLY}} \cdot 100$$

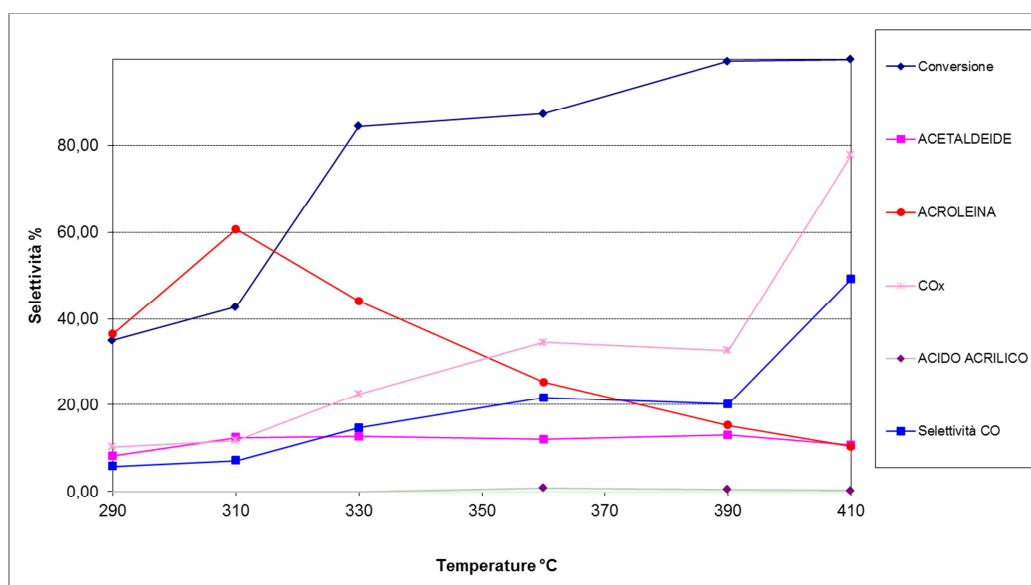
In questo caso le rese vengono riferite, per semplicità, al numero di carboni della molecola. Anche in questo caso le moli uscenti (e quindi il numero di atomi di carbonio relativi) vengono determinati per analisi gascromatografica

## ❖ Selettività

$$Selettività_j = \frac{Re\ sa}{Conversione} \cdot 100$$

### 2.4.1 Reattività TiO<sub>2</sub>

Considerando i catalizzatori supportati, è stato in primis testato il supporto come catalizzatore, per vedere come questo poteva interagire nei confronti della reazione.



**Figura 24 – Reattività del supporto.**

La conversione del glicerolo aumenta all' aumentare della temperatura. Alla temperatura più bassa (290°C), si ha una selettività di acroleina pari a circa il 40%, con picco di selettività, a 310°C, del 60%.

Pertanto l'acidità del supporto ha un ruolo importante nell'attivazione del reagente e nella sua trasformazione. Per quanto riguarda l'acido acrilico, il supporto non si mostra in grado di favorire la reazione di ossidazione da acroleina ad acido acrilico, per cui si ha una selettività pressoché nulla. Quindi l'aumentare della temperatura

durante la reazione non può che portare ad un aumento della selettività di CO e CO<sub>x</sub>.

Per questo si decide di eseguire un'analisi TPD per riuscire a determinare l'acidità del catalizzatore (Figura 30), ed un'analisi BET per determinarne l'area superficiale ( 22 m<sup>2</sup>/g ).

## 2.4.2 WO<sub>3</sub> bulk, struttura ortorombica

Possiamo osservare dal grafico sottostante che la conversione risulta essere pari al 100%, l'acroleina alla temperatura di 290°C ha una selettività pari al 65% per poi diminuire fino al 18%. I CO<sub>x</sub> hanno un trend di selettività crescente all'aumentare della temperatura di reazione, mentre i pesanti hanno un andamento crescente, con un massimo di selettività pari al 40% a 330°C e successivamente scendono fino al valore di selettività di partenza, 7% circa. L'acido acrilico invece ha a temperatura di 290°C la selettività massima pari a 5% successivamente a 310°C crolla all'1% per poi riprendere una tendenza crescente.

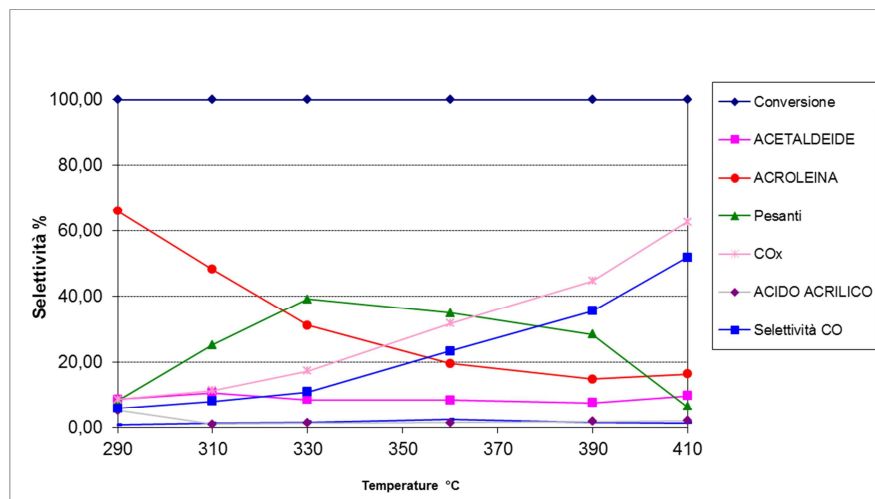
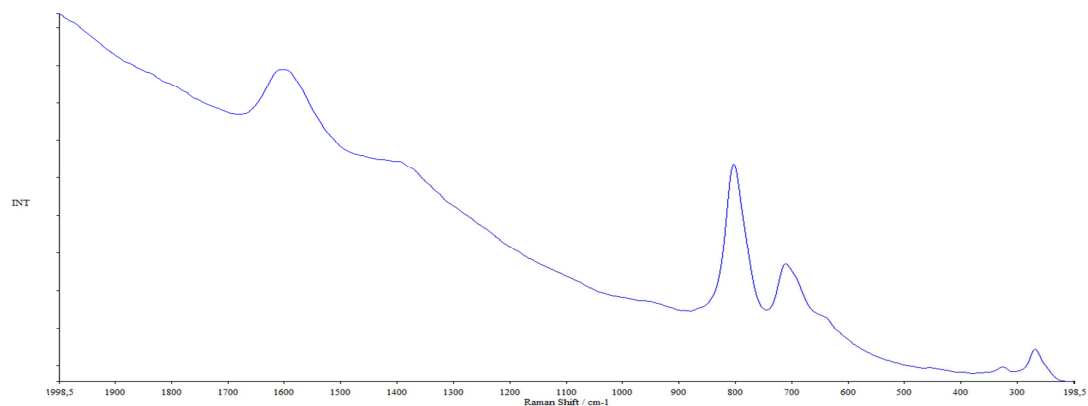


Figura 25 – Reattività catalizzatore WO<sub>3</sub> in struttura ortorombica

---

Avendo ottenuto i precedenti risultati si è deciso di studiare i sistemi supportati di  $\text{WO}_3$  prendendo anche in considerazione diversi ricoprimenti.

Si vuole osservare lo spettro Raman del catalizzatore scaricato per vedere se vi possono essere cambiamenti durante reazione della struttura sintetizzato:



**Figura 26 – Spettro Raman  $\text{WO}_3$  scaricato**

Due picchi con assorbimento elevati sono collocati a 800 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , il primo dipende dalle specie tungstiche presenti. Il picco a 980  $\text{cm}^{-1}$  può essere associato allo stretching del  $\text{W}=\text{O}$  del  $\text{WO}_3$ , l'assorbimento a 800  $\text{cm}^{-1}$  lo si può associare a allo stretching del  $\text{W}-\text{O}$  delle strutture similari a  $\text{WO}_3$ , o a sue forme idrate, come  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La posizione di queste bande dovrebbero corrispondere a specie in cui il tungsteno è in ambiente ottaedrico (questo ci indica che nell'ossido di tungsteno ci sono specie polimorfiche).

Queste specie polimorfiche presenti, sono confermate da deboli picchi osservabili a basse frequenze, 324 e 273  $\text{cm}^{-1}$ , dovuti alla deformazione del legame  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  [18].

Gli elevati assorbimenti a 1400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  visibili a temperatura ambiente sono dovuti all'adsorbimento del coke da parte del catalizzatore; coke responsabile della disattivazione del catalizzatore.

### 2.4.3 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 2%

Successivamente è stato provato il catalizzatore WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con una percentuale di fase attiva pari al 2%, per vedere come questo tipo di ricoprimento poteva influenzare, in termini di acidità, il catalizzatore.

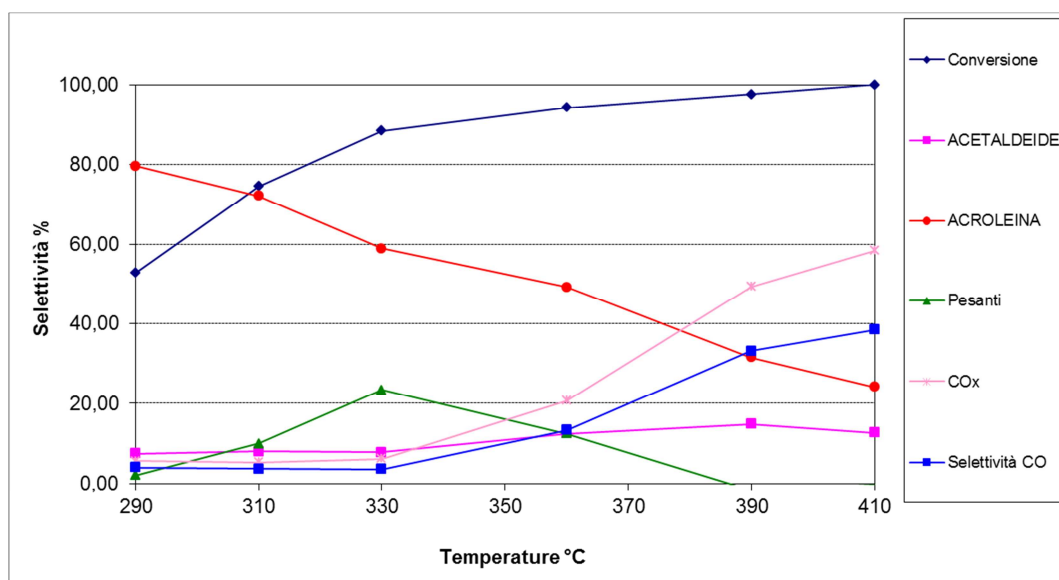


Figura 27 – Test eseguito su catalizzatore fresco WO<sub>2</sub>

Alla temperatura più bassa di prova, si ha conversione non completa del glicerolo, circa 55%, con un'elevatissima selettività in acroleina, pari all' 80%, i restanti prodotti principali sono CO e CO<sub>x</sub>, acetaldeide e formazione di pesanti. All' aumentare della temperatura assistiamo ad un aumento della conversione ed ad una contestuale diminuzione di acroleina che tende a formare prodotti di tipo secondario: in particolare CO<sub>x</sub> e acetaldeide.

Per pesanti si intendono quei prodotti che non si riescono a rilevare attraverso il gascromatografo, in quanto non si riesce a vaporizzarli, essi sono ottenuti attraverso un calcolo di ammanco al bilancio sul totale delle rese, esso infatti può essere espresso come:

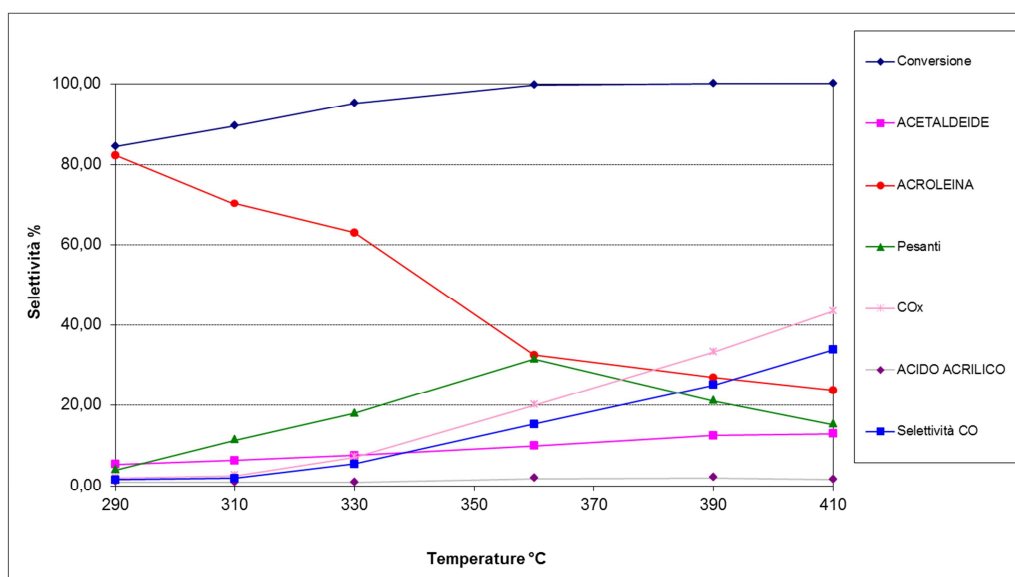
$$R_x = 1 - \frac{\sum R_p}{X}$$

Questi hanno un andamento crescente partendo da temperatura di 290°C con massimo a 330°C dopodiché iniziano ad avere un andamento decrescente, questo perché aumentando ulteriormente la temperatura del letto catalitico, si tende all'ossidazione totale.

Avendo riscontrato una buona acidità nella fase attiva di  $WO_3$  si vuole vedere come la quantità di ricoprimento influenzi l'acidità del catalizzatore e l'attività sulla reazione di studio.

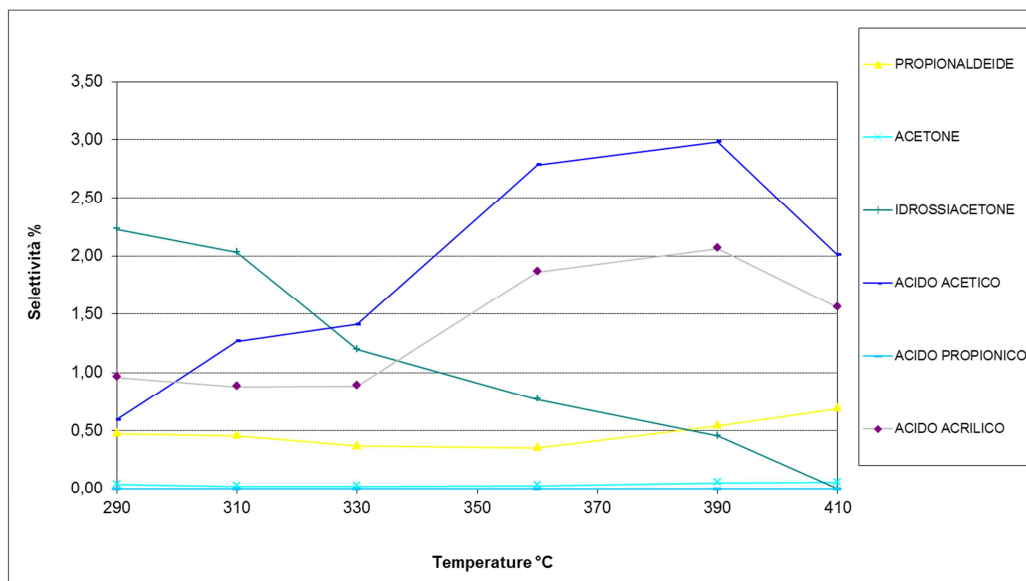
#### 2.4.4 $WO_3/TiO_2$ 8%

Per questo motivo viene sintetizzato e testato il catalizzatore  $WO_3/TiO_2$  8%. I risultati della prova catalitica vengono riportati in grafico (Figura 28).



**Figura 28 – Catalizzatore WO8 fresco. Prodotti primari della reazione**





**Figura 29 – Catalizzatore WO8 fresco. Prodotti secondari**

A Temperatura di 290°C abbiamo una conversione dell'85% con selettività in acroleina pari all'83%, acetaldeide, pesanti e CO<sub>x</sub> sono dell'ordine del 2%. All'aumentare della temperatura abbiamo la conversione che, come prevedibile, aumenta ed a 360°C arriva al 100%, la selettività in acroleina diminuisce andando a formare prodotti pesanti con un massimo a 360°C. L'andamento dell'acetaldeide tende ad aumentare durante le prove a diversa temperatura, anche se l'aumento di pendenza è minimo; la selettività in ossidi di carbonio aumenta fino alla temperatura di 410°C dove si ha una selettività complessiva del 43%.

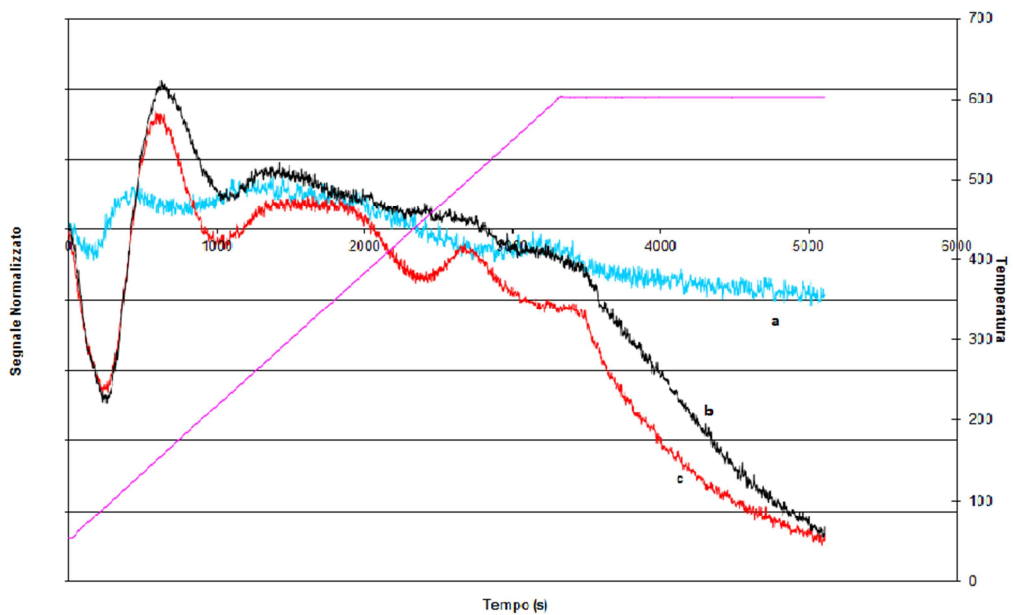
L'andamento della selettività dell'acido acrilico può essere spiegato in modo più appropriato attraverso il grafico in Figura 29, in cui sono stati inseriti i prodotti secondari, quest'ultimo infatti mostra un andamento stabile nelle prime prove di temperatura, successivamente risulta essere crescente fino a 390°C dove ha un massimo per poi calare nella prova successiva.

L'acido acetico mostra un andamento analogo, con selettività di poco superiore a quella dell'acido acrilico. Si è visto quindi come la fase attiva WO<sub>3</sub> abbia tendenze prevalentemente acide, infatti la

---

reazione di ossidazione avviene solo a temperature elevate, mentre a temperature più basse avviene molto bene il processo di disidratazione del glicerolo per la formazione di acroleina.

A questo proposito viene condotta un'analisi TPD in modo da correlare le selettività dell'acroleina con l'acidità del catalizzatore impiegato:



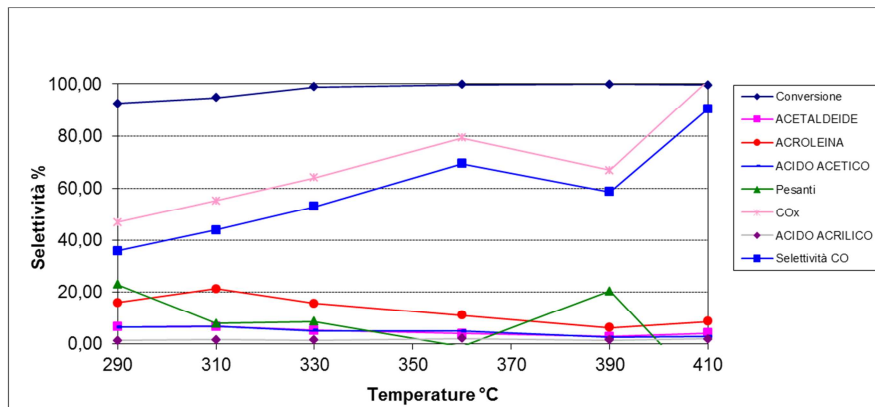
**Figura 30 – Profili TPD dei catalizzatori freschi di: (a)  $TiO_2$ , (b)  $WO_2$ , (c)  $WO_3$**

### 2.4.5 Reattività catalizzatori WV 8% su $TiO_2$

Visti i risultati ottenuti col supportare l'ossido di tungsteno si decide di sintetizzare i prossimi catalizzatori con una percentuale di fase attiva ( $WO_3+V_2O_5$ ) pari all'8% questo perché il ricoprimento a multistrato garantisce, rispetto a quello monostrato, a parità di

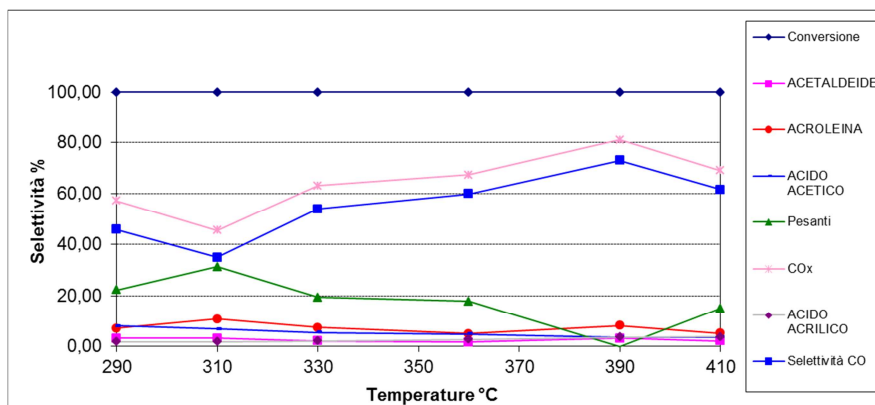
temperatura una conversione maggiore, una selettività maggiore in acroleina e minore quantità di CO<sub>x</sub> prodotti.

Il catalizzatore W1:V1 mostra un'elevata attività già alla temperatura minima, infatti si osserva una conversione del 93%, l'acroleina prodotta ha una selettività del 18% che si mantiene stabile fino a 360°C per poi diminuire nelle prove a 390 e 410°C. Pressoché stabili risultano la selettività in acetaldeide e in acido acetico in tutto il range di temperature esplorate con valori del 6% circa. La selettività di acido acrilico si attesta a circa 2% per tutte le prove, gli ossidi di carbonio invece hanno selettività molto elevate, il 50% a 290°C fino a 100% a 410°C (Figura 31)



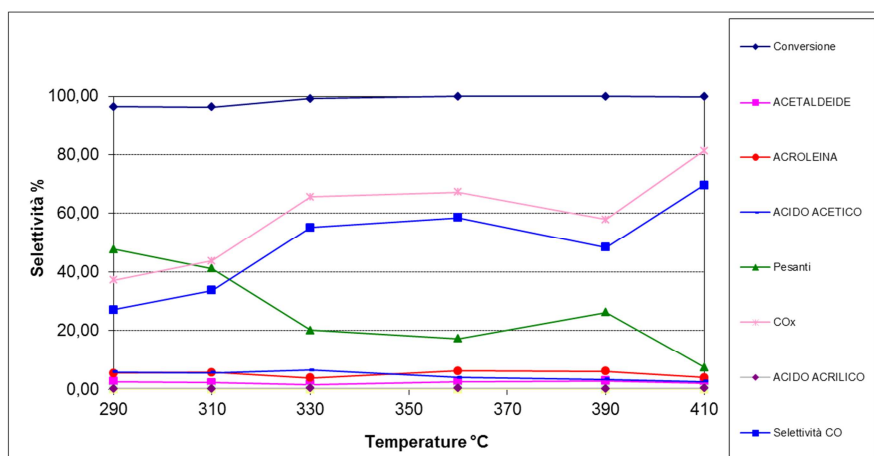
**Figura 31 – Catalizzatore: W1:V1 su titania come supporto; 0.1660 g catalizzatore caricato in reattore letto fisso**

La prova con catalizzatore W1:V0.7 evidenzia conversione totale già a 290°C, la selettività di acido acrilico è intorno al 10% insieme all'acido acetico ed all'acetaldeide. I pesanti si attestano al 20% circa per tutte le temperature di reazione, salvo la prova a 310°C in cui aumentano fino al 30% per poi calare a 390°C. L'aumento di temperatura incrementa la formazione CO<sub>x</sub> si va dal 50 al 80%. Alta selettività di questi ultimi nonostante si sia diminuita qua quantità di vanadio, all'interno del catalizzatore, rispetto la prova precedente (vedi Figura 32)



**Figura 32 – catalizzatore W1:V0.7**

Nella prova di reattività del W1:V0.5 si ha un' alta attività del catalizzatore, con una conversione pari al 100%, i CO<sub>x</sub> hanno un andamento della selettività minore rispetto a quello del catalizzatore W1:V0.7, come si può osservare nel grafico sottostante:

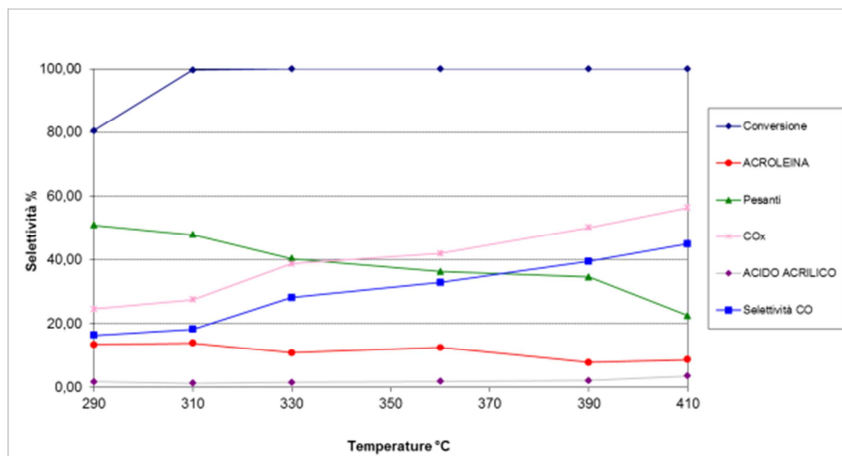


**Figura 33 – Catalizzatore W1:V0.5**

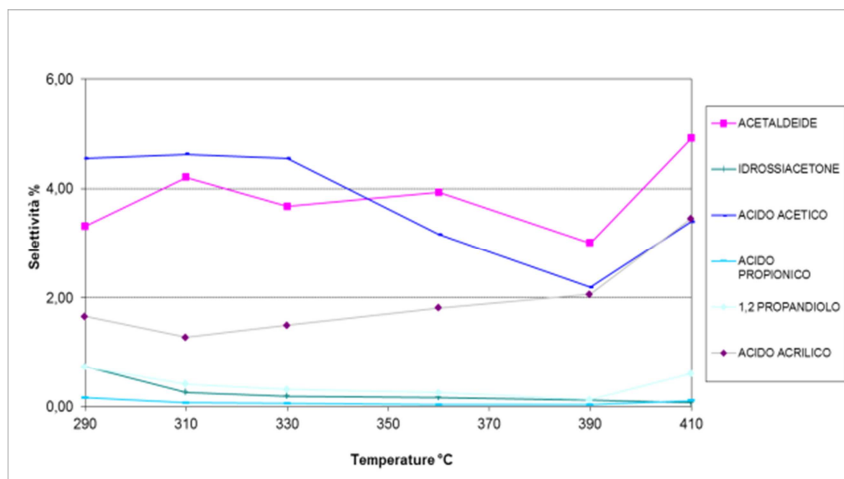
I pesanti hanno a 290°C il 50% di selettività, la quale diminuisce progressivamente all' aumentare della temperatura.

La selettività in acido acrilico, sebbene si stia abbassando la quantità di vanadio all' interno del catalizzatore, ha un valore relativamente basso, il quale aumenta linearmente fino ai 390°C in cui si ha il massimo di resa, pari al 2-3%, per poi diminuire alla temperatura di 410°C.

Infine sono state eseguite prove sul W1:V0.3 in cui si può osservare un sensibile calo della selettività in CO<sub>x</sub> ed un aumento della selettività in acroleina (Figura 34) rispetto ai catalizzatori utilizzati in precedenza. I pesanti hanno un andamento della selettività decrescente durante le prove, lo stesso accade per quanto riguarda la selettività in acroleina che risulta essere pari al 13% ad inizio prova fino ad arrivare al 9% alla massima temperatura. Nel secondo grafico in Figura 35 vengono riportati i prodotti con basse selettività. Acido propionico ed 1-2-propandiolo hanno una selettività durante tutte le prove sostanzialmente stazionaria, l'acido acetico e l'acetaldeide hanno invece una più alta selettività che tende a diminuire all'aumentare della temperatura. L'acido acrilico mostra un andamento crescente fino a temperatura di 410°C in cui raggiunge il valore del 3%.



**Figura 34 – W1:V0.3, prodotti a selettività maggiore**



**Figura 35 – W1:V0.3, prodotti a basse selettività**

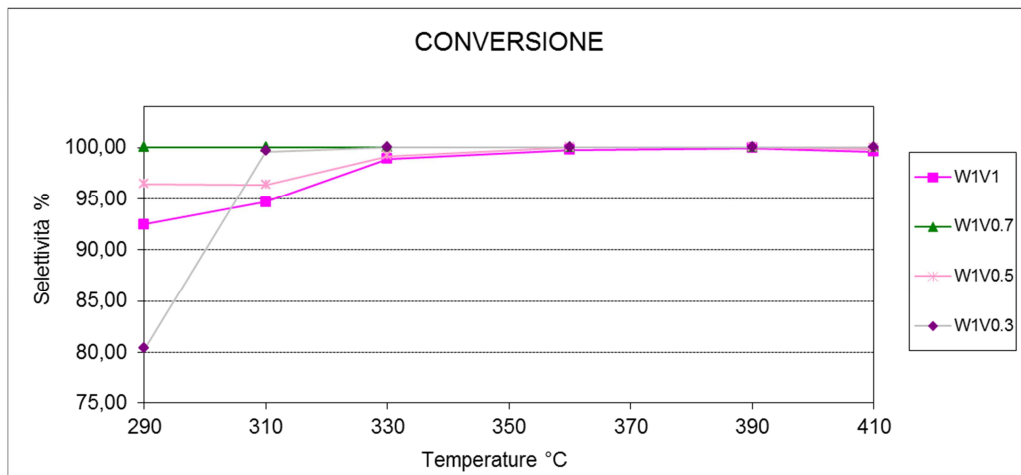
## 2.4.6 Confronto tra catalizzatori WV con diverso rapporto atomico

Per riuscire a fare ora un confronto del gruppo di catalizzatori WV, verranno proposti grafici in cui saranno evidenziati i prodotti principali della reazione in oggetto.

Considerando i valori di conversione ottenuti alla temperatura più bassa (360°C), si nota che l'attività del catalizzatore aumenta all'aumentare del contenuto di V (conversione  $W1V0.3 < W1V0.5 < W1V0.7$ ), fino al raggiungimento di un valore massimo (conversione  $W1V0.7 > W1V1$ ). Poiché il primo stadio del processo è la disidratazione di glicerolo ad acroleina (reazione catalizzata dai siti acidi), un aumento di attività al crescere del contenuto di centri ossidanti implica la presenza di una seconda reazione primaria, il cui contributo aumenta all'aumentare del contenuto di V; questa reazione è costituita dalla trasformazione diretta di glicerolo (a CO mediante reforming o

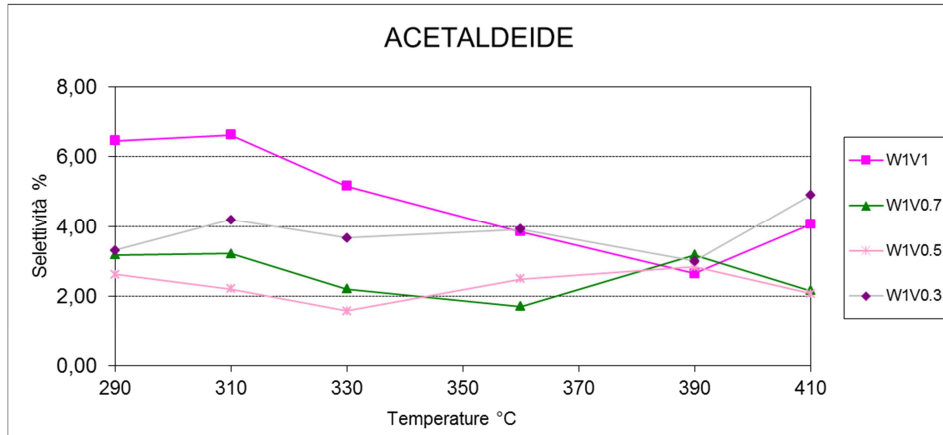
decomposizione, o a CO<sub>2</sub> mediante combustione); questa ipotesi verrà confermata dalle prove fatte variando il tempo di contatto.

Il calo di attività osservato in corrispondenza del rapporto W1:V1 è spiegabile ipotizzando la formazione di aggregati di ossido di vanadio (la cui formazione è ovviamente favorita al crescere del contenuto di ione V), la cui attività intrinseca è minore di quella degli ioni V in forma dispersa. Si osserva inoltre un secondo aspetto interessante; mentre l'andamento della conversione in funzione della temperatura per il campione a basso contenuto di V (W1:V0.3) è simile a quello osservato con WO<sub>3</sub>, per i campioni a contenuto di V superiore si nota un andamento differente, con aumento più graduale (cioè meno repentino) della conversione, che sembrerebbe indicare la presenza di una reazione avente energia di attivazione differente rispetto a quella presente nei campioni WO<sub>3</sub> e W1V0.3; pertanto, anche questa osservazione conferma l'ipotesi sopra detta, in merito alla presenza di un secondo contributo alla conversione del glicerolo, costituito dalla decomposizione o reforming del glicerolo, che diventa sempre più importante al crescere del contenuto di V.



**Figura 36 – Confronto conversione dei catalizzatori WV**

Il catalizzatore W1:V1 ha una maggiore selettività nei confronti dell'acetaldeide, osservabile nel grafico sottostante,

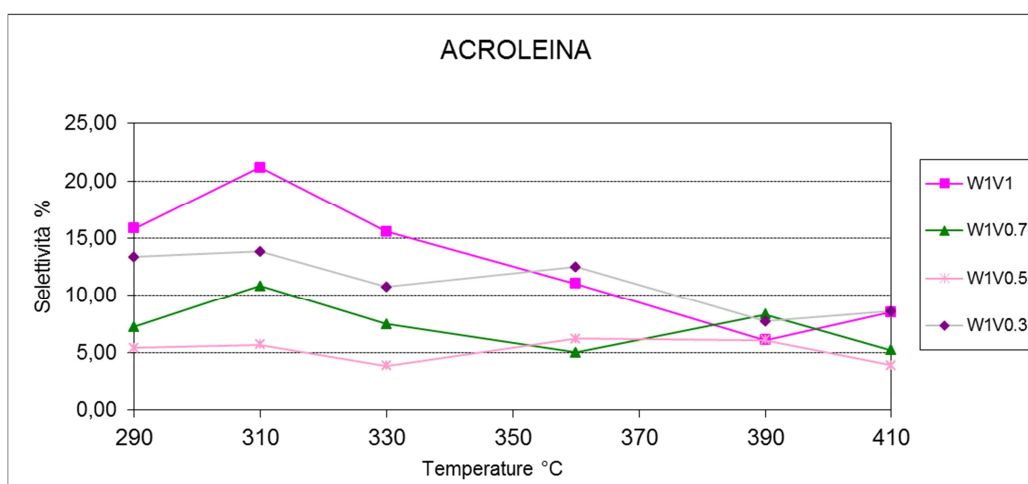


**Figura 37 – Confronto WV su acetaldeide**

L'effetto del rapporto W/V sulla selettività ad acroleina è illustrato in Figura 38. In generale, all'aumentare della temperatura la selettività ad acroleina non varia in modo importante (W1:V0.3 e W1:V0.5), oppure mostra un massimo a 310°C. Per quanto riguarda l'effetto del rapporto W/V sulla selettività, si ha inizialmente una diminuzione passando da W:1V0.3 a W1:V0.5, e poi un aumento di selettività per ulteriori incrementi del contenuto di V; il campione W1V1 è quello che raggiunge il massimo valore di selettività ad acroleina. Questo andamento è spiegabile tenendo conto che esso è determinato dalla sovrapposizione di più effetti concomitanti, conseguenti all'aumento del contenuto di V: (a) la diminuzione della efficacia nella trasformazione di glicerolo ad acroleina, dovuta alla diminuzione del contenuto di W; (b) l'aumento della velocità di trasformazione dell'acroleina (oltre che del glicerolo) a prodotti di ossidazione e/o reforming; (c) la diminuzione della formazione di prodotti pesanti a partire da acroleina, reazione catalizzata da centri acidi e quindi sfavorita all'aumentare del contenuto di V. Gli effetti (a)



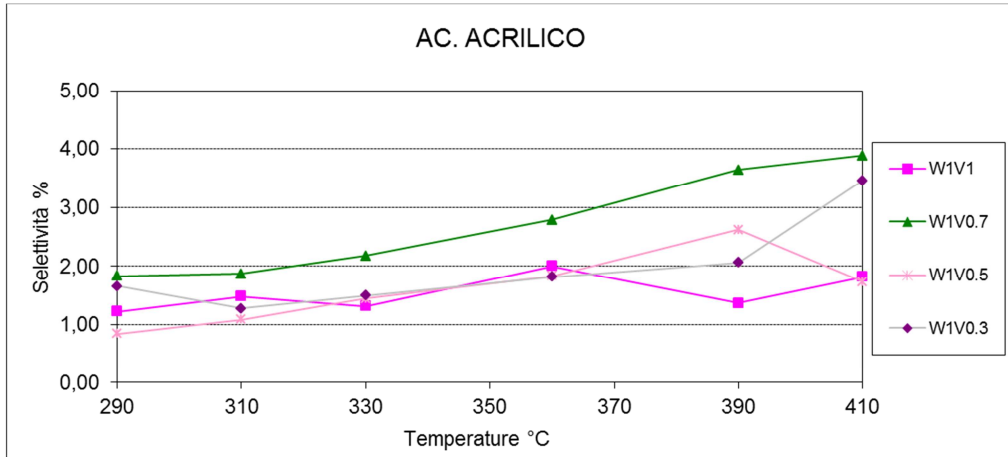
e (b) dovrebbero entrambi portare ad una diminuzione della selettività ad acroleina, a favore della formazione di acido acrilico o di altri prodotti di ossidazione, mentre il (c) dovrebbe aumentare la selettività ad acroleina; è quindi probabile che l'effetto (c) sia quello che più contribuisce alla selettività ad acroleina relativamente elevata osservata col campione W1:V1. Le prove col tempo di contatto confermeranno la presenza delle reazioni indicate come quelle che maggiormente contribuiscono a determinare le selettività nei principali prodotti.



**Figura 38 – Confronto acroleina**

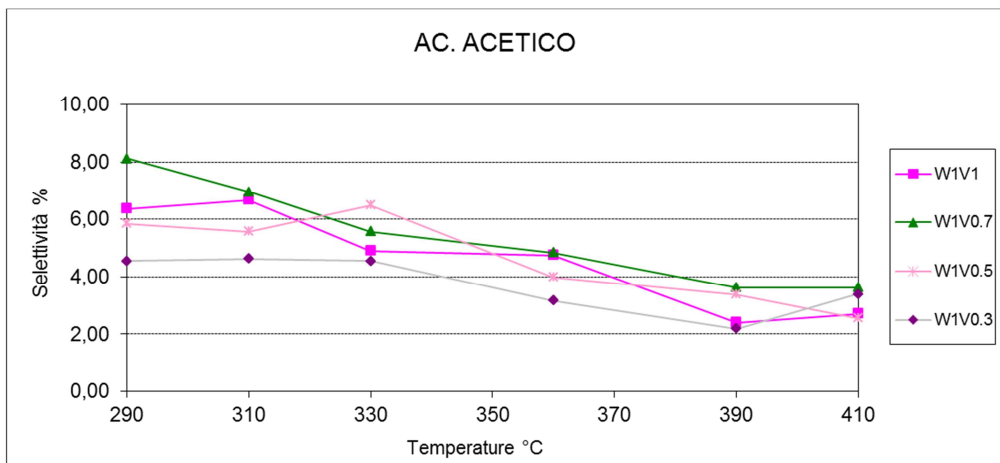
Per quanto riguarda invece la formazione di acido acrilico, si nota che purtroppo la selettività conseguita è bassa per tutti i campioni, e che quella più elevata si ottiene con il catalizzatore W1V0.7; questo campione probabilmente è quello in cui si ha ancora V sufficientemente disperso da dare elevata conversione del glicerolo (per reazione di decomposizione/reforming), ed al contempo la migliore selettività ad acido acrilico. Il campione W1V1, pur mostrando come caratteristica principale la bassa formazione di prodotti pesanti (caratteristica sicuramente positiva, conseguenza della quantità relativamente bassa di centri acidi), tuttavia catalizza prevalentemente il

reforming/ossidazione parziale dell'acroleina a CO e, anche se in minor quantità, la formazione di CO<sub>2</sub>, ed è quindi meno selettivo ad acido acrilico.



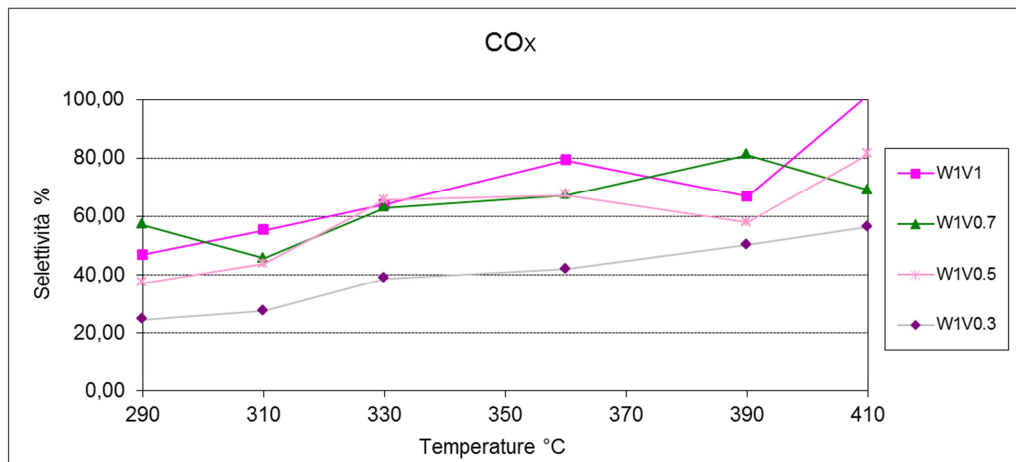
**Figura 39 – Confronto acido acrilico**

Nell' acido acetico si evidenzia un andamento discendente compreso tra l' 8 ed il 4 % per la prova a 290°C, mentre 3 e 4% per la prova a 410°C. Il catalizzatore W1:V0.3 evidenzia una performance migliore in quanto è quello con meno vanadio quindi con meno potere ossidante.



**Figura 40 – Confronto acido acetico**

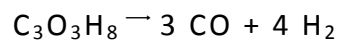
La formazione di CO aumenta sensibilmente al crescere della temperatura, e soprattutto al crescere del contenuto di V nei campioni. Si può quindi affermare che il V è un catalizzatore efficace nel reforming o decomposizione del glicerolo, e potrebbe anche catalizzare la reazione di WGS di trasformazione del CO a CO<sub>2</sub>, in presenza delle grandi quantità di acqua che vengono alimentate. Anche in questo caso, l'idrogeno eventualmente formato verrebbe ossidato ad acqua.



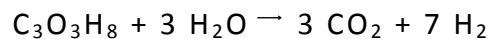
**Figura 41 – Confronto CO<sub>x</sub>**

Rimane da chiarire il meccanismo attraverso cui si formano le grandi quantità di CO osservate. Poiché la quantità maggiore di CO si forma per reazione primaria, faremo alcune considerazioni sulle reazioni che possono portare alla formazione di CO da glicerolo:

❖ decomposizione del glicerolo:

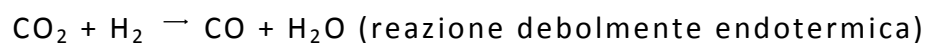


❖ reforming del glicerolo:



Il reforming diretto del glicerolo porterebbe ad una elevata quantità di CO<sub>2</sub>, che però potrebbe essere trasformata a CO via RWGS:

❖ Reverse Water-Gas-Shift.



---

Al contrario, nella decomposizione del glicerolo a CO (reazione che in letteratura viene considerata quella prevalente nel reforming del glicerolo, ref), la formazione di CO<sub>2</sub> avverrebbe tramite la reazione di WGS:

❖ Water-Gas-Shift.



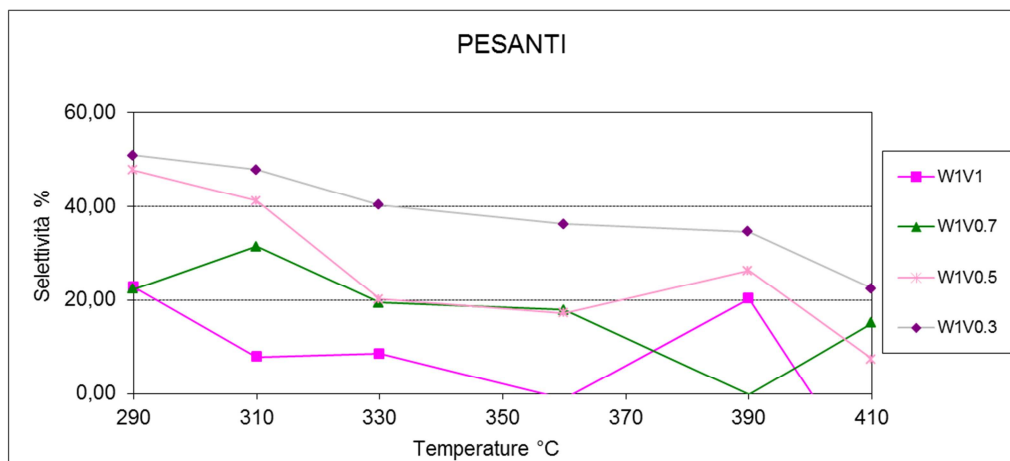
Poiché però l'idrogeno formato viene ossidato ad acqua in presenza di O<sub>2</sub> (non abbiamo osservato la formazione di idrogeno; questo in realtà sarebbe da confermare), se ne deduce che il contributo prevalente alla formazione di CO e CO<sub>2</sub> avviene mediante la combinazione delle reazioni di decomposizione del glicerolo e di WGS. E' però interessante notare che quando abbiamo fatte prove in assenza di ossigeno (si veda il capitolo successivo), non abbiamo osservato la formazione di CO e CO<sub>2</sub> a bassa temperatura. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che la specie catalitica attiva nella decomposizione del glicerolo si forma solo in presenza di ossigeno (per esempio, è possibile che in assenza di ossigeno lo ione V<sup>5+</sup> venga progressivamente ridotto a V<sup>4+</sup>, e che questo ione non sia attivo nella decomposizione del glicerolo); oppure potrebbe essere dovuto al fatto che la presenza di ossigeno è importante perché tramite la combustione dell'idrogeno ad acqua sposta la reazione di WGS verso la formazione di CO<sub>2</sub>, ed infine quindi favorisce la decomposizione del glicerolo (che però immagino sia irreversibile, quindi dovrebbe essere poco influenzata dal fatto che vi sia CO).

Esiste tuttavia una ulteriore possibilità; come dimostreranno le prove descritte nel capitolo successivo, quando si opera in assenza di ossigeno, si ha una veloce disattivazione del catalizzatore, a causa del progressivo accumulo di prodotti pesanti sulla superficie del catalizzatore, e della formazione di coke; è importante osservare che questi prodotti hanno un rapporto C/O e C/H superiore a quello del

---

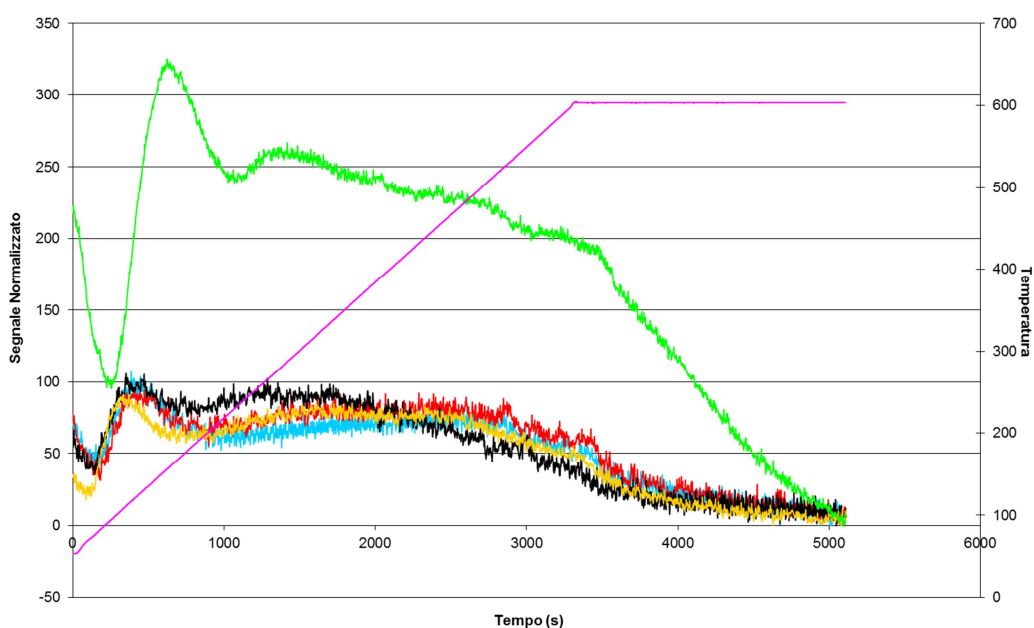
glicerolo, a causa sia delle reazioni di condensazione del glicerolo stesso (con eliminazione di H<sub>2</sub>O), sia della progressiva deidrogenazione dei residui. La presenza di ossigeno porta ad una diminuzione della formazione di prodotti pesanti, ad un aumento della formazione di CO e ad una scomparsa dei fenomeni di disattivazione. Quindi si può affermare che in assenza di ossigeno, il glicerolo tende a dare formazione di prodotti pesanti che si accumulano sul catalizzatore, causandone la disattivazione. Tuttavia, in presenza di ossigeno, questi prodotti vengono ossidati a CO a H<sub>2</sub>O (gassificazione del coke); questa reazione è catalizzata dallo ione vanadio. Essa viene identificata come reazione primaria perché i prodotti pesanti formati direttamente dal glicerolo non desorbono in fase gas (il che ne permetterebbe l'identificazione come prodotti primari), ma vengono direttamente ossidati dall'ossigeno molecolare mentre sono allo stato adsorbito. Il CO viene pertanto identificato come prodotto primario.

Nel grafico sottostante (Figura 42), si osserva una netta diminuzione della formazione di prodotti pesanti all'aumentare del contenuto di V; poiché i prodotti pesanti si formano o per condensazione di glicerolo (reazione cineticamente primaria), o per oligomerizzazione di acroleina (reazione cineticamente secondaria), o per acetalizzazione dell'acroleina con il glicerolo stesso, tutte reazioni che possono essere catalizzate da centri acidi, una diminuzione della quantità di ioni W rende progressivamente meno importanti queste reazioni



**Figura 42 – Confronto pesanti**

Può poi essere condotto uno studio sull' acidità dei quattro catalizzatori WV per poter comprendere meglio la selettività dei prodotti di disidratazione.



**Figura 43 – Profili TPD dei catalizzatori WV: (a)W0.8, (b)W1:V1, (c)W1:V0.7, (d)W1:V0.5, (e)W1:V0.3**

Si può vedere quindi che aumentando la quantità di vanadio all' interno del catalizzatore, si ha una diminuzione di acidità da parte del catalizzato. Questo era prevedibile in quanto all' aumentare del

---

vanadio, diminuisce la quantità di ossido di tungsteno all' interno del catalizzatore.

Integrando le aree dei profili di ogni catalizzatore se ne può definire in grado di acidità, i risultati vengono riportati in

Tabella 8.

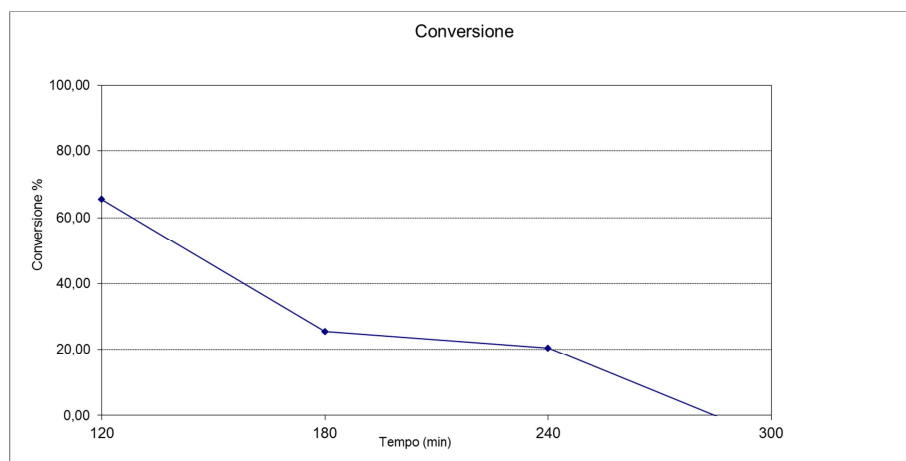
**Tabella 8 – Dispersione siti acidi basata su  $NH_3$  su  $m^2$**

Catalizzatore	moli $NH_3/m^2$
$WO_3-V_2O_5/TiO_2$ W1:V1	$1.2304 \times 10^{-5}$
$WO_3-V_2O_5/TiO_2$ W1:V0.7	$8.84744 \times 10^{-6}$
$WO_3-V_2O_5/TiO_2$ W1:V0.5	$1.01023 \times 10^{-5}$
$WO_3-V_2O_5/TiO_2$ W1:V0.3	$1.18746 \times 10^{-5}$
$WO_3/TiO_2$ 8%	$4.91859 \times 10^{-5}$

Si è visto quindi come il catalizzatore W1:V0.7 risulti essere il migliore in termini di conversione del glicerolo ed in termini di selettività in acido acrilico.

#### **2.4.7 Disattivazione con e senza ossigeno del catalizzatore**

Si è deciso allora di condurre una prova di disattivazione del catalizzatore in assenza di aria, in cui viene alimentata la sola soluzione di glicerolo al 20% in peso con un flusso di 27 ml/min di inerte. La prova di reattività ci permette di valutare i sottoprodotti ed il tempo di disattivazione, dopodiché il catalizzatore verrà rigenerato per vedere se si possono riottenere i valori ottenuti in precedenza.



**Figura 44 – Prova di disattivazione di W1:V0.7 senza ossigeno**

La prova catalitica è stata eseguita in assenza di ossigeno, quindi non sono stati presi in esame  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ .

La temperatura di reazione è stata fissata a  $330^\circ\text{C}$ , buon compromesso tra quantità di acroleina ed acido acrilico prodotti.

Dal grafico emerge che la conversione di glicerolo dopo 120 minuti è al 65%, ed a 290 minuti la conversione si azzerava.

Dopo questa prova il catalizzatore è stato rigenerato attraverso un flusso di ossigeno in inerte, in una percentuale rispettivamente di 2:27 mL/min.

La rigenerazione del catalizzatore è stata monitorata tramite analisi cromatografica TCD per osservare la formazione dei  $\text{CO}_x$ .

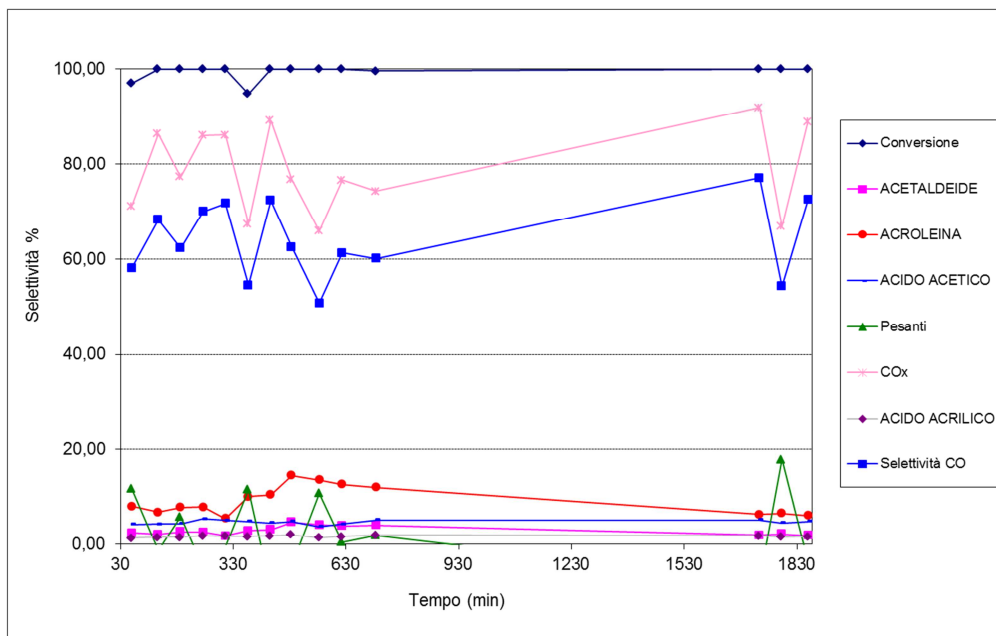
In queste condizioni sono bastati 10 minuti di trattamento per rigenerare 0.1951 g di catalizzatore alla temperatura di  $440^\circ\text{C}$ , necessaria per favorire la termodinamica della combustione senza modificare la struttura del catalizzatore.

Di seguito sono indicate le prove di disattivazione in presenza di  $\text{O}_2$  alla temperatura di  $330^\circ\text{C}$  (grafico riportato in Figura 45) L'alimentazione era costituita da  $\text{He}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Gly}$  nei seguenti rapporti molarli 54%, 4%, 40% e 2%.

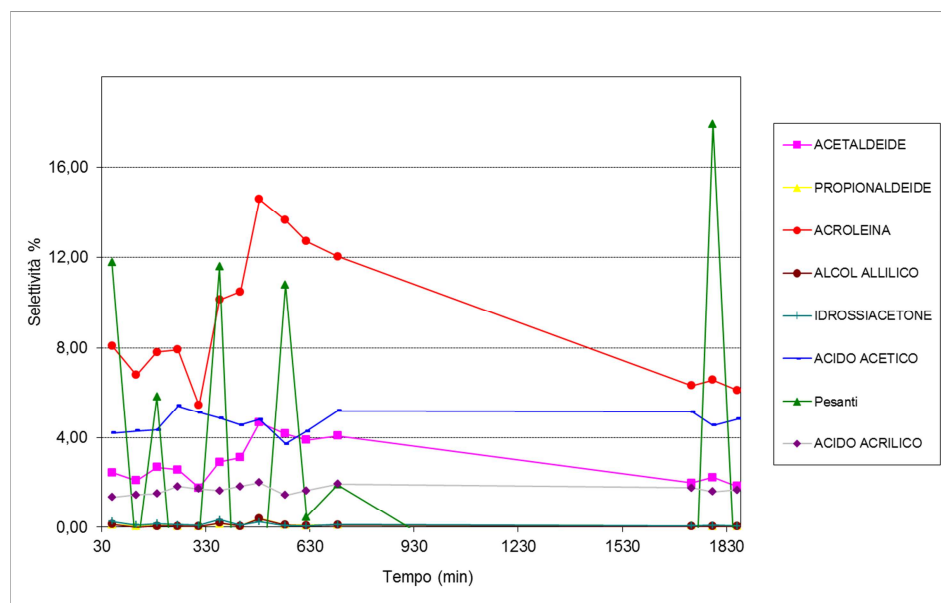


Il grafico di seguito evidenzia come la conversione rimanga totale anche dopo 1800 minuti, il catalizzatore mostra quindi un' ottima attività in condizioni aerobiche.

Andando ad osservare gli andamenti dei prodotti principali, si può osservare come i due principali prodotti aldeidici primari, ovvero acetaldeide ed acroleina, hanno un iniziale aumento della selettività per poi diminuire a tempi più lunghi. Ciò potrebbe essere dovuto alla necessità di un'iniziale periodo di attivazione del catalizzatore, che tuttavia subisce delle modifiche strutturali all'aumentare del tempo di reazione che portano ad una perdita di selettività nei prodotti acido catalizzati. Per quanto riguarda i prodotti di ossidazione, come acido acrilico ed acido acetico, questi hanno un andamento della selettività stabile, probabilmente a causa del loro basso quantitativo.



**Figura 45 – Catalizzatore W1:V0.7, prove di disattivazione in condizioni aerobiche, dopo rigenerazione del catalizzatore. Alimentazione in rapporti molari % [He/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/gly]=[54/4/40/2]**



**Figura 46 – Prodotti a minor selettività della disattivazioni in presenza di  $O_2$**

## 2.4.8 Meccanismo di reazione del WV

Ora si vuole eseguire uno studio sul meccanismo di reazione per la classe di catalizzatori WV supportati su titania anatase.

Per questo, si utilizza il catalizzatore W1:V0.7, ormai preso come riferimento, e si eseguono prove a  $310^\circ\text{C}$  variando il tempo di contatto della reazione.

Il tempo di contatto, è il tempo in cui la nostra alimentazione rimane a contatto con la superficie catalitica. Essendo il nostro reattore assimilabile ad un PFR (flusso a pistone), il tempo di contatto ( $\tau$ ) può essere definito come:

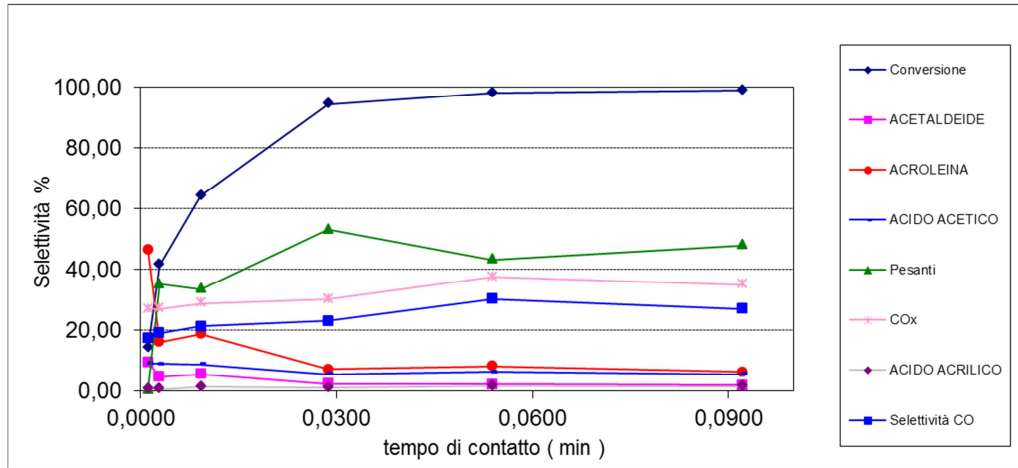
$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad [\text{s}]$$

dove:

$V$ = volume di catalizzatore (mL),

$\dot{V}$ = portata volumetrica alimentazione (mL/s)

Non potendo variare la portata volumetrica a causa di limiti strumentali, si decide di variare il volume del catalizzatore caricato.



**Figura 47 – Prova con W1:V0.7 a temperatura di 310°C variando il tempo di contatto**

Da questo studio è risultato evidente il meccanismo di formazione dell'acido acrilico e l'acroleina riguardante il catalizzatore  $WO_3-V_2O_5/TiO_2$  8%. Si osserva infatti come i prodotti primari, ossia i prodotti la cui selettività è diversa da zero a tempi di contatto tendenti a zero, siano: acroleina, acetaldeide, e  $CO_x$ . In prove precedenti, alimentando il solo glicerolo senza catalizzatore, si è visto come questo possa formare prodotti ad alto peso molecolare ed in parte andare a combustione completa e generare  $CO_x$ . Infatti sono tre le reazioni parallele che avvengono sul glicerolo: disidratazione ad acroleina, ossidazione a  $CO_x$  e formazione di pesanti. Per diminuire il contributo di queste parallele si può pensare di aumentare la velocità lineare, prova riportata in seguito. Per quanto riguarda l'acetaldeide, questa deriva da una trasformazione dell'acroleina quindi essendo elevata sia la conversione che la selettività ad acroleina è lecito pensare che anche la selettività ad acetaldeide sia così elevata già a bassi tempi di contatto essendo un prodotto primario cinetico, ma non propriamente chimico. È evidente invece come sia l'acido acetico che l'acido acrilico

---

siano prodotti secondari avendo selettività nulla a tempi di contatto bassi, infatti si osserva una selettività crescente dei prodotti di ossidazione come l'acido acrilico e  $\text{CO}_x$  ad indicare la loro provenienza da reazioni direttamente o indirettamente consecutive all'acroleina; per l'acido acetico invece si ha un andamento costante. Questo ci indica come il catalizzatore non sia adeguato all'ossidazione ad acido acrilico dall'acroleina, in quanto, aggiungendo vanadio si passa progressivamente dalla formazione di prodotti pesanti alla formazione di CO come prodotti prevalenti.

#### 2.4.9 Reazione ad alta velocità lineare

Considerando la letteratura presente sulla reazione del glicerolo a acroleina [12], si nota come i flussi e volumi di catalizzatori siano più consistenti, per questo viene eseguita una prova aumentando la velocità lineare per studiare un eventuale cambiamento di attività del catalizzatore. La velocità lineare è data da:

$$v_l = \frac{\dot{V}}{\Phi}$$

dove:

$\dot{V}$  = portata volumetrica (mL/min)

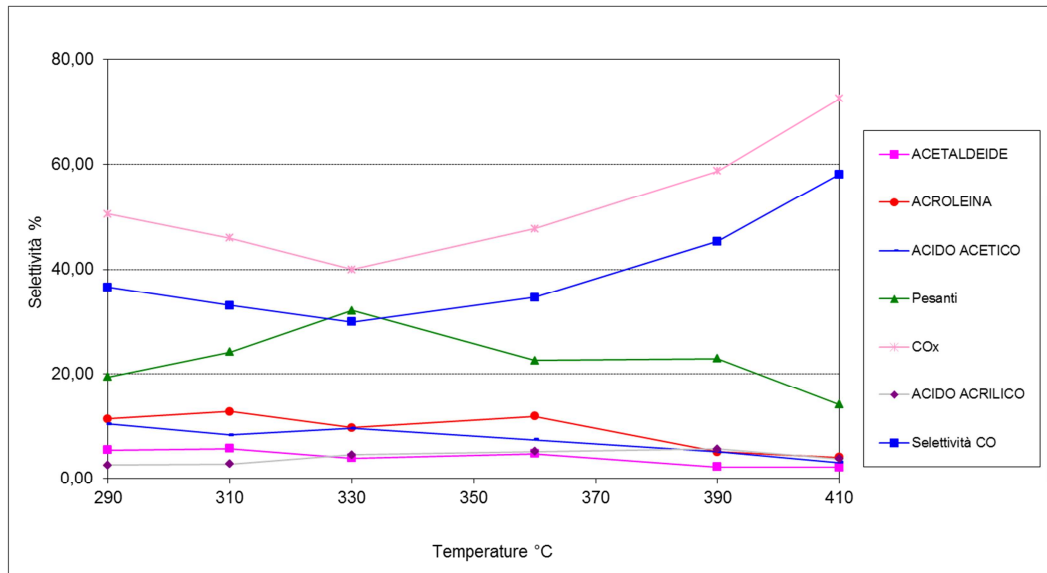
$\Phi$  = sezione del reattore ( $\text{mm}^2$ ),

Rimanendo i flussi di alimentazione un parametro invariabile, si decide di operare sulla sezione del reattore, per fare questo si decide di eseguire un profilo termico del forno per definire il materiale inerte da inserire per diluire il catalizzatore in modo da ridurre la sezione.

Siccome il profilo termico delinea una zona isoterma di 2 cm si disperde il quantitativo di catalizzatore 0.2 mL in 3 cm di corindone.

In questo modo essendo il catalizzatore disperso in un inerte si ottiene un incremento della velocità lineare.

I risultati vengono riportati nel grafico sottostante.



**Figura 48 – Reattività W1:V0.5 ad alta velocità lineare**

Dal grafico si evince come l' aumento della velocità lineare aumenti la selettività, in acido acrilico, in acroleina e faccia cambiare la selettività durante le prove a diversa temperatura dei CO<sub>x</sub> e dei pesanti.

Per un confronto con il rispettivo catalizzatore si riporta la tabella con i dati più salienti riassunti:

**Tabella 9 – Confronto catalizzatore W1:V0.5 tra prova di reattività standard e reattività condotta ad alta velocità lineare**

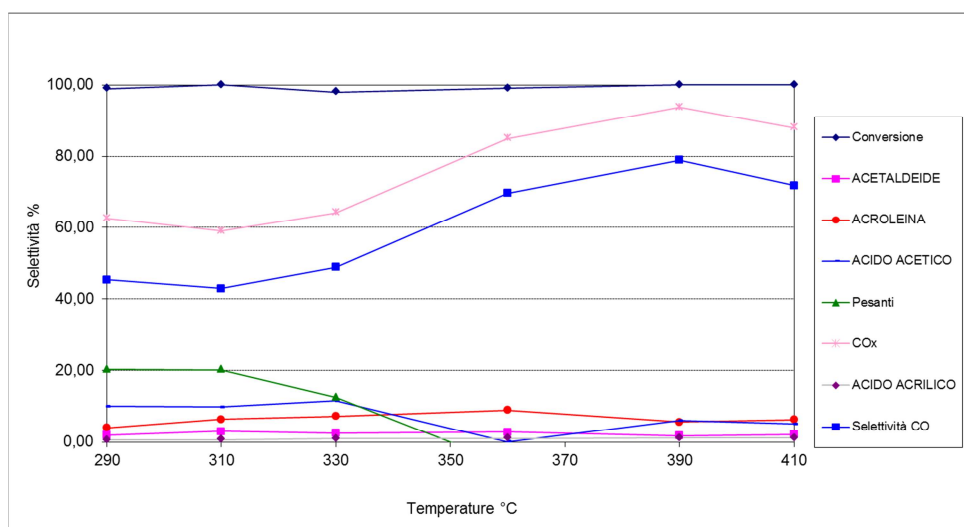
	prova standard	Prova ad alta velocità lineare
Conversione	100%	100%
CO <sub>x</sub>	37-80%	40-90%
Pesanti	7-48%	17-30%
Acroleina	6%	5-12%

Acido acrilico	1-3%	3-5%
Acetaldeide	3%	7%
Acido acetico	6%	5-10%

Questo cambiamento non risulta quindi radicale, le curve e i valori di selettività sono numericamente diversi, ma il loro cambiamento risulta marginale. Si può concludere da questo test che le prove condotte non sono influenzate da fenomeni di tipo diffusivi, benché si abbiano dei cambiamenti.

## 2.4.10 Zr/Nb/V/O a

Di seguito viene riportato il grafico del catalizzatore ZrNbVO calcinato in aria:



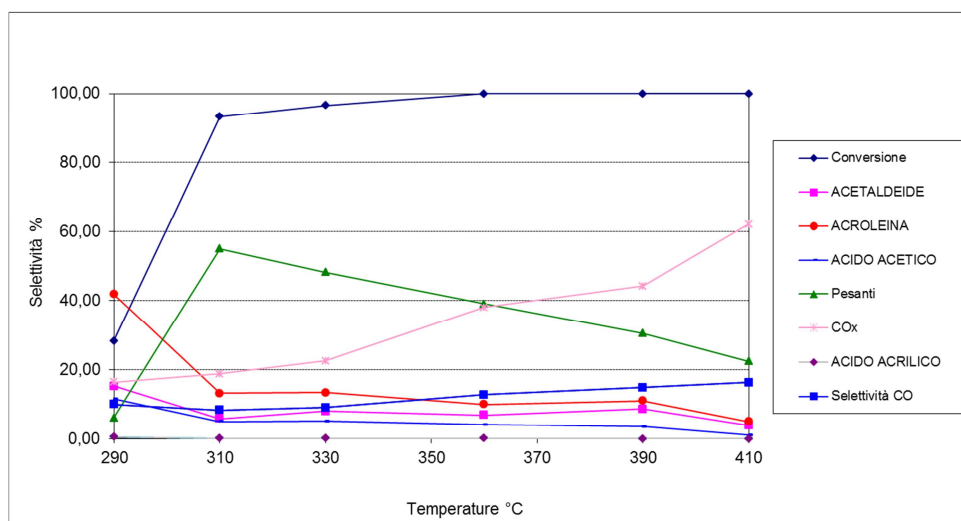
**Figura 49 – Reattività Zr/Nb/V/O calcinato in aria**

Come si può osservare, la conversione è pressoché totale, la selettività dei CO<sub>x</sub> è predominante, il catalizzatore ha fortissima tendenza ad ossidare, le aldeidi presenti hanno una selettività molto bassa (acetaldeide e acroleina), mentre i prodotti di ossidazione

tendono ad avere maggior selettività, come l'acido acetico. I pesanti hanno inizialmente una selettività pari al 20%, aumentando però la temperatura si tende alla demolizione di questi ultimi e alla formazione di prodotti di ossidazione totale.

## 2.4.11 Zr/Nb/V/O calcinato in aria-azoto

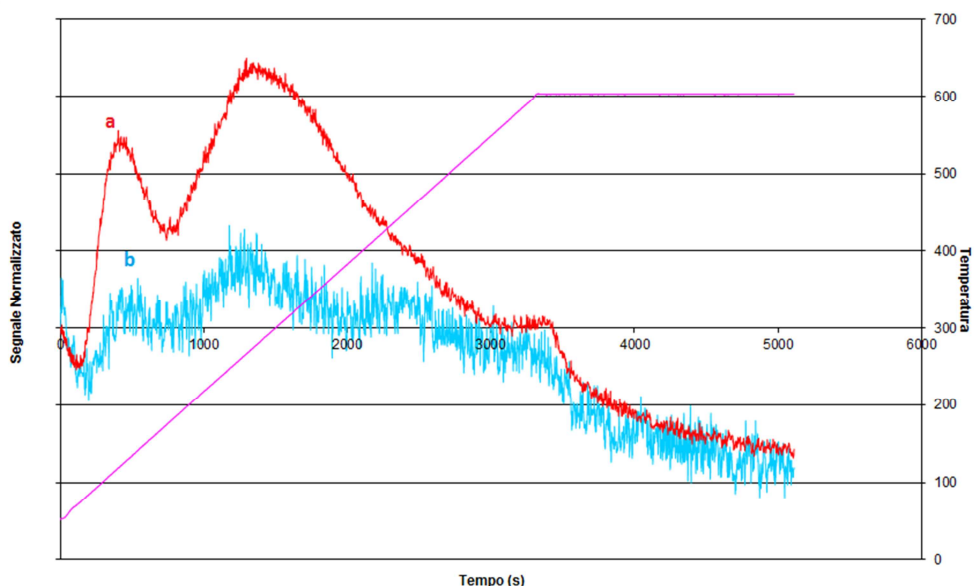
Per quanto riguarda il catalizzatore ZrNbVO calcinato in aria-azoto



**Figura 50 – Reattività Zr/Nb/V/O calcinato in aria-azoto**

Dal grafico si evince che alla temperatura più bassa il catalizzatore ha una conversione del 30%, con bassa formazione dei pesanti ed alta selettività di acroleina pari a circa 40%. A questa temperatura si ha una buona selettività per le aldeidi, infatti anche l'acetaldeide risulta avere una selettività particolarmente alta, 18%. I prodotti di combustione hanno una selettività bassa (18%); all'aumentare della temperatura si ha un aumento di selettività dei pesanti con il massimo a 310°C con il 58%, successivamente si ha una diminuzione fino al 20% a 410°C. L'acido acrilico ha una selettività del 1% in tutto il range di temperature del test.

Per confrontare inoltre i due catalizzatori a base di Zr/Nb/V/O si esegue un profilo TPD al fine di determinarne l'acidità, in modo da poter capire come varia l'acidità col tipo di calcinazione.



**Figura 51 – Profili TPD del catalizzatore: (a) ZrNbVO aa, (b) ZrNbVO a**

Dal grafico si può vedere come il catalizzatore calcinato in aria-azoto sia nettamente più acido rispetto quello calcinato in sola atmosfera ossidante. Si possono evidenziare due picchi uno a 500 secondi ed un altro a 1500. Questo ci dimostra un alto numero di siti acidi con una maggioranza acidità rispetto ai primi.

**Tabella 10 – Acidità catalizzatori attraverso  $NH_3$  TPD**

	moli $NH_3/g_{cat}$
Zr/Nb/V/O aria	$8.14983 \times 10^{-5}$
Zr/Nb/V/O aria-azoto	$2.51321 \times 10^{-4}$





## **CONCLUSIONI**



È possibile trarre diverse conclusioni dalle prove eseguite su questi catalizzatori supportati su titania anatase a base di W/V. Innanzitutto il tungsteno si conferma un buon sistema acido per lo step di disidratazione del glicerolo ad acroleina. Questo lo si può osservare sui catalizzatori in cui il WO<sub>3</sub> è presente sia in forma bulk che in forma supportata.

**Tabella 11 – Confronto tra catalizzatore WO<sub>3</sub> bulk e WO<sub>3</sub> supportato con 8% di fase attiva**

	WO <sub>3</sub> bulk	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 8%
Conversione	100%	84-100%
CO	6-52%	1-33%
Pesanti	6-39%	4-31%
Acroleina	16-66%	23-83%
Acido acrilico	1-5%	1-2%
Acetaldeide	8%	4-13%
Acido acetico	2%	1-3%

Dalla Tabella 11 si può vedere come il supporto non diminuisce le proprietà acide del catalizzatore, bensì si ottengono diversi benefici, quali una maggiore selettività in acroleina ed una corrispondente minore selettività in ossidi di carbonio.

La selettività in acroleina è risultata essere fondamentale per lo step successivo; notiamo dalla tabella come il tungsteno dia una buona selettività in acroleina e che quindi è la fase giusta per la deidratazione del glicerolo. Esiste poi un optimum di ricoprimento che garantisce una maggiore selettività in acroleina, questo risulta essere un multilayer dell'8% di fase attiva. L'aggiunta di vanadio non sembra riuscire a completare lo step di ossidazione in modo soddisfacente.

Difatti non notiamo un aumento della selettività dell'acido acrilico a scapito della selettività di acroleina che indicherebbe la conseguente reazione di ossidazione, ma notiamo per la maggior parte

---

un'alta selettività in CO all' aumentare della temperatura. Analizzando i catalizzatori in base al contenuto di vanadio, si può quindi affermare che il V è un catalizzatore efficace nel reforming o decomposizione del glicerolo, e potrebbe anche catalizzare la reazione di water gas shift di trasformazione del CO a CO<sub>2</sub>, in presenza delle grandi quantità di acqua che vengono alimentate

Come mostrato attraverso spettroscopia UV-vis-NIR in riflettanza diffusa, il vanadio è presente sia in forma di V<sup>5+</sup> che in forma V<sup>4+</sup>, quindi si può ipotizzare che solo una specie, V<sup>4+</sup>, sia selettivo per lo step di ossidazione ad acido acrilico.

Dovranno essere condotti altri studi su come stabilizzare quindi la forma attiva di vanadio nel supporto; un modo può essere quello di fare un primo adsorbimento della V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sulla titania anatase, successivamente calcinarla a temperatura elevata, ad esempio 800°C in modo da modificare la struttura da anatase a rutilo, questa ha il vantaggio di stabilizzare, a causa anche della parziale diffusione, il V<sup>4+</sup>.

Per i catalizzatori di Zr/Nb/V/O possiamo concludere che quello calcinato in aria non risulta soddisfacente in quanto genera una elevate selettività in pesanti e CO; mentre quello calcinato in azoto fornisce bassa selettività di CO e pesanti, a favore di una più elevata selettività di acroleina, circa 40%. Quindi maggiori studi si possono condurre per apportare modifiche al catalizzatore, magari drogandolo opportunamente.

---

## BIBLIOGRAFIA

Zsanett Herseczki Gyula Marton, "Glycerol from biodiesel  
1] production - Existing and new glycerol purification technologies," ,  
2009.

D. Casanave a, B. Delfort b, G. Hillion b, J.A. Chodorge L.  
2] Bournay a, "New heterogeneous process for biodiesel production:  
A way to improve the quality and the value of the crude glycerin  
produced by biodiesel plants ," *Catalysis Today* 106 (2005) 190–  
192.

Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, and Ferruccio Trifiró  
3] Fabrizio Cavani, *Sustainable Industrial Processes*.

Duane T. Johnsona and Katherine A. Taconib, "The Glycerin  
4] Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol  
Resulting from Biodiesel Production," *Environmental Progress*  
(Vol.26, No.4) DOI 10.1002/ep.

Jean-Luc Dubois, "acrylic acid preparation method," WO  
5] 2007/090991.

Jean-Luc Dubois, "membrane catalyst for synthesizing acrylic  
6] acid from glycerol," WO 2008/007002, 2008.

A.A.V.V., "Chemical Properties and Derivatives of Glycerine,"  
7] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

A.A.V.V., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry".  
8]

Achim Fischer, Mathias Hopp, Sylvia Jacobi, Jörg Sauer,  
9] Takashi Ohara, Takahisa Sato, Noboru Shimizu, Helmut Schwind  
Dietrich Arntz, "Acrolein and Methacrolein," in *Ullmann's  
Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

BTC Speciality Chemical Distribution SpA. <http://www.btc->

---

10] it.com.

G. Cortum, "Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications".

Arda Ulgen and Wolfgang F. Hoelderich, "Conversion of glycerol in the presence of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts," *Applied Catalysis A, General*, 2008.

S. Loricant, V. Belliere-Baca, P. Rey, J.M.M.Millet P. Lauriol-Garbey, "New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acrolein," *Journal of Catalysis* 281 (2011) 362–370.

Song-Hai Chai, Yi Zuo, Wen-Tao Zheng, Yu Liang, Bo-Qing Xu Li-Zhi Tao, "Sustainable production of acrolein next term: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol," *Catalysis Today, Volume 158, Issues 3-4, 22 December 2010, Pages 310-316*.

Hao-Peng Wand, Yu Liang and Bo-Qing Xu Song-Hai Chai, "Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas dehydration of glycerol," *Green Chem.*, 2007, 9, 1130-1136.

M.A. Abdullah, F.K. Chong Saepurahman, "Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation".

M.A. Abdullah, F.K. Chong Saepurahman, "Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation," *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 451–458.

I.LIETI, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E.Giamello, F. Bergani L.j. ALEMANY, "Reactivity and physicochemical characterisation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> catalysts," *J. Catal.*, vol. 155, no. 117, 1995.

- 
- Luca Lietti, Natale Ferlazzo, Pio Forzatti, Elio Giamello,  
19] Fiorenzo Breganis Luis J. Alemany, "Reactivity and physicochemical characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> catalysts," *Journal of Catalysis* 155, 117-130 (1992).
- C. Duquenne and W. Hölderich J.L. Dubois, "Method for  
20] producing acrylic acid from glycerol," WO2006/114506, 2006.
- J.L. Dubois, "Acrylic acid preparation method,"  
21] WO2007/090991, 2007.
- Marinelli Luca, Valorizzazione del glicerolo: disidratazione in  
22] fase gas acido-catalizzata, 2009.
- Alexej Michailovski, Frank Krumeich, and Greta R. Patzke,  
23] "Hierarchical Growth of Mixed Ammonium Molybdenum/Tungsten Bronze Nanorods," *Chem Mater*, vol. 16 1433-1440, 2004.
- Bernd Schmidt, Udo Steinberner, Wolfgang Dilla, Reetta  
24] Karinen Ralf Christoph,.
- Milford A. Hanna Fangrui Maa, "Biodiesel production: a  
25] review," *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.