

Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

**Nuovi catalizzatori per la trasformazione
diretta di glicerolo ad acido acrilico**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giuseppe Puglia

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott. Alessandro Chierigato

Sessione I

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

Premessa	5
1. Introduzione	6
1.1 Sintesi del biodiesel e la co-produzione di glicerolo	6
1.2 Glicerolo: natura chimica ed applicazioni	7
1.3 Sintesi one-pot di acido acrilico da glicerolo	16
2. Parte sperimentale	26
2.1 Catalizzatori	26
2.2 Sintesi Catalizzatori	26
2.3 Impianto	27
2.4 Strumentazione	28
2.5 Caratterizzazione catalizzatori	31
2.6 Condizioni operative	39
2.7 Elaborazione dati	40
2.8 Test catalitici	42
3. La co-alimentazione di glicerolo all'impianto industriale di produzione di acido acrilico	56
4. Note finali	61
5. Conclusioni	66
6. Bibliografia	67

Premessa

La parte sperimentale della seguente tesi di laurea è stata svolta da Ottobre 2012 a Giugno 2013 presso il Dipartimento di Chimica Industriale (DCI) “Toso Montanari”, dell’Università di Bologna, all’interno del gruppo di ricerca “Sviluppo Processi Catalitici” afferente al Prof. Fabrizio Cavani. Lo studio qui riportato nasce da una collaborazione con “*Instituto de Tecnología Química (ITQ)*” dell’università di Valencia (Spagna). Nello specifico, la cooperazione prevede la preparazione e la caratterizzazione di catalizzatori a base di ossidi misti, per la trasformazione in singolo stadio, da glicerolo ad acido acrilico, da parte dell’ ITQ di Valencia e lo studio applicato dei catalizzatori in fase gas in reattori a letto fisso su scala di laboratorio presso il DCI.

1. Introduzione

1.1 Sintesi del biodiesel e la co-produzione di glicerolo

Il biodiesel è un vettore energetico molto interessante dal punto di vista ambientale, grazie alle sue caratteristiche di rinnovabilità, non-infiammabilità, tossicità; inoltre vista la bassa presenza di zolfo, e l'assenza di composti aromatici, si rilevano basse emissioni di SO_x , e fumosità inferiore al diesel tradizionale. Tale combustibile può essere inoltre utilizzato nei normali motori diesel senza la necessità di dover apportare modifiche meccaniche al motore con prestazioni ed usura assimilabili al corrispettivo petrolchimico.

La sintesi del biodiesel consiste in una reazione in fase liquida, base- o acido-catalizzata, che implica la transesterificazione di trigliceridi con un alcool semplice (quasi sempre metanolo), che porta alla formazione di esteri metilici degli acidi grassi (costituente chimico del biodiesel) e glicerolo (Fig. 1.1). I trigliceridi si possono ricavare da oli vegetali, grassi animali o alghe marine, in base alla disponibilità della materia prima, alla zona di produzione ed alla possibilità di utilizzo di incentivi statali. In base al tipo di materia prima di partenza, le condizioni operative della reazione possono variare, coinvolgendo catalizzatori acidi inorganici o basi inorganiche, catalisi enzimatica, sistemi di reazione monofase o bifase e differenti condizioni di temperatura e pressione. In base alla scelta della tecnologia di produzione, ai costi di costruzione dell'impianto e di esercizio di esso, vari studi economici fissano il costo finale del prodotto da 0,3 a 0,69 \$/L¹.

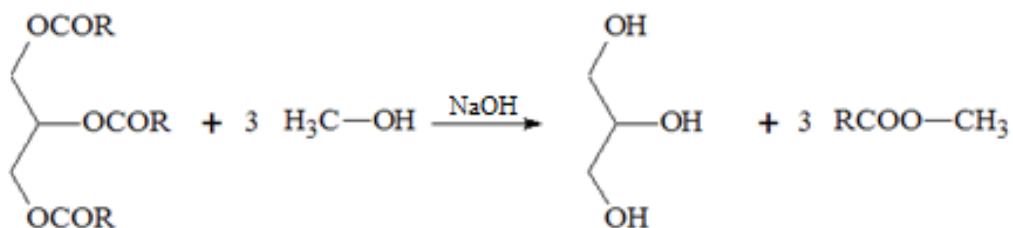


Fig.1.1. Schema di reazione per la sintesi del biodiesel.

La produzione di questo biocarburante, anche se tra il 2007 ed il 2010 ha attraversato un periodo di crisi, nel corso dell'ultimo decennio è aumentata in modo molto consistente,

con una produzione, nel solo 2011 e nella sola Unione Europea, stimata pari a circa 8,6 milioni di tonnellate²; le direttive dell'Unione Europea, inoltre fissano l'ambizioso obiettivo che prevede l'utilizzo del 10% di biocarburanti nel settore degli autotrasporti entro il 2020. Se da un lato la crescente produzione di biocombustibile è da ritenersi un dato positivo per quanto discusso in precedenza, dall'altro l'ingresso sul mercato di grandi quantità di glicerolo (co-prodotto) non ha trovato appropriati sbocchi commerciali utili a mantenerne un prezzo economicamente interessante. Attualmente infatti, negli impianti di produzione del biodiesel buona parte del glicerolo prodotto viene utilizzato come combustibile di servizio o inviato ad incenerimento.

Si è reso quindi necessario trovare nuovi sbocchi commerciali per il glicerolo in grado non solo di portare una maggiore redditività alla filiera del biodiesel, ma anche di migliorare l'efficienza atomica di tutto il processo produttivo.

C'è, tuttavia, da evidenziare che il glicerolo che si ottiene non è puro; infatti il glicerolo grezzo contiene, oltre al 80% (m/m) di glicerolo, anche acqua, metanolo, tracce di acidi organici e vari composti sia organici che inorganici.

1.2 Glicerolo: natura chimica ed applicazioni¹

Grazie alla presenza di 3 gruppi ossidrilici, il glicerolo è completamente solubile in acqua e alcoli a catena corta, ma non negli idrocarburi; è inoltre, idrofilo ed instaura legami ad idrogeno, sia intra- che inter-molecolari, che determinano il suo alto punto di ebollizione (290°C) ed alta viscosità. Attualmente viene impiegato in numerosi settori industriali quali la cosmesi, la farmaceutica ed il settore alimentare e viene inoltre utilizzato come lubrificante e ammorbidente per resine e materiali plastici. Dal punto di vista della reattività, questa sostanza ha proprietà chimiche molto versatili che gli permettono di subire in modo relativamente semplice reazioni di ossidazione, riduzione, clorurazione, eterificazione, esterificazione e disidratazione (Fig. 1.2). Di seguito vengono presentate alcune delle più importanti vie chimiche per la trasformazione del glicerolo a prodotti chimici a più alto valore aggiunto.

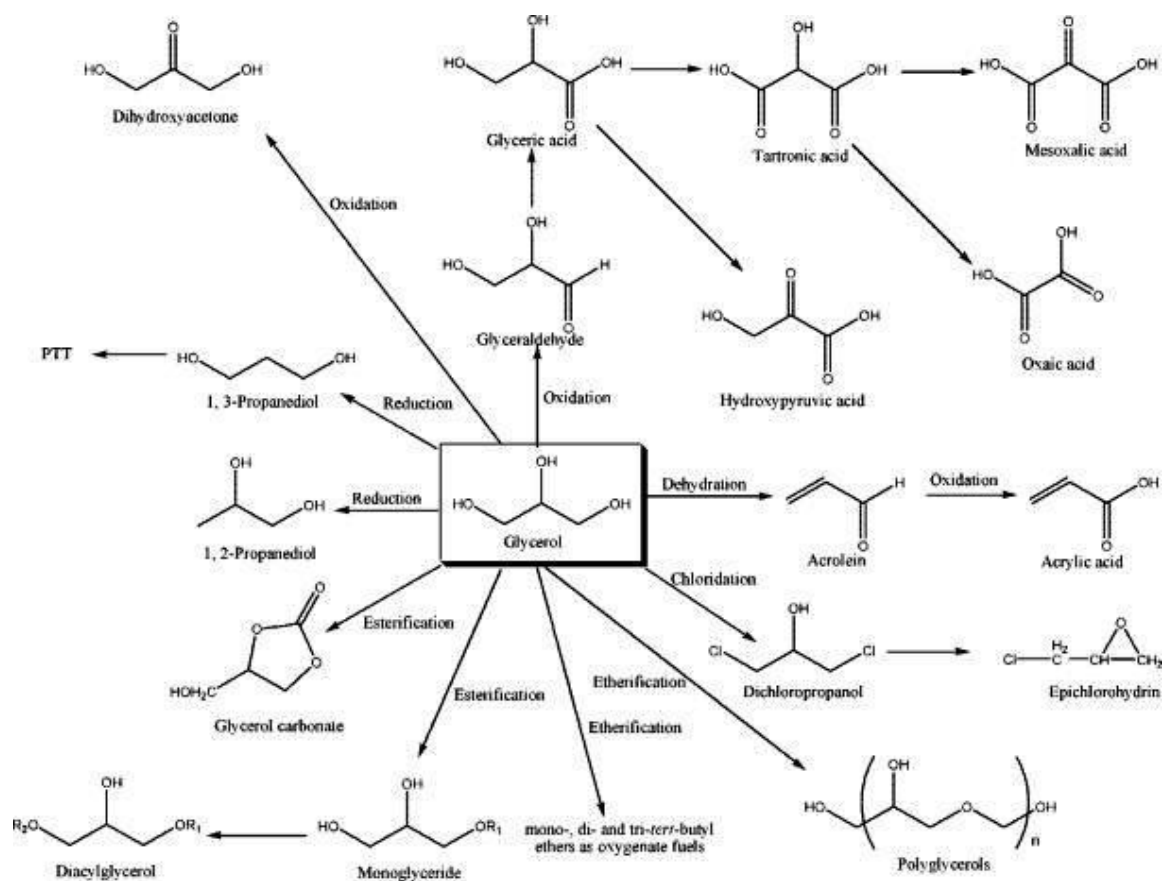


Fig.1.2. Principali reazioni del glicerolo¹.

Reazioni di ossidazione. Il glicerolo può essere ossidato impiegando agenti ossidanti economici come O_2 , aria e H_2O_2 . I principali prodotti che si possono ottenere sono: diidrossiacetone, gliceraldeide, acido glicerico, acido glicolico, acido idrossipiruvico, acido ossalico e acido tartronico.

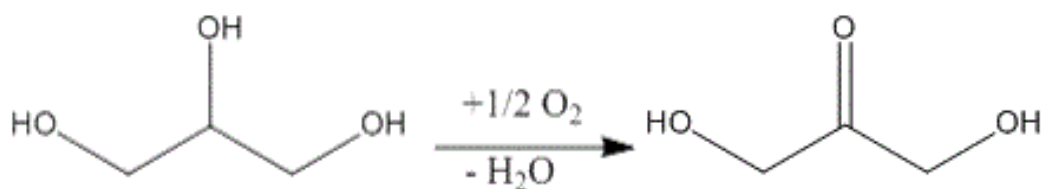


Fig.1.3. Schema di reazione per la sintesi del diidrossiacetone

Il diidrossiacetone (Fig. 1.3) è il prodotto di maggiore interesse, con utilizzi nel settore cosmetico e come precursore in chimica farmaceutica, gliceraldeide ed acido glicerico non hanno significativi usi industriali, l'acido glicolico ha ampie applicazioni nel settore farmaceutico e della cosmesi, l'acido ossalico viene utilizzato principalmente per la

formulazione di prodotti sbiancanti ed antiruggine, l'acido tartronico è un intermedio di reazione, ed infine, l'acido idrossipiruvico viene utilizzato per la sintesi della D, L-serina.

La sintesi di queste sostanze può essere catalizzata in vario modo, tra cui si ricorda:

1. Catalisi metallica: vengono impiegati catalizzatori mono- e bi-metallici a base di Au, Pd e Pt, solitamente sotto forma di nano particelle (NPs) depositate su supporti inerti di grafite; quali agenti ossidanti vengono impiegati ossigeno o aria;
2. Alluminio fosfati e silicati con H_2O_2 come ossidante. La principale differenza tra i due catalizzatori sono le dimensioni dei pori, il che influenza molto la selettività, anche se questi sistemi non danno sempre i prodotti desiderati, ma soprattutto acido formico ed esteri del glicerolo;
3. Elettrocatalisi: utilizzo di elettrodi di Au o Pt attivati, rispettivamente, da basi ed acidi di media forza³. In alternativa si possono utilizzare elettrodi modificati con NPs di Pt, Pt-Pd e Ru, ottenendo un aumento della corrente di ossidazione da 4,4 mA a 9,2 per il sistema Pt-Pd, e fino a 14,4 mA con gli elettrodi con Ru, inoltre è stata osservata anche una minore formazione di veleni dell'elettrodo⁴; i gruppi di Pagliaro e Ciriminna^{5,6} riportano rispettivamente l'ossidazione elettrochimica ad acido cheto malonico e diidrossiacetone.
4. Biocatalisi: utilizzo di varie risorse batteriche e microbiche, tra le più utilizzate ci sono le *sorbone bacillus*, sostituite in seguito dal *bacillus xilinum*; oltre a questi ci sono molti altri sistemi enzimatici e batterici, anche geneticamente modificati.

Reazioni di riduzione. I principali prodotti di riduzione sono 1,3-propandiolo e 1,2-propandiolo. Attualmente l'1,3-propandiolo, che viene utilizzato nel campo dei polimeri, deriva dall'idroformilazione dell'etilossido o dall'idratazione dell'acroleina, e quindi da prodotti petrochimici.

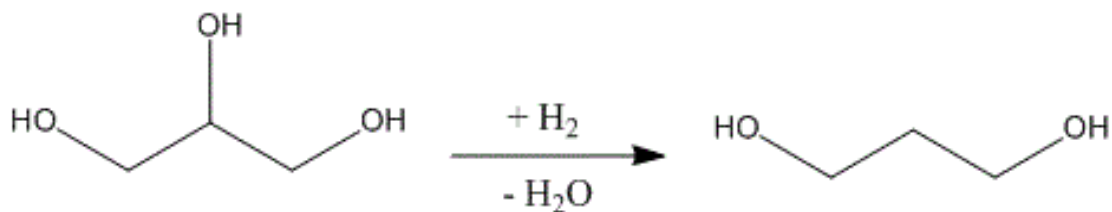


Fig. 1.4. Schema di reazione per la sintesi dell'1,3-propandiolo

Per la produzione da glicerolo (Fig. 1.4) si possono adoperare tecniche di biocatalisi, in cui si fermenta la glicerina con svariate tipologie di batteri, o la catalisi chimica, che impiega soprattutto metalli ed idrogeno molecolare quale agente idrogenante. Nel caso della catalisi chimica, si possono realizzare processi in fase omogenea, con l'utilizzo di complessi metallorganici a base di Rh o di Pd in soluzione acquosa⁷, ciò nonostante, con queste tecniche non si raggiungono rese superiori al 20% per 1,3-propandiolo e al 23% per 1,2-propandiolo; tuttavia, la catalisi eterogenea (solido-liquido) presenta maggiori sbocchi industriali. In quest'ultimo caso vengono utilizzati diversi metalli (Cu, Pd, Rh) depositati su vari supporti (ZnO, C, Al₂O₃) e differenti solventi e additivi. Con il sistema CuO/ZnO in acqua si possono raggiungere rese anche del 19% verso 1,2-propandiolo⁸; nel caso dell'1,3-propandiolo, con il Rh e acido tungstenico si ottengono selettività fino al 19%⁸; la presenza dell'acido (oltre ad aumentare la velocità di reazione) promuove la perdita di H₂O, favorendo così la formazione dell'intermedio chetonico che reagendo con l'idrogeno porta facilmente al prodotto. È stato, inoltre, evidenziato che la presenza di Fe nell'ambiente di reazione comporta un aumento della resa dallo 0,45% allo 0,7%⁸, mentre, la presenza di altri metalli può far variare la selettività anche a favore dei sottoprodotti. Le migliori condizioni si hanno in solfanato come solvente per ottenere l'1,3, mentre in acqua per l'1,2. In letteratura inoltre, sono riportati sistemi a base di Ni, Pd, Pt e CuCr₂O₄⁹, Ru¹⁰⁻¹², metalli nobili supportati su SiO₂¹³, Ru/C e Pt/C¹⁴ tutti con rese che non superano il 48% per entrambi i prodotti.

Reazioni di clorurazione. Dalla clorurazione della glicerina si ottiene principalmente l'1,3-dicloropropanolo, un intermedio nella sintesi della epicloridina, che è alla base delle resine epossidiche. La reazione (Fig. 1.5) procede con la formazione di 1-monocloropropanolo e acqua, insieme a basse quantità di 2-monocloropropanolo che subisce comunque un ulteriore stadio di clorurazione per dare 1,3-dicloropropanolo e modeste quantità dell'1,2 come sottoprodotto. La reazione si dovrebbe svolgere con HCl

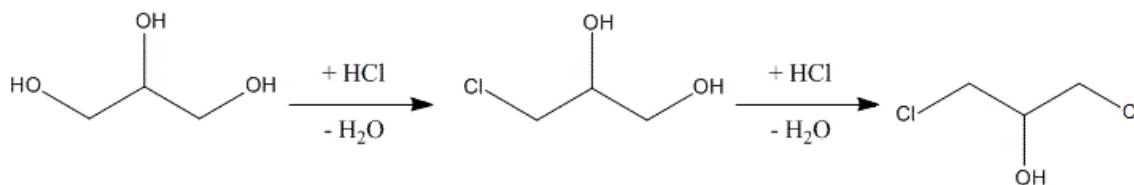


Fig. 1.5. Schema di reazione per la sintesi dell'1,3-dicloropropanolo

e AcOH, come catalizzatore, ad 80-100 °C, per poi utilizzare un solvente inorganico inerte per separare il prodotto. L'introduzione di H₂O provoca un rallentamento della reazione, a causa della maggiore diluizione; tuttavia, difficoltà di separazione del prodotto, perdita del catalizzatore durante la reazione e il costo del glicerolo, rendono questo processo ancora poco vantaggioso. L'attuale processo, infatti, parte da propilene, ma si ottiene anche il 30%¹ di 1,2 dicloropropanolo, il che può causare problemi poiché questo può reagire con il prodotto dando epicloridina. Di solito la reazione avviene con HCl anidro gassoso, propilene e acidi organici monocarbossilici (3-10 atomi di C) come catalizzatore, in un intervallo di temperatura tra 80-180 °C e 0,5 MPa.

Reazioni di eterificazione. La butilazione del glicerolo (impiegando isobutilene o terzbutanolo), la oligomerizzazione a poliglicerolo e la glicolisi (il processo biologico per la sintesi del glicerolo-3-fosfato e del diidrossiacetone fosfato), sono gli essenziali processi di eterificazione che il glicerolo può subire. I prodotti della butilazione sono molto utilizzati come additivi ossigenati per diesel, in particolare il glicerol alchil etere. I mono, di e trialchil gliceroli sono usati per abbassare la fumosità del diesel; questi possono esseri preparati per eterificazione (Fig. 1.6), con rapporto glicerolo:isobutilene=1:2 e superiore, con T tra 50 e 150 °C, utilizzando acidi forti supportati su polimero come catalizzatore.

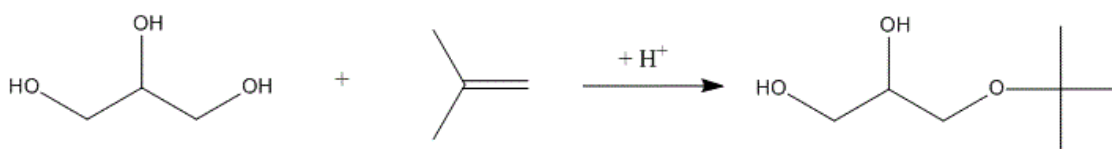


Fig. 1.6. Schema di reazione per la sintesi del GTBE

A livello industriale questa reazione viene svolta in fase liquida, in presenza di zeoliti a larghi pori, a 80-120 °C e 0,6-2,1 MPa, applicando rapporti glicerolo/alchene tra 1 e 0,87, ottenendo così, una conversione intorno al 99%. Il gruppo di Kleracova¹⁵⁻¹⁸ studia la eterificazione su resine con forti siti acidi a scambio ionico e zeoliti come H-Y e H-β,

ottenendo conversioni del 100% con T tra 60 e 90 °C. Mentre, Karinen¹⁹ e collaboratori hanno studiato l'esterificazione con isobutene adoperando gli stessi catalizzatori. Poliglicerolo e poliglicerolo estere sono utilizzati come lubrificanti, in cosmesi e additivi per cibo. La loro sintesi è catalizzata con Na₂CO₃ o MCM-41, portando ad alte selettività.

Reazioni di esterificazione. L'esterificazione si divide in: esterificazione con acido carbonilico, carbossilazione con carbonati e nitratura. Con acido carbossilico si formano monogliceridi (MGs) e diacilglicerolo (DAG) (Fig. 1.7).

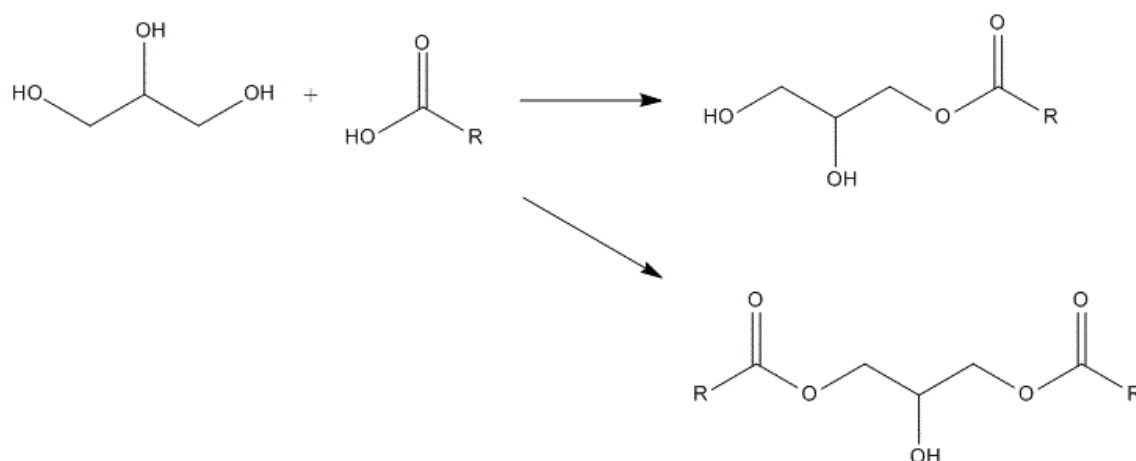


Fig. 1.7. Schema di reazione per la sintesi di MGs e DAG

I MGs sono molecole anfifiliche utili come tensioattivi e emulsionanti, sono molto utilizzate nel settore alimentare, in cosmesi, nel settore tessile e per la formulazione di oli per vari tipi di macchinari. Attualmente, gli MGs sono prodotti industrialmente mediante glicerolisi continua di grassi e oli vegetali, utilizzando catalizzatori alcalini in atmosfera di azoto o con alluminio zirconio; tali prodotti vengono ottenuti impuri e con rese che non superano il 21%, per cui è necessaria una distillazione; altri approcci lavorano in emulsione²⁰ con rese tra il 70 e 90% o anche con metodi biotecnologici. Il DAG è naturalmente presente in grassi e oli commestibili, esiste come 1,3-DAG o 1,2; viene utilizzato nel burro di cacao e per sintetizzare lipidi. Questo può essere prodotto da idrolisi di trioleine, esterificazione di acidi grassi e glicerolo in solvente organico; le migliori rese sono state ottenute dal gruppo di Rosu²¹ (84%), utilizzando 1,29 mM di glicerolo e 2,59 mM di acidi grassi a 50 °C con tempi di reazione di 12h. La carbossilazione del glicerolo a glicerolo carbonato, porta ad un composto stabile e

incolore, che è spesso utilizzato come solvente per plastiche e resine come acetato di cellulosa e poliacrilonitrile. Esso inoltre, reagisce con fenoli ed alcoli per dare poliesteri, policarbonati e poliuretani. Viene preparato per reazione di epicloridina con KHCO_3 a 80°C , ma anche partendo dal glicerolo attraverso transesterificazione con etilene carbonato, o dialchil carbonato, a 125°C in presenza di Na_2CO_3 , ottenendo rese del 81% e alta selettività; in alternativa si può partire da glicerolo e CO_2 o CO , su catalizzatori di Cu(I) , ma anche con CO_2 supercritica in presenza di zeoliti, o di Sn (complessi organici). Il nitrato di glicerolo si ottiene dal glicerolo per nitratura, passando per il dinitroglicerolo che poi è convertito con un agente ciclizzante a nitrato di glicerolo; questo a sua volta sarà polimerizzato in poliglicidyl nitrato (PEN), anche se di solito industrialmente per ottenere il PEN si parte da epicloridina.

Reazioni di disidratazione. Studi economici recenti hanno dimostrato che la produzione di acroleina da glicerolo, risulterebbe conveniente con un prezzo della glicerina inferiore ai 300 €/tonn, il che vista l'eccedenza di glicerolo, fa pensare che in un prossimo futuro risulti conveniente¹. Infatti, l'acroleina è tra i prodotti chimici con più alto valore aggiunto che si possa ottenere dal glicerolo (Fig. 1.8).

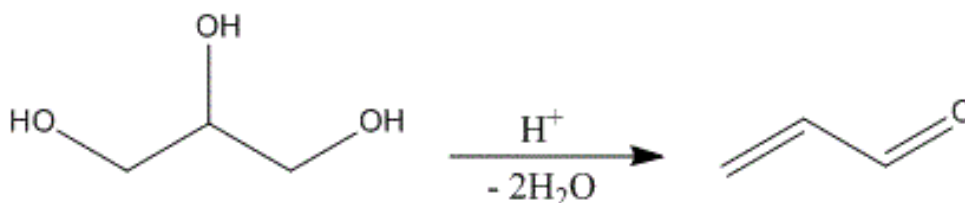


Fig. 1.8. Schema di reazione per la sintesi dell'acroleina

Questa è la più semplice aldeide insatura e si presenta come liquido incolore irritante, tossico e dotato di grande reattività. In concentrazioni molto basse (10ppm), viene utilizzata come agente biocida, come erbicida di contatto e per controllare alghe sommerse o galleggianti. Tuttavia, a livello industriale, viene soprattutto utilizzata come precursore chimico per dare diverse altre molecole di base, tra cui: acido acrilico, metionina, metilpiridina ecc.; può infine polimerizzare in concentrazioni superiori al 22%, in presenza di O_2 e H_2O .

Attualmente la sintesi industriale avviene partendo da molecole di base petrolchimiche come il propilene. In particolare per ossidazione allilica di propilene con aria (Fig. 1.9)

su catalizzatori di ossidi supportati a base di molibdati di bismuto ed altri componenti (tipo $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$)²²:

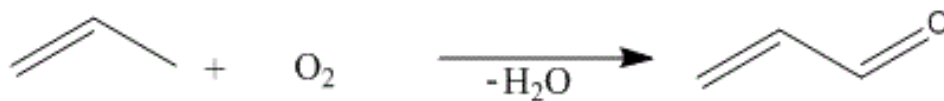


Fig. 1.9. Schema di reazione per la sintesi industriale dell'acroleina

La reazione viene svolta in reattori a letto fisso multi tubolare, a 330-400 °C e velocità spaziale tra 1300-2600 h⁻¹, con P=2-2,5 bar. La concentrazione di propilene in entrata è pari al 5-8% in aria, come diluenti si utilizzano gas di ricircolo e/o vapore d'acqua, in modo da operare al di fuori dei limiti di esplosività. L'utilizzo del vapore permette anche di diminuire le reazioni in fase omogenea, migliorare il trasferimento termico e aumentare la selettività, favorendo così il desorbimento del prodotto.

È risaputo da tempo che riscaldando il glicerolo si ottiene acroleina, acqua e vari sottoprodotti, tuttavia l'uso di un catalizzatore acido è consigliato per aumentare la resa in aldeide insatura e abbassare la temperatura. Infatti, già dagli anni 30²³ si sono sviluppate tecniche che adoperavano litio fosfato o H₂SO₄ o H₃PO₄ con rese apprezzabili. Attualmente la reazione da glicerolo ad acroleina può essere svolta in fase liquida o gassosa. La reazione in fase liquida è stata studiata dai gruppi di Ramaya, Ott e Suzuki²⁴⁻²⁷; il primo svolge la reazione con acqua supercritica e H₂SO₄ (sistema omogeneo), Ott utilizza solfato di zinco in condizioni prossime a quelle supercritiche, ed infine Suzuki adopera basse T e P con solfato di potassio e hydrogenosulfate come catalizzatori. Le rese in acroleina con queste tecniche sono del 50-80%; anche se con catalizzatori eterogenei le rese sono più basse, industrialmente, tuttavia, è comunque preferita la catalisi eterogenea poiché si evitano i problemi legati alla separazione dei prodotti e del recupero del catalizzatore; inoltre questi processi risultano difficili da scalare. La reazione in fase gas è la più utilizzata²⁸; i catalizzatori testati sono numerosi da svariati gruppi di ricerca. Tra i primi, il gruppo di Neher^{28,29} ha riprodotto la reazione su litio fosfato arrivando a selettività massima del 75% e conversione completa. Il gruppo di Dubois^{30,31} ha fatto test con zeoliti, naffion, eteropoliacidi e anche con differenti tipi di ossidi metallici impregnati con acido, tutti con acidità di Hammett tra -9 e -18, la selettività in acroleina dipende dal catalizzatore, con i migliori risultati per sistemi come

Nb_2O_5 e allumino silicati con conversione fino al 94% e selettività tra il 43 e 46% (H.A. tra -10 e -16). Il gruppo di Chai³² ha studiato Nb_2O_5 e quindi confrontato la performance catalitica con differenti tipi di catalizzatori acidi. L'ossido di niobio presenta buona resistenza all'acqua, con le sue principali caratteristiche che dipendono dalla temperatura di calcinazione o di pretrattamento; la reazione di doppia disidratazione del glicerolo ad acroleina è condotta a 315 °C e pressione atmosferica, su reattore a letto fisso; questo catalizzatore oltre ad avere importanti proprietà acide (che diminuisce all'aumentare della temperatura con valori di H.A. da -8.2 a 6.8), presenta anche un'elevata area superficiale (anche essa diminuisce all'aumentare della temperatura di calcinazione, stesso andamento presenta la porosità). Questo catalizzatore, è caratterizzato da una diminuzione della conversione del glicerolo con il tempo di reazione su flusso (TOS - Time On Stream-), le migliori prestazioni si hanno con TOS di 1-2h con una selettività del 50% e conversione del 90%, l'idrossiacetone è il principale sottoprodotto; è comunque possibile rigenerare il catalizzatore con trattamento termico in aria. Lo stesso gruppo³³ ha anche testato altri catalizzatori con H.A. tra 7,2 e -3,0; ottenendo selettività massima del 70% con i migliori risultati con i sistemi mediamente acidi. Sempre il gruppo di Chai^{34,35} ha studiato l'acido 12 tungstenofosforico supportato su zirconia o silice, dimostrando che la natura del supporto ha un significativo effetto sulla stabilità termica. Altro studio è stato effettuato su $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 10% (m/m) supportato, che presenta la migliore resa spazio tempo in acroleina riportata in letteratura ($68,5 \text{ mol}_{\text{acroleina}} \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{fase attiva}}^{-1}$), grazie alla buona distribuzione di siti acidi forti. Il gruppo di Ueda³⁶⁻³⁸ si è concentrato sulla disidratazione del glicerolo in presenza di O_2 , utilizzando come catalizzatori ossidi fosfati di vanadio. I prodotti principali sono: acroleina, acetaldeide, acido acetico, acido acrilico, acido propionico e esteri; i migliori risultati sono stati ottenuti con $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ registrando una conversione del 100%, e selettività pari al 66%. Dagli studi di Ueda si è evidenziato il contributo fondamentale dell'ossigeno, in quanto questo riduce fortemente l'adsorbimento delle specie di C che poi vengono convertite in coke e disattivano il catalizzatore; inoltre l'ossigeno aumenta la conversione e abbassa la selettività dei sottoprodotti, i migliori risultati sono stati rilevati con un rapporto $\text{O}_2/\text{glicerolo}$ del 9,1. Lo stesso gruppo ha proseguito gli studi su gli stessi catalizzatori ma cambiando il rapporto di alimentazione. Partendo dal precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ attraverso un trattamento termico si ottengono 5 tipi diversi di catalizzatori VPO, distinguibili in base alle dimensioni dei cristalli; il rapporto P/V (ossido di pirofosfato/vanadio) è tra 2-1,8, tale rapporto diminuisce con la temperatura.

La conversione del glicerolo aumenta con la temperatura di trattamento dei campioni e con l'acidità dei campioni, fino ad arrivare al 100%. Con il miglior sistema si raggiunge una selettività in acroleina del 64%. Altri studi sono stati svolti dallo stesso gruppo su sistemi W-Nb-O e Cs-W-Nb-O. L'acroleina è stata ottenuta come prodotto principale per tutti i catalizzatori con rese che arrivano al 70% per il sistema W-Nb-O calcinato a 973K. Il gruppo di Cavani³⁹ ha studiato la dedisidratazione dal glicerolo all'acroleina testando la zirconia solfatata. Per i test di catalisi sono stati utilizzati feed sia anaerobici che aerobico. La zirconia solfatata è classificata come acido forte, tuttavia necessita della presenza di acqua per esercitare alta attività catalitica, generando così siti di Brønsted super acidi. Dai test anaerobici con zirconia solfatata, si è registrata una conversione del glicerolo massima dell'80% a 290°C; il prodotto principale è l'acroleina, anche se con selettività del 10%. Dai test aerobici si evidenzia l'effetto positivo dell'ossigeno sull'attività del catalizzatore; la conversione aumenta leggermente all'aumentare della temperatura, insieme alla conversione dell'ossigeno. La selettività dell'acroleina aumenta leggermente ($\approx 15\%$), ma soprattutto decresce quella dei prodotti pesanti, anche se c'è una significativa formazione di CO e CO₂, tuttavia, il fenomeno della disattivazione non è totalmente eliminato. Lavorando ad alte velocità ma con un τ inferiore, si ottengono conversioni più basse, ma selettività fino al 49%.

1.3 Sintesi one-pot di acido acrilico da glicerolo

L'acido acrilico è il prodotto di maggior utilizzo che si sintetizza dall'acroleina, esso ha una produzione di oltre $4 * 10^6$ ton/anno. La produzione di acido acrilico da glicerolo in un solo passaggio (reazione one-pot) ridurrebbe fortemente i costi ingegneristici a livello industriale, oltre a comportare tutti i vantaggi che derivano da un processo che sfrutta una materia prima rinnovabile e sostenibile. Come ogni acido carbossilico, reagendo con un alcool può formare il corrispondente estere, che in questo caso è noto come acrilato; questa classe di monomeri, combinati con se stessi o con altre specie chimiche, danno rispettivamente l'acido poliacrilico, poliacrilammidi, poliacrilonitrili, polivinilici, poliesteri ecc.. Questi polimeri sono adottati nei campi più svariati (per esempio l'acido poliacrilico viene sfruttato per il suo elevato potere assorbente in pannolini e simili).

Il processo di produzione²² dell'acido acrilico avviene tramite un'ossidazione parziale dell'acroleina (Fig. 1.10), spesso in serie al processo di produzione di quest'ultima:

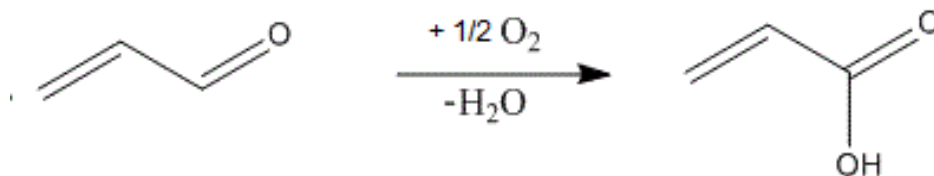


Fig. 1.10. Schema di reazione per la sintesi industriale dell'acroleina

I catalizzatori utilizzati sono a base di molibdeno e vanadio più altri elementi come rame e ferro utili a migliorare la selettività del sistema (tipo $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{2,5}\text{Fe}_{1,25}\text{Mn}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_x$). In letteratura è inoltre riportata la sintesi diretta da propilene ad acido acrilico, tuttavia, a causa di problemi di esotermicità e di tempo di vita del catalizzatore ridotto, non risulta economicamente conveniente; inoltre, la selettività dei processi indipendenti risulta più elevata. Per la sintesi da acroleina sono utilizzati reattori a letto fisso multi tubolari con $T= 250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$, velocità spaziale di $1800\text{-}3600\text{ h}^{-1}$ e $P < 2\text{ bar}$ (per limitare le perdite di carico). Concentrazioni eccessive di vapore abbassano la concentrazione della soluzione di acido acrilico. I gas in uscita dal reattore, dopo il raffreddamento e il recupero del calore, sono inviati a una colonna di assorbimento con acqua. Gli incondensabili vengono inviati all'incenerimento e in parte riciclati dopo l'eliminazione dei composti condensabili. Infine, la soluzione di acido acrilico è inviata a purificazione (per distillazione azeotropica con metiletilchetone, o per estrazione con solvente).

Come riportato in precedenza ottenendo acido acrilico da una one-pot partendo da glicerolo, si avrebbe una notevole riduzione dei costi, anche grazie ad un possibile bilancio termico che sfrutta la esotermicità della reazione di ossidazione, per compensare l'endotermicità della reazione di disidratazione. A tal proposito il gruppo di Ueda⁴⁰ ha studiato catalizzatori a base di fosfato di ferro, vanadio molibdeno e vanadio ossido di tungsteno. Sia con acido fosfotungstenico che con fosfati di ferro, utilizzando un flusso di alimentazione anaerobico, si è ottenuta conversione totale del glicerolo e acroleina come prodotto principale. Le rese in acroleina vanno dal 70% ad un massimo del 90%. Si è verificato l'effetto dell'ossigeno; l' O_2 ha un ottimo effetto nell'abbassare la produzione di sottoprodotti, e sulla selettività ad acroleina; tuttavia, anche se in ambiente ossidante, la resa ad acido acrilico rimane scarsa (1,2%). Per la ossidisidratazione del glicerolo ad acido acrilico sono stati studiati i catalizzatori MoVTeNbO e Mo_3VO sintetizzati in fase ortorombica e W_3VO sintetizzato in fase pseudo esagonale. Su questi catalizzatori è stata

utilizzata una alimentazione aerobica; la conversione del glicerolo è vicino alla completezza, con conversione di O_2 tra 66 e 75%, l'ossigeno ha anche la funzione di evitare la riduzione del catalizzatore da parte del glicerolo; le rese in acido acrilico sono 23,7% con W_3VO , 26,3% con Mo_3VO e $MoVTenbO$ con 28,4%. Le rese in acroleina risultano molto basse. Tuttavia, vengono prodotte grandi quantità di acido acetico e di CO_x . Il gruppo di Cavani e Nieto⁴¹ ha studiato i sistemi W-V-O con struttura bronzo tungsteno esagonale (HTB). Per i test catalitici è stato utilizzato un tempo di contatto di 0,25 s, con test sia anaerobici che aerobici. Per effettuare la disidratazione e quindi l'ossidazione del glicerolo ad acido acrilico sono stati testati i sistemi nominati WV-2 e WV-3; il primo presenta una conversione del glicerolo inferiore al 100% ed una selettività in acido acrilico del 17% a 321 °C, mentre la selettività dell'acroleina è del 30% a 290 °C. La somma delle selettività di acido acrilico e acroleina è inferiore alla selettività in acroleina con WV-0 (sistema senza vanadio), il che suggerisce che l'acroleina viene trasformata in acido acrilico e CO_x . Il catalizzatore in polvere da risultati del 4-5% superiori, raggiungendo la massima selettività del 23% a 320 °C grazie alla minore formazione di sottoprodotti. Con il catalizzatore WV-3 dopo aver effettuato studi sul tempo di vita del catalizzatore a differenti τ , si è ottenuta selettività in acido acrilico del 26% con il 11% di acroleina residua. Nel tempo di reazione preso in considerazione, non si è osservato nessun calo della conversione del glicerolo, ma una diminuzione nella selettività di acido acrilico e un concomitante aumento in quella di CO_x ; inoltre, è stata anche evidenziata l'importanza dell'ossigeno nella formazione di prodotti pesanti. Dai test si evince che il miglior rapporto $V/(W+V)$ si trova nell'intervallo 0,12-0,21. Sempre i gruppi di Cavani e Nieto⁴² hanno continuato a studiare la reazione "one-pot" per la trasformazione di glicerolo ad acido acrilico, ma modificando il sistema di ossidi misti, con l'aggiunta di Nb. Il niobio viene utilizzato come drogante per migliorare le proprietà acide del catalizzatore e quindi la selettività ad acroleina (perciò ad acido acrilico); a tal scopo sono stati testati i sistemi W-V-Nb e W-Nb con struttura HTB, in cui è stato mantenuto il rapporto ottimale W/V di 0,1-0,2. I test catalitici sono stati effettuati a diversi tempi di contatto, variando la quantità di catalizzatore e studiando diversi rapporti di alimentazione dei reagenti. Dai test si evidenzia che il campione WNb presenta alcune differenze rispetto al WO, infatti ha una selettività ad acroleina a bassa temperatura maggiore (64-73% invece di 49-65%); un'altra differenza si ha con la produzione di prodotti pesanti, in cui, con il WO si ha una selettività del 37% a 330 °C, mentre WNb presenta una selettività del 30-35% alla stessa

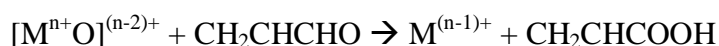
temperatura, ed anche una minore selettività a CO (1,5% anziché 12%). A differenza del WV il WVNb-1 presenta una selettività globale acroleina + acido acrilico maggiore a bassa T (47,5 (21+26,5) contro 33% a 298 °C), il che è dovuto alla maggiore selettività ad acroleina; il WVNb-1 presenta una maggiore perdita di selettività in acroleina e acido acrilico (aumenta in CO_x) all'aumentare della temperatura rispetto al WV; confrontando WVNb-1, WVNb-2 e WVNb-3 (differenti rapporti tra gli elementi) si nota che all'aumentare del Nb peggiora l'attività a bassa temperatura (WVNb-2), con maggiore selettività verso i prodotti pesanti (20%). Quindi la presenza di Nb migliora la selettività in acroleina (e quindi in acido acrilico) a bassa temperatura, ma fino ad un valore di soglia. Infine con WVNb-3, dove c'è più vanadio, i valori in acroleina (2%) e acido acrilico (11%) sono più bassi con un aumento dei CO_x (76%). Si può quindi affermare che il Nb aiuta nella selettività ad acroleina, e in minore misura anche ad acido acrilico fino a alla temperatura di 310 °C oltre la quale vengono promossi i pesanti. Sono stati fatti esperimenti in funzione dei tempi di contatto a 290°C per WVNb-1 (il migliore); dove si è trovato che la maggiore resa ad acido acrilico si ha con $\tau = 0,15$ s arrivando al 33%. Nelle condizioni ottimali sono stati effettuati i test di durata (100h), ottenendo selettività di acido acrilico del 33-34% e 30,5%, mentre l'acroleina aumenta dal 17% al 21%, quindi la selettività globale acroleina più acido acrilico è del 51%. Il catalizzatore WVNb presenta una caduta di selettività minore rispetto a WV, questo probabilmente è dovuto alla stabilizzazione da parte del Nb del V, evitandone l'ossidazione. Quindi la migliore composizione del catalizzatore tricomponente ricade in un campo molto ristretto, il WVNb-1 presenta $V/(W+V+Nb)=0,13$ e $Nb/(W+V+Nb)=0,13$.

Sintesi one-pot. La sintesi one-pot, consiste in una doppia disidratazione del glicerolo ad acroleina, seguita da un'ossidazione di questa, per ottenere acido acrilico. Per far ciò è necessario che il catalizzatore abbia sia proprietà acide che ossidanti.

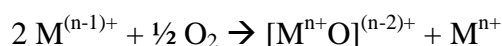
La doppia disidratazione è una reazione leggermente endotermica che presenta un ΔH° di 19,8 kJ/mol. Sono stati svolti diversi studi sull'acidità necessaria e la quantità di siti acidi necessari affinché avvenga il primo step della reazione; a tal proposito Chai³³ ha classificato una serie di catalizzatori in base all'acidità Hammett: (1) catalizzatori basici con H.A. > 7,2 (ossido di magnesio), (2) acidi mediamente forti e deboli con H.A. tra -3,0 e 6,8 (ossido di zirconio), (3) acidi forti ($-8,2 \leq H.A. \leq -3,0$) e (4) acidi molto forti (H.A. $\leq -8,2$). Con i migliori risultati con sistemi acidi forti (acido fosforico supportato su allumina, ma anche con eteropoliacidi sempre supportati su allumina e Nb₂O₅);

ovviamente anche il numero di siti acidi è importante, in particolare all'aumentare di essi migliora l'attività del catalizzatore.

Il secondo step della reazione consiste in una ossidazione da acroleina ad acido acrilico. Con un $\Delta H^\circ = -255$ kJ/mol sviluppa calore, compensando così l'endotermicità del precedente step della reazione, e quindi rendendo la sintesi one-pot un processo termicamente indipendente. Spesso la funzione ossidativa nei catalizzatori è garantita dalla presenza di vanadio e/o molibdeno; questo step di ossidazione avviene secondo il meccanismo di Mars-van Krevelen. In base a quest'ultimo si può dividere il processo in 2 stadi, il primo detto stato di riduzione consiste in una ossidoriduzione in cui il metallo del catalizzatore si riduce e, nel nostro caso, l'acroleina si ossida:



Dove $[M^{n+}O]^{(n-2)+}$ rappresenta il sito attivo del catalizzatore, in pratica in questo primo step avviene la formazione del prodotto grazie all' O^{2-} dell'ossido, per cui nel sistema si creerà una vacanza. Nel secondo step detto di ri-ossidazione il sistema catalitico viene ripristinato:



In questo stadio 2 elettroni vengono ceduti da 2 ioni $M^{(n-1)+}$ ad $\frac{1}{2} O_2$ in modo da riformare la specie O^{2-} che rientra a far parte del reticolo cristallino del catalizzatore, rigenerando così il sistema. Nelle Figg. 1.11 e 1.12 sono riassunti i meccanismi di formazione del prodotto e rigenerazione del catalizzatore; da questi si evince inoltre che il sistema catalitico per lavorare nelle migliori condizioni necessita la presenza di ossigeno nell'ambiente di reazione, inoltre durante la fase di ri-ossidazione si formano gli intermedi O_2^- , O_2^{2-} e O^- , queste specie sono considerate responsabili delle ossidazioni non selettive che portano alla formazione di CO_x , in quanto sono specie elettrofile; mentre la specie nucleofila O^{2-} comporta ossidazioni selettive. Per cui questi sistemi per essere selettivi non devono possedere solo i siti attivi adatti, ma anche presentare una ri-ossidazione sufficientemente veloce. Nel nostro caso gli stadi di ossidazione del vanadio e del molibdeno variano da V(V) a V(IV) e da Mo(VI) a Mo(V).

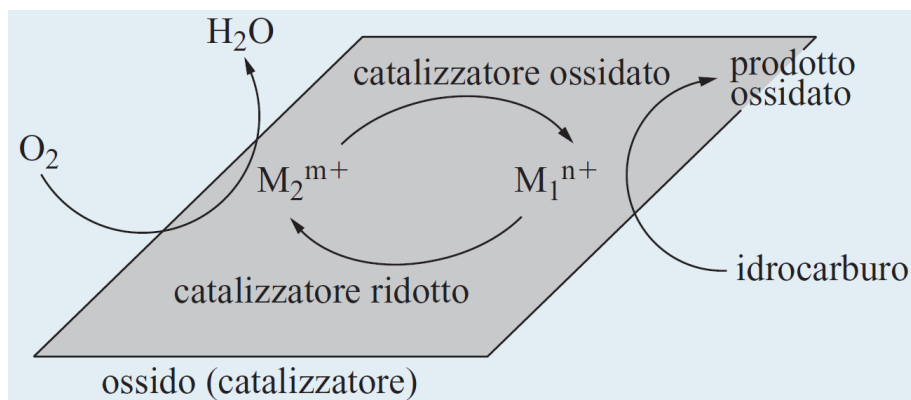


Fig. 1.11. Meccanismo di Mars-van Krevelen di ossidazione selettiva di idrocarburi su catalizzatori a base di ossidi²².

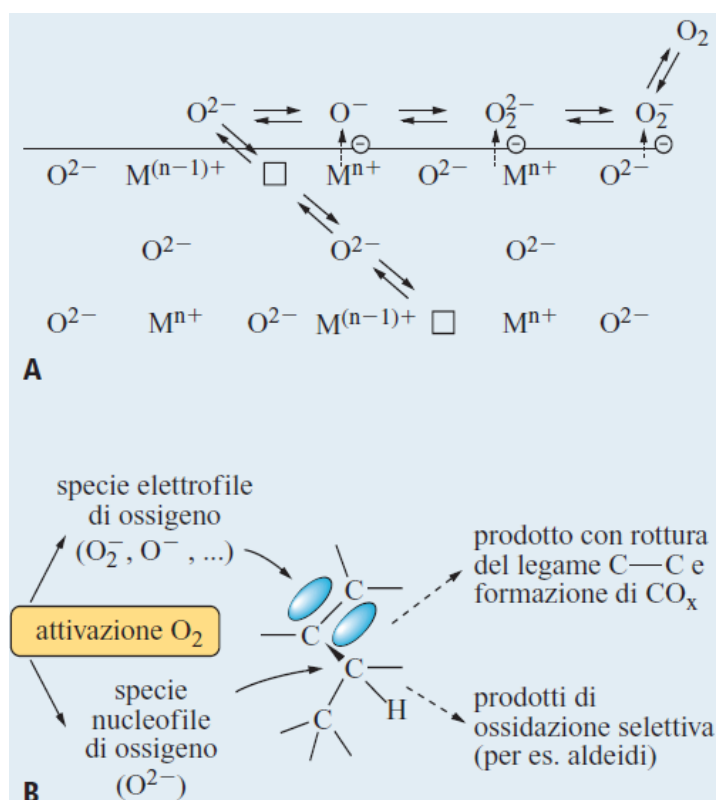


Fig. 1.12. A, meccanismo schematico di incorporazione di ossigeno in catalizzatori a base di ossidi; B, schema del differente tipo di attacco sull'idrocarburo da parte di specie nucleofile ed elettrofile di ossigeno²².

Catalizzatori. I catalizzatori impiegati per la reazione one-pot sono diversi; questi presentano una doppia funzionalità acida ossidativa che garantisce la catalisi ad entrambi i step della reazione. La maggior parte dei catalizzatori studiati a tal scopo si basano su ossidi di molibdeno, vanadio, ed altri elementi del gruppo d, come i $MoVTaNbO$, Mo_3VO e W_3VO , studiati da Ueda⁴⁰ con rese in acido acrilico tra 23 e 28%; oltre a

questi, sono stati studiati, soprattutto dal gruppo di Cavani e Nieto^{41,42}, strutture che si basano su bronzi esagonali di tungsteno tal quali o drogati.

Bronzi di Tungsteno Esagonale (HTB). Esistono varie configurazioni di bronzi esagonali di tungsteno, che presentano anche differenti proprietà catalitiche; la struttura fondamentale è l' α -HATB (o HTB), che consiste in atomi di W esacoordinati con l'ossigeno con una geometria ottaedrica che, mettendo in comune gli atomi di ossigeno, vanno a formare strutture a tunnel di 3 e 6 facce, al cui interno è presente un catione (solitamente ammonio) che stabilizza la struttura (Fig. 1.13).

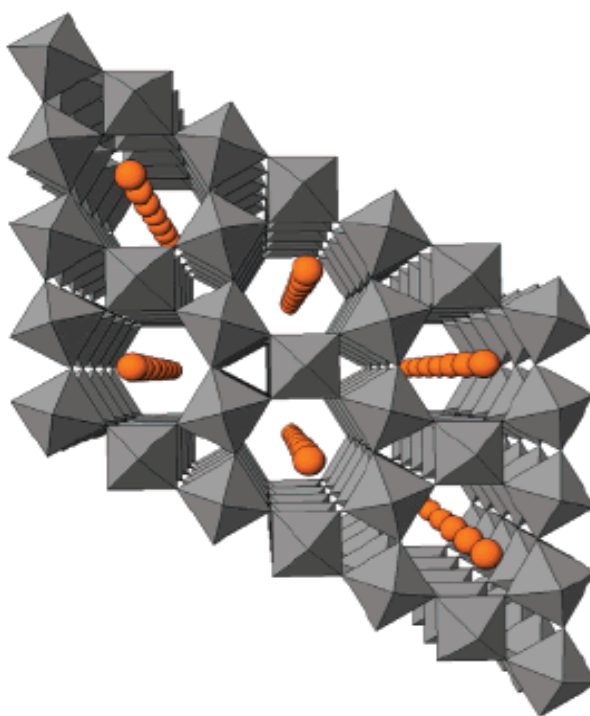


Fig. 1.13. Struttura Bronzo di Tungsteno Esagonale

La formula generica dei bronzi contenenti ammonio è $(\text{NH}_4)_x \text{W}_x^{\text{V}} \text{W}_{x-1}^{\text{VI}} \text{O}_3$, queste specie variano le proprie caratteristiche al variare di x , in particolare le caratteristiche elettriche; infatti, a bassi valori di x si presentano di color verde pallido/giallo e sono semiconduttori, mentre all'aumentare di x gli elettroni vanno a popolare la banda 5d del tungsteno ed il sistema diventa metallico, da qui il nome di Bronzi. La sintesi di questi composti avviene con svariate tecniche; la tecnica tradizionale⁴³ consiste in una riduzione termica allo stato solido del tungstenopentaidratato di ammonio (ATP) $(\text{NH}_4)_{10} \text{W}_{12} \text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 350°C , altrimenti è possibile utilizzare la tecnica idrotermale o la solvo termica, che adoperano varie temperature e pressioni. Particolare interesse sta

acquisendo la tecnica idrotermale che è stata applicata sia da Lihua Huo⁴³ che da Nieto^{41,42}. Il primo parte da ATP, glicole etilenico, acido acetico ed etanolo; per cui l'ATP viene aggiunto all'EG e sciolto sotto riflusso (solubilizzazione completa a 190 °C), ottenendo una soluzione limpida che viene a poco a poco acidificata con acido acetico mantenendo il sistema sotto riflusso a circa 155 °C per 7-17h, durante questa fase appare una polverina prima bianca, poi giallo-verde ed infine blu. Sempre Lihua Huo⁴³ varia la tecnica di preparazione, per cui, l'aumento dell'acidità avviene prima dello scioglimento del ATP e la sospensione ottenuta viene mantenuta tal quale per circa 24h ottenendo in definitiva una polvere celeste; per entrambi i sistemi il pH finale è circa 1-1,5. Entrambi i prodotti vengono filtrati, lavati con etanolo e essiccati sotto vuoto. A seconda se l'ATP è completamente disciolto o no prima dell'acidificazione, si ottiene la struttura esagonale o quella pirocloro-tungsteno o entrambe⁴³.

Nieto^{41,42}, sempre adoperando la sintesi idrotermale, parte da una soluzione acquosa di $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ con acido ossalico (rapporto molare W/acido ossalico 1/3), caricata in autoclavi di acciaio inox rivestite in Teflon e riscaldando a 175°C per 48h. Il prodotto ottenuto viene filtrato, lavato ed essiccato.

Tuttavia, una delle migliori tecniche, soprattutto se si vuole ottenere una forma altamente cristallina, resta la parziale riduzione del paratungsteno di ammonio tetraidratato (PTA) $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 400°C in idrogeno per 6h come applicata da Imre Miklós Szilágyi⁴⁴.

La riduzione termica dell' α -HATB⁴⁴ comporta il rilascio dei gruppi ammonio, e quindi la liberazione dei canali della struttura esagonale; se i canali fossero completamente occupati si avrebbe la formula $(\text{NH}_4)_{0,33}\text{WO}_{3-y}$, mentre l' α -HATB, ha la seguente formula: $(\text{NH}_4)_{0,08}(\text{NH}_3)_{0,04}(\text{H}_2\text{O})_{0,09}\text{WO}_{2,93}$ ⁴⁴. Il secondo tipo di bronzeo esagonale è dato dalla ricottura del primo tra 400 e 550°C, da cui si ottiene l'ossido di tungsteno esagonale h-WO₃; in realtà le strutture dell' α -HATB e h-WO₃ sono uguali, solo che in quest'ultimo i canali esagonali sono vuoti (anche se alcuni ioni sono necessari per stabilizzare la struttura), per cui in pratica abbiamo un HATB con bassissimo contenuto di ioni ammonio e ammoniaca. L' α -HATB risulta già in parte ridotto, in quanto presenta W⁴⁺, W⁵⁺ e W⁶⁺; nel passaggio a h-WO₃ gli atomi di W ridotti aumentano. Da ulteriore riduzione si ottiene il β -HATB⁴⁴ (trattamento tra 550 e 650°C), che recentemente è stata anche identificata come ossido di tungsteno monoclinico m-WO₃, per poi passare al γ -tungsteno ossido WO_{2,72}/W₁₈O₄₉ (tra 650 e 750°C) e δ -tungsteno ossido WO₂ (tra 750 e

800°C), infine, da 800°C avviene la totale decomposizione a WO₂. Dalle analisi TG sull'HTB si notano picchi dovuti alla perdita di acqua adsorbita e strutturale fino a 250°C e la perdita di ammoniaca a partire dai 220°C; inoltre, non si evidenziano transizioni ne esotermiche ne endotermiche fino ai 600°C, indice che la struttura rimane immutata (prove in Argon). Dall'analisi XPS si evidenzia la presenza di W (V) e W (VI). Il gruppo di Nieto³⁷ ha anche studiato l'acidità di queste strutture con l'NH₃-TPD; dove si evidenziano i picchi di desorbimento a circa 200-220°C e 300°C, indice della presenza di siti acidi sia medi che forti, il che suggerisce che l' α -HATB sia un materiale acido; questo presenta 4,4 mmolNH₃ m⁻² di siti acidi per superficie di catalizzatore.

Gli HTB possono essere anche drogati^{41,42} con altri elementi in modo da migliorarne le prestazioni catalitiche; in particolare, il gruppo di Nieto ha praticato il drogaggio con elementi redox, acidi e misti.

HTB drogati con elementi redox. Tra gli elementi che aumentano le proprietà redox dei sistemi si citano V e Mo. L'inserimento del vanadio nella struttura HTB avviene grazie all'aggiunta di solfato di vanadile durante la sintesi idrotermale (si raggiunge pH 1 grazie all'aggiunta di HCl), per poi applicare sul prodotto ottenuto un trattamento termico di 2h in azoto a 600°C. La presenza del vanadio varia significativamente le caratteristiche del catalizzatore, in quanto questo entra a far parte della struttura HTB, in particolare:

- Aumenta la stabilità della struttura;
- Non fa variare molto le caratteristiche superficiali (il che indica che la maggior parte del vanadio fa parte del bulk della struttura);
- Aumento dell'area superficiale all'aumentare del contenuto di vanadio;
- Diminuzione della cristallinità all'aumentare del contenuto di vanadio;
- Diminuzione della presenza di W (V), all'aumentare del V(IV);
- Aumento delle proprietà redox;
- Diminuzione del tenore di siti acidi.

Il drogaggio con molibdeno viene effettuato con l'aggiunta di eptamolibdato di ammonio durante la sintesi. Riguardo gli effetti del molibdeno, oltre ad influire sulle proprietà redox del sistema, non sono stati svolti ancora sufficienti studi per stabilire come variano le caratteristiche del sistema al variare del contenuto di molibdeno; tuttavia si può ipotizzare che all'aumentare del contenuto di molibdeno la struttura HTB si distorce,

passando in definitiva ad una struttura laminare. Inoltre non è certo che il molibdeno entri a far parte della struttura bronzeo esagonale.

HTB drogati con elementi acidi. Uno degli elementi che una volta inserito nella struttura HTB conferisce una maggiore acidità al sistema è il Nb. Il drogaggio è stato praticato aggiungendo ossalato di niobio nella preparazione precedente; rispetto ai sistemi drogati solo con vanadio, le caratteristiche variano come segue:

- Dalle immagini SEM si nota che i campioni senza Nb presentano una morfologia di nanofili (2-3 μm), mentre i campioni con il Nb hanno una struttura a bastoncino di 0,3-0,5 μm ;
- Densità di siti acidi superiore, alta per unità di peso (178-211 molNH_3/g), ma bassa per unità di superficie (3,4-39 $\text{molNH}_3/\text{m}^2$);
- Dagli spettri IR si evidenzia che i siti acidi presenti, sono sia di Brønsted che di Lewis;
- Nei campioni con Nb aumenta la forza sia dei siti acidi di Bronsted che di Lewis;
- I campioni senza V evidenziano una stabilità termica dovuta alla mancanza di W^{5+} superficiale, cioè la struttura a bronzo esagonale risulta termicamente molto più stabile, concludendo che il Nb^{5+} è incorporato nella struttura HTB;

Quindi durante la sintesi idrotermale viene incorporato Nb^{5+} in W-V-Nb, il che va a diminuire la concentrazione superficiale di W^{5+} , tuttavia, aumenta l'area superficiale dei campioni (W-V-Nb > W-Nb), inoltre, la quantità di siti acidi su W-V-Nb è relativamente superiore rispetto a W-V e W-Nb, ma la densità di siti superficiali è simile.

HTB drogati con elementi redox ed acidi. Applicando il drogaggio sia con elementi redox che acidi si possono accentuare notevolmente le capacità catalitiche del sistema. In particolare Nieto ha effettuato il drogaggio con V e Nb ottenendo i già citati sistemi WVNb⁴²; la sintesi viene effettuata partendo da meta tungstato di ammonio, solfato vanadil e ossalato di niobio. Nei campioni si rilevano le caratteristiche evidenziate precedentemente.

2. Parte sperimentale

2.1 Catalizzatori

Per la parte sperimentale di questo elaborato, sono stati svolti test catalitici in fase gas su i seguenti catalizzatori:

1. $W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$ (DO231d600);
2. $W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$ (DO181d600);
3. $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$ (DO323d600);
4. $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ (DO204d600);
5. $W_1V_{0,1}Mo_{0,3}$ (DO203d600);
6. $W_1Mo_{0,2}$ (DO226d600);
7. $W_1Mo_{0,6}$ (DO322d600);
8. $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$ (DO325a350d600).

Inoltre, al fine di evidenziare l'influenza degli elementi costituenti i catalizzatori sull'attività catalitica, vengono anche riportati alcuni dati di test svolti in precedenza del gruppo di Prof. Cavani⁴¹, su ossidi misti W-V.

2.2 Sintesi catalizzatori

La sintesi dei sistemi W-V e W-V-Mo, con struttura HTB, è stata svolta con la tecnica idrotermale precedentemente descritta, da un gel ottenuto dalla soluzione acquosa dei corrispondenti sali. Il rapporto molare W/V nel gel di sintesi era 1/0,2.

I sistemi W-V-Mo e W-Mo, che non hanno struttura HTB, sono stati sintetizzati da una soluzione di eptamolibdato di ammonio, solfato di vanadile (nei catalizzatori con vanadio) e tungstato di ammonio, che venivano dosati nei rapporti molari desiderati. Dopo un trattamento al rotavapor (a 50 °C), il solido così ottenuto viene lasciato ad essiccare per una notte a 100 °C e calcinato in aria a 350 °C; alla fine il catalizzatore viene sottoposto ad un trattamento termico in azoto a 500 °C per 2 h. I catalizzatori ottenuti con questa tecnica presentano struttura laminare, in particolare il sistema con rapporto molare Mo/V/W 0,68/0,23/0,09 presenta una struttura tipo Mo_5O_{14} ⁴⁵ (Fig. 2.1).

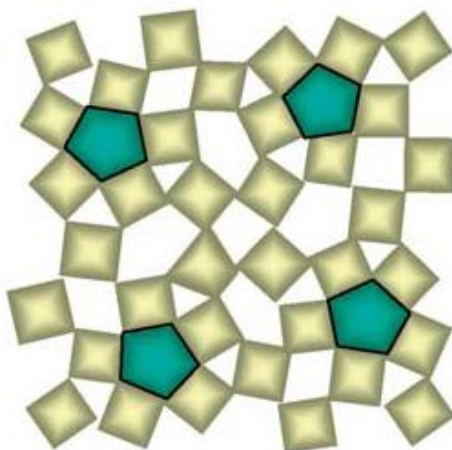


Fig. 2.1. Struttura Mo_5O_{14}

2.3 L'impianto

In Fig. 2.2 è presente uno schema dell'impianto utilizzato per i test catalitici. Esso è costituito da un reattore a letto fisso in vetro, posizionato all'interno di un forno verticale isoterma (a) regolato dal controllore di temperatura TC1, la temperatura del letto catalitico viene rilevata attraverso una termocoppia (TI); l'alimentazione è garantita tramite un capillare posizionato direttamente sul letto, questo è collegato ad una pompa. Azoto ed ossigeno sono alimentati al sistema attraverso 2 mass-flow (MF1 e MF2); i gas prima di entrare dalla testa del reattore vengono riscaldati tramite una fascia riscaldante (b) regolata da TC2. Parte dell'azoto viene, inoltre, utilizzato per facilitare il trasporto del liquido nel capillare, regolandone il flusso tramite la valvola V-1. La pressione del sistema viene rilevata con l'indicatore PI. In uscita dal reattore i prodotti presenti nella corrente gassosa vengono condensati attraverso 2 gorgogliatori in serie pieni d'acqua (c) e sistemati in un bagno di ghiaccio (d); il flusso di gas incondensabili viene inviato on-line all'analisi GC-TCD. Il flusso dei gas viene misurato tramite un flussimetro (e).

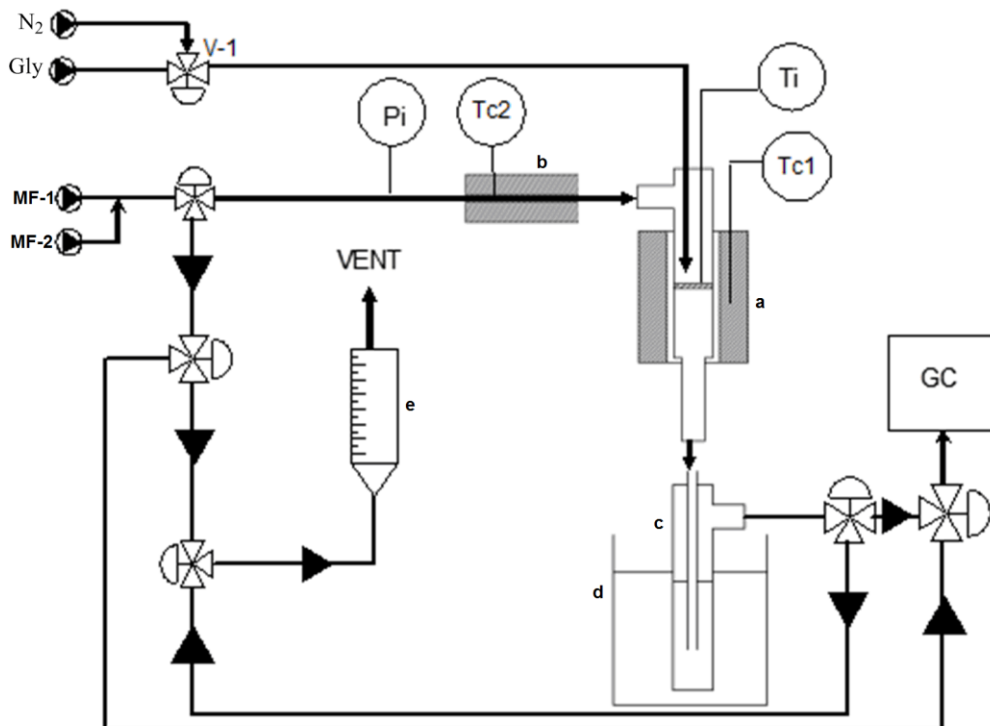


Fig. 2.2. Schema impianto

2.4 Strumentazione

Come già accennato la corrente di gas incondensabili viene analizzata tramite GC-TCD on-line. I gas dopo essere passati in un loop vengono divisi in due, in modo da transitare in altrettante colonne capillari che grazie alle loro differenti fasi stazionarie separano i vari componenti della miscela; la colonna Silica Plot separa aria e CO₂, mentre la Molecular Sieve separa ossigeno, azoto e CO, il tutto viene poi inviato al rivelatore TCD. Il rivelatore a termo conducibilità è un sistema che si basa sulla differenti conducibilità termica tra i gas separati e il gas di trasporto (nel nostro caso Argon), questo consiste in un ponte di Wheatstone in cui due resistenze sono sistemate in due camere riscaldate, dove dalla prima viene fatto passare il gas eluente e dalla seconda il gas con i campioni; in base alla differente conducibilità termica dei campioni rispetto al gas eluente, si genera un segnale elettrico che verrà amplificato e rilevato.

I campioni condensati nei gorgogliatori vengono raccolti ed analizzati tramite GC-FID. Nel nostro caso come standard interno si utilizzano 50 µL di acido valerico (acido pentanoico) che vengono aggiunti al campione. Per l'analisi si inietta circa 1µL di campione che vaporizza tramite un sistema di vaporizzazione istantanea, per poi essere trascinato dal gas di trasporto nella colonna capillare (HP FFAP), situata all'interno di un

forno programmabile, nel quale avviene la separazione dei vari componenti del campione. I prodotti separati vengono poi inviati al sistema di rivelazione a ionizzazione di fiamma. Il FID consiste in una fiamma alimentata ad idrogeno e aria dove viene fatto bruciare il campione, che in tal modo si ionizza formando dei cationi; questi vengono rilevati tramite una cella elettrolitica in cui la fiamma stessa costituisce il catodo mentre l'anodo è sistemato appena sopra la fiamma; quando i cationi, attirati dalla differenza di potenziale, entrano in contatto col l'anodo il sistema dà un segnale elettrico che viene amplificato e registrato.

Sia il sistema GC-TCD che quello GC-FID sono stati tarati con opportuni test effettuati con campioni a concentrazione nota dei principali prodotti attesi; in tal modo è stato possibile costruire le rette di taratura, e quindi ottenere i vari fattori di risposta utili a quantificare la quantità di prodotti ottenuti. Sono stati tarati:

- Acetaldeide;
- Propionaldeide;
- Acetone;
- Acroleina;
- Acido Acetico;
- Acido Propionico;
- Acido Acrilico;
- Glicerolo;
- Gas incondensabili (N₂, O₂, CO, CO₂).

Per la caratterizzazione dei catalizzatori (effettuata presso l'"*Instituto de Tecnología Química*" dell'università di Valencia) sono state adoperate le seguenti tecniche:

- Analisi con metodo BET;
- XRD;
- SEM-EDX;
- Analisi IR;
- Desorbimento a temperatura programmata (TPD).

Le aree superficiali sono stati ottenuti da isoterme di adsorbimento di N₂ secondo il metodo BET; utilizzando un Micromeritics ASAP 2000. I campioni sono stati degassati in situ sotto vuoto ad una temperatura di 250 °C. Analisi di diffrazione XRD sono state

effettuate sulle polveri usando un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO con radiazioni $\text{CuK}\alpha$ e un rivelatore X'Celerator in geometria Bragg-Brentano. Sono state raccolte anche micrografie con Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) utilizzando un microscopio JEOL 6300 ed operando a 20 kV, con una corrente di fascio di 2×10^{-9} A e 15 mm di distanza di lavoro. L'analisi quantitativa EDX è stata effettuata utilizzando un sistema LINK ISIS Oxford con il programma SEMQUANT, che introduce la correzione ZAF. Il tempo di conteggio era di 100 s per gli elementi maggiori e minori.

Spettri infrarossi sono stati registrati a temperatura ambiente nella regione $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ con uno spettrofotometro Nicolet 205xB dotato di una stazione di Dati ad una risoluzione spettrale di 1 cm^{-1} con accumuli di 128 scansioni.

Sono stati effettuati anche studi di desorbimento con ammoniaca a temperatura programmata (TPD) utilizzando un apparato TPD/2900 da Micromeritics. 0,30 g di campione erano pretrattati con una corrente di He a $450\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 h. L'ammoniaca è stata chemiadsorbita utilizzando impulsi a $100\text{ }^\circ\text{C}$ fino al raggiungimento dell'equilibrio. Successivamente, il campione è stato flussato con He per 15 min, prima di aumentare la temperatura fino a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con una corrente di elio di 100 mL/min ed utilizzando una velocità di riscaldamento di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Il desorbimento dell'ammoniaca è stato monitorato con un rivelatore a conducibilità termica (TCD) ed un spettrometro di massa considerando la massa caratteristica del NH_3 di 15 u.

2.5 Caratterizzazione catalizzatori

In tabella 2.1 sono riportati le aree superficiali ricavate con metodo BET dei diversi campioni:

Campione	S_{BET} (m ² /g)
W ₁ V _{0,2} Mo _{0,2} (DO231d600)	12
W ₁ V _{0,2} Mo _{0,2} (DO181d600)	12
W ₁ V _{0,2} Mo _{0,5} (DO323d600)	22
W ₁ V _{0,1} Mo _{0,5} (DO204d600)	38
W ₁ V _{0,1} Mo _{0,3} (DO203d600)	30
W ₁ Mo _{0,2} (DO226d600)	26
W ₁ Mo _{0,6} (DO322d600)	13
Mo _{0,68} V _{0,23} W _{0,09} (DO325a350d600)	Nd

Tab 2.1. Aree superficiali campioni.

Le frazioni molari dei vari campioni riportati sono quelle del gel di sintesi.

Per stabilire l'acidità dei catalizzatori è stata eseguita un'analisi TPD, i risultati ottenuti sono riportati in tabella 2.2:

Campione	V _{NH₃} (mL/g)
W ₁ V _{0,2} Mo _{0,2} (DO231d600)	Nd
W ₁ V _{0,2} Mo _{0,2} (DO181d600)	0,78
W ₁ V _{0,2} Mo _{0,5} (DO323d600)	Nd
W ₁ V _{0,1} Mo _{0,5} (DO204d600)	2,89
W ₁ V _{0,1} Mo _{0,3} (DO203d600)	2,04
W ₁ Mo _{0,2} (DO226d600)	3,38
W ₁ Mo _{0,6} (DO322d600)	Nd
Mo _{0,68} V _{0,23} W _{0,09} (DO325a350d600)	Nd

Tab 2.2. Analisi TPD campioni.

Per verificare la micromorfologia dei campioni sono state rilevate delle immagini con l'ausilio di un Microscopio a Scansione Elettronica (SEM); nelle Figg. 2.3 e 2.4 sono riportate alcune immagini del campione W₁V_{0,1}Mo_{0,5}:

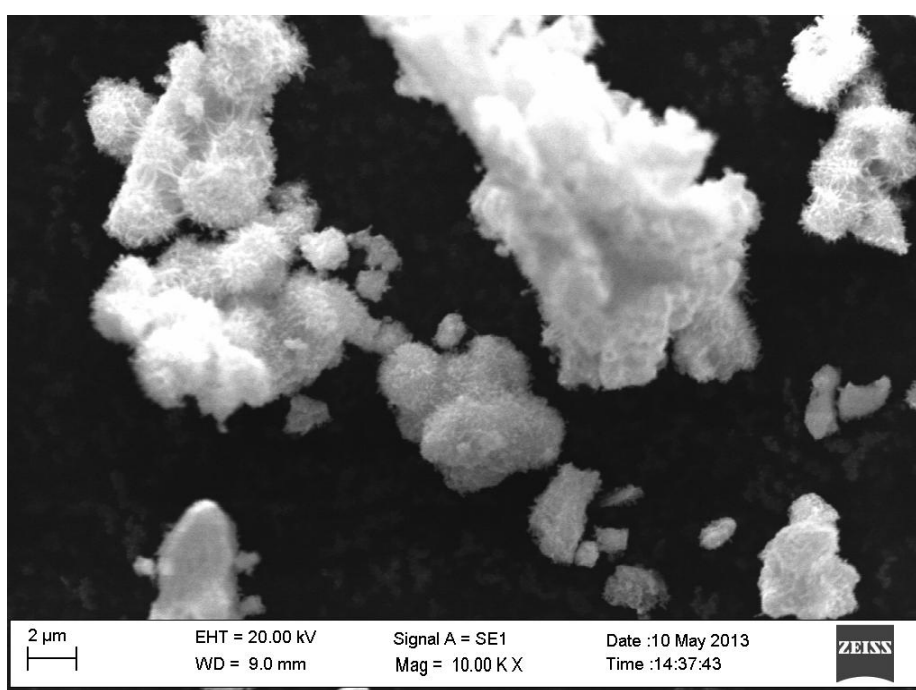
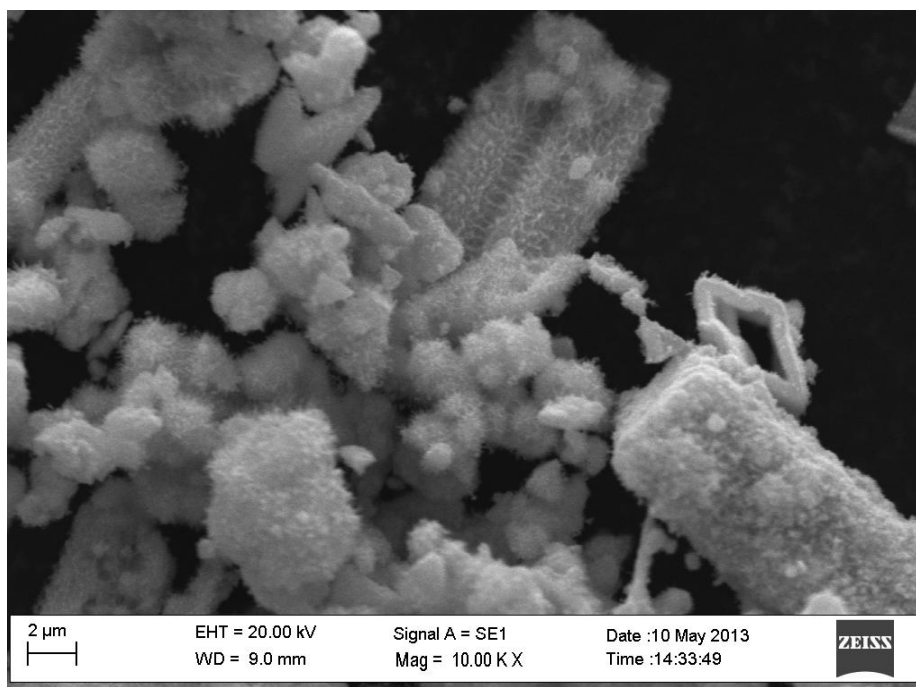


Fig. 2.3. Immagini al SEM campione $\text{W}_1\text{V}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}$.

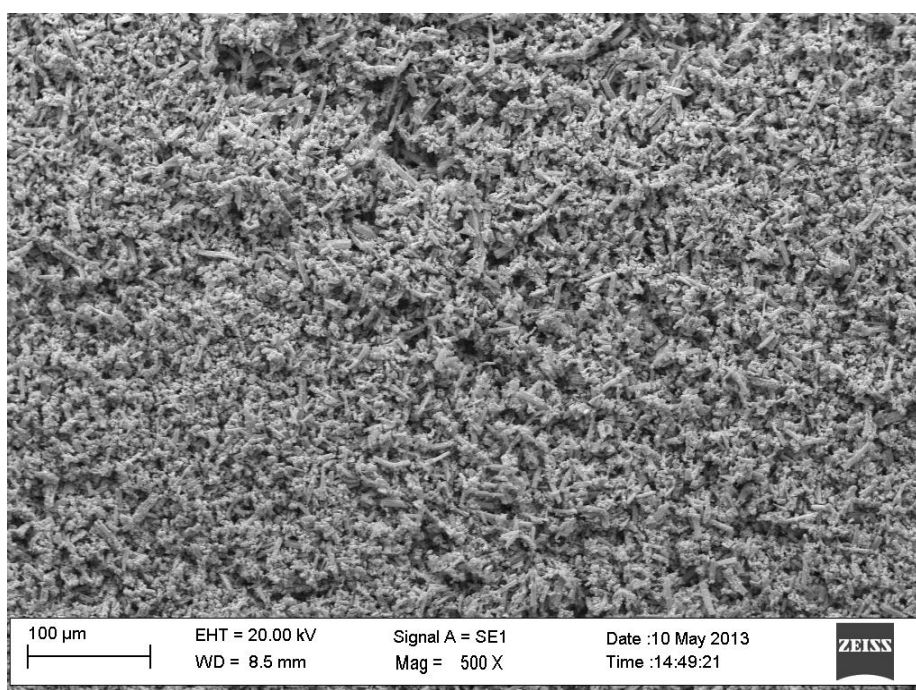
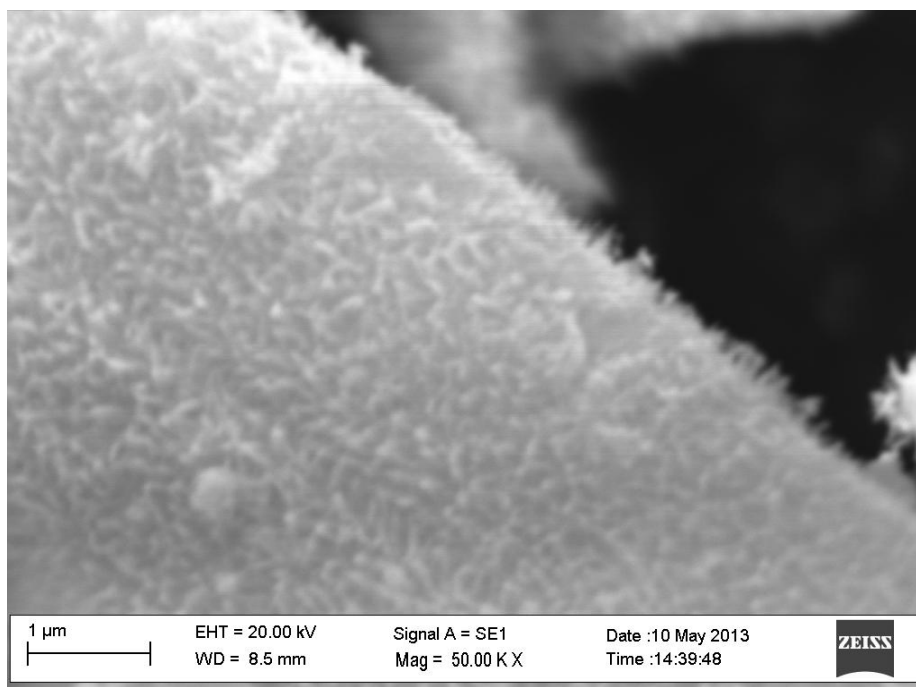


Fig. 2.4. Immagini al SEM campione $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$.

Le Figg. 2.3 e 2.4 confermano per il campione $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ una micromorfologia aghiforme, questa risulta essere presente per tutti i campioni. Inoltre, precedenti studi hanno confermato la stesse morfologia anche per i bronzi esagonali di tungsteno drogati

con vanadio ($WV_{0,2}O_z$)⁴¹. Sono state anche raccolte immagini sul campione scaricato dello stesso catalizzatore (Fig. 2.5):

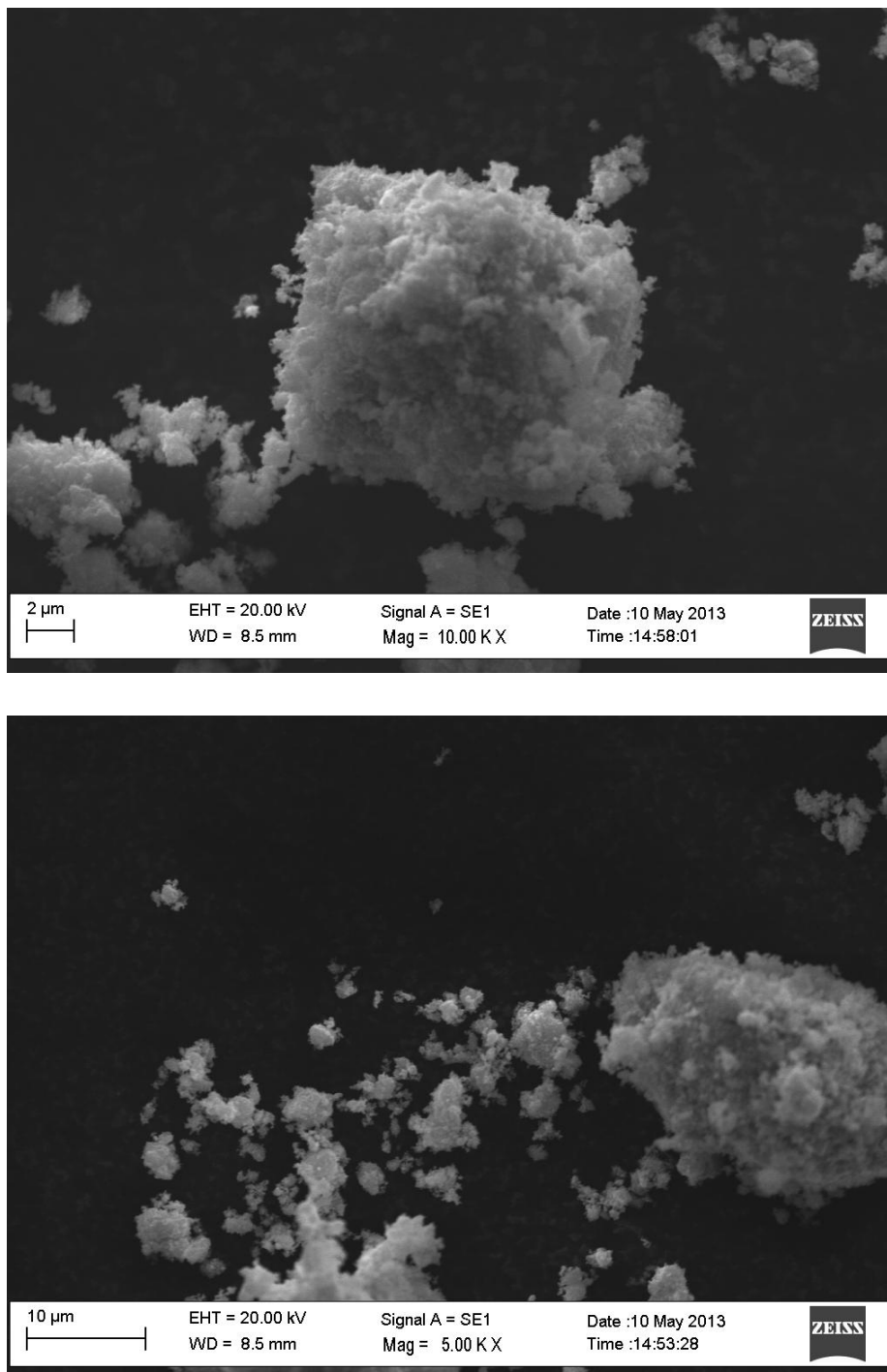


Fig. 2.5. Immagini al SEM campione $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ scaricato

Dalle immagini si nota un cambiamento di morfologia del campione, questo potrebbe essere indicativo di un cambiamento strutturale che potrebbe essere dovuto ad una disattivazione del catalizzatore. Tuttavia c'è da evidenziare che il letteratura sono

riportati vari esempi di catalizzatori a base di molibdeno il cui cambiamento di struttura è indice di attivazione del sistema^{46,47}.

Per verificare la struttura dei campioni è stata effettuata un'analisi XRD, i diffrattogrammi sono riportati nelle Figg. 2.6, 2.7 e 2.8.

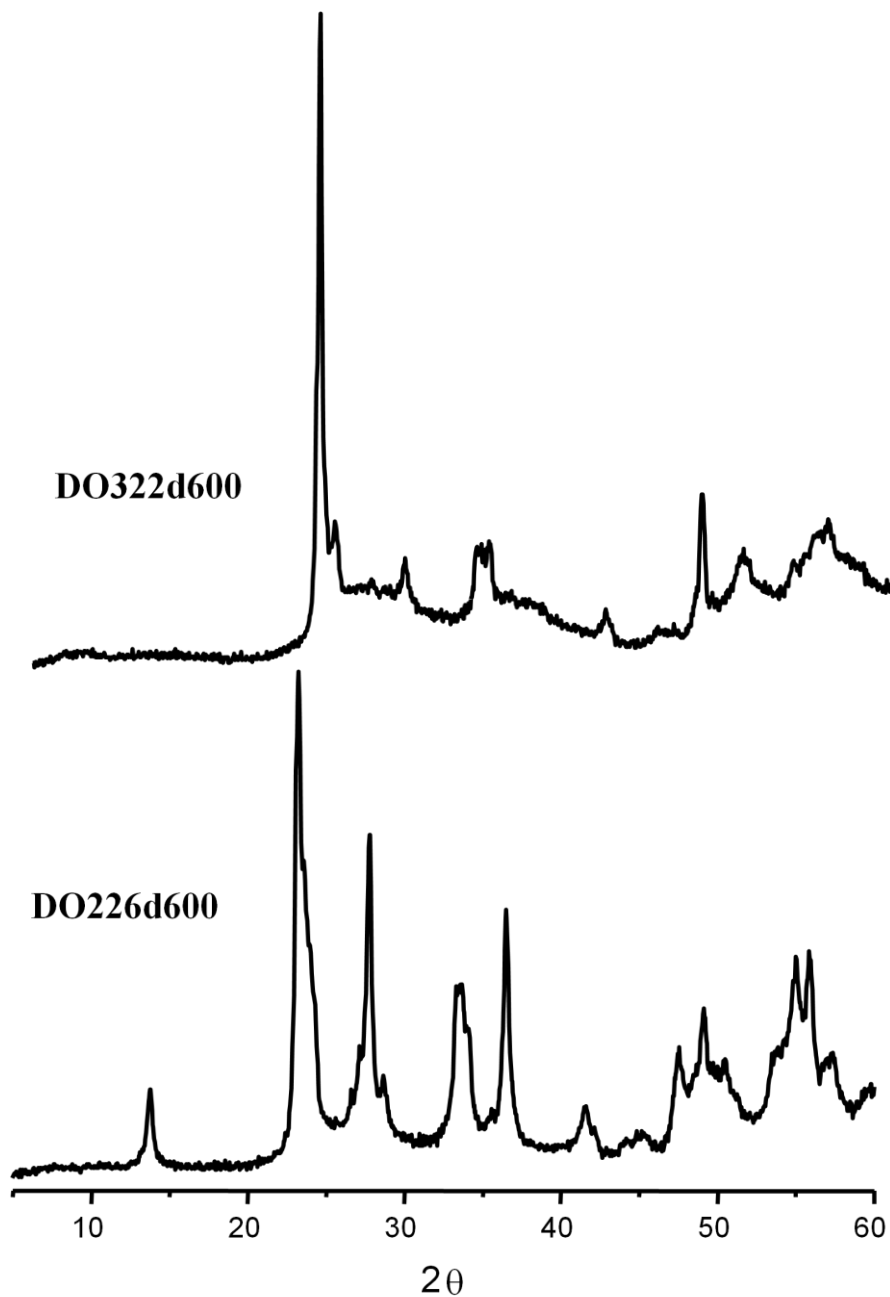


Fig. 2.6. Analisi XRD

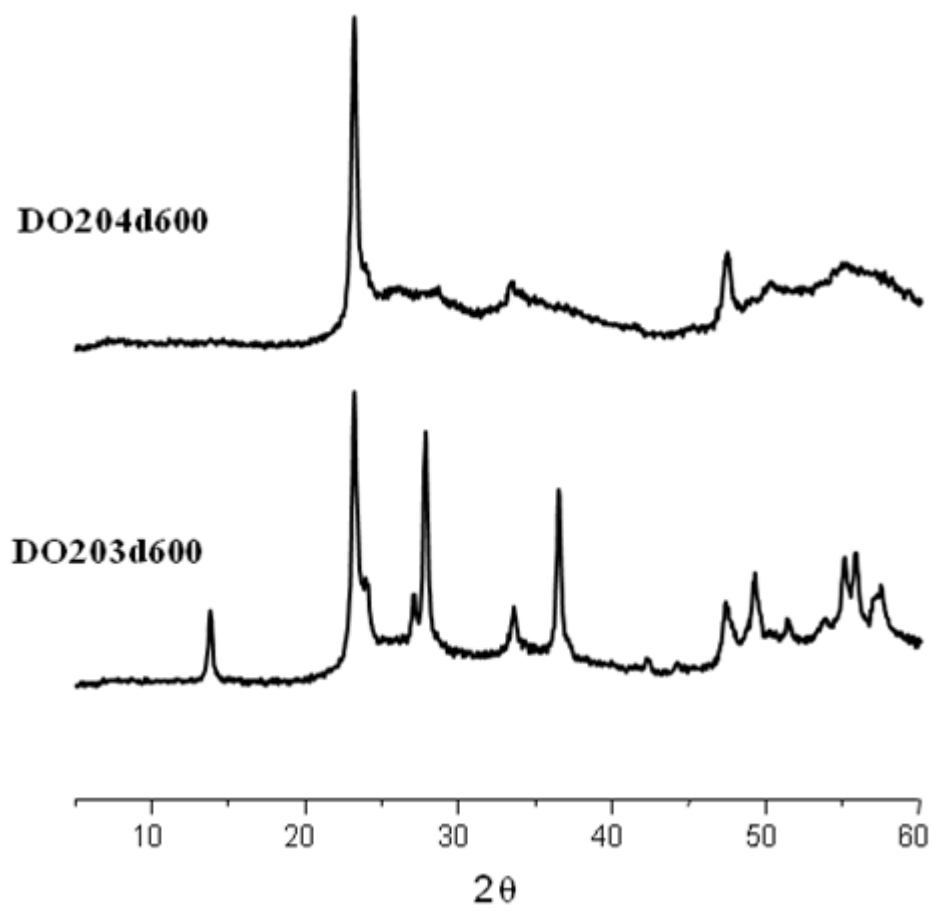


Fig. 2.7. Analisi XRD

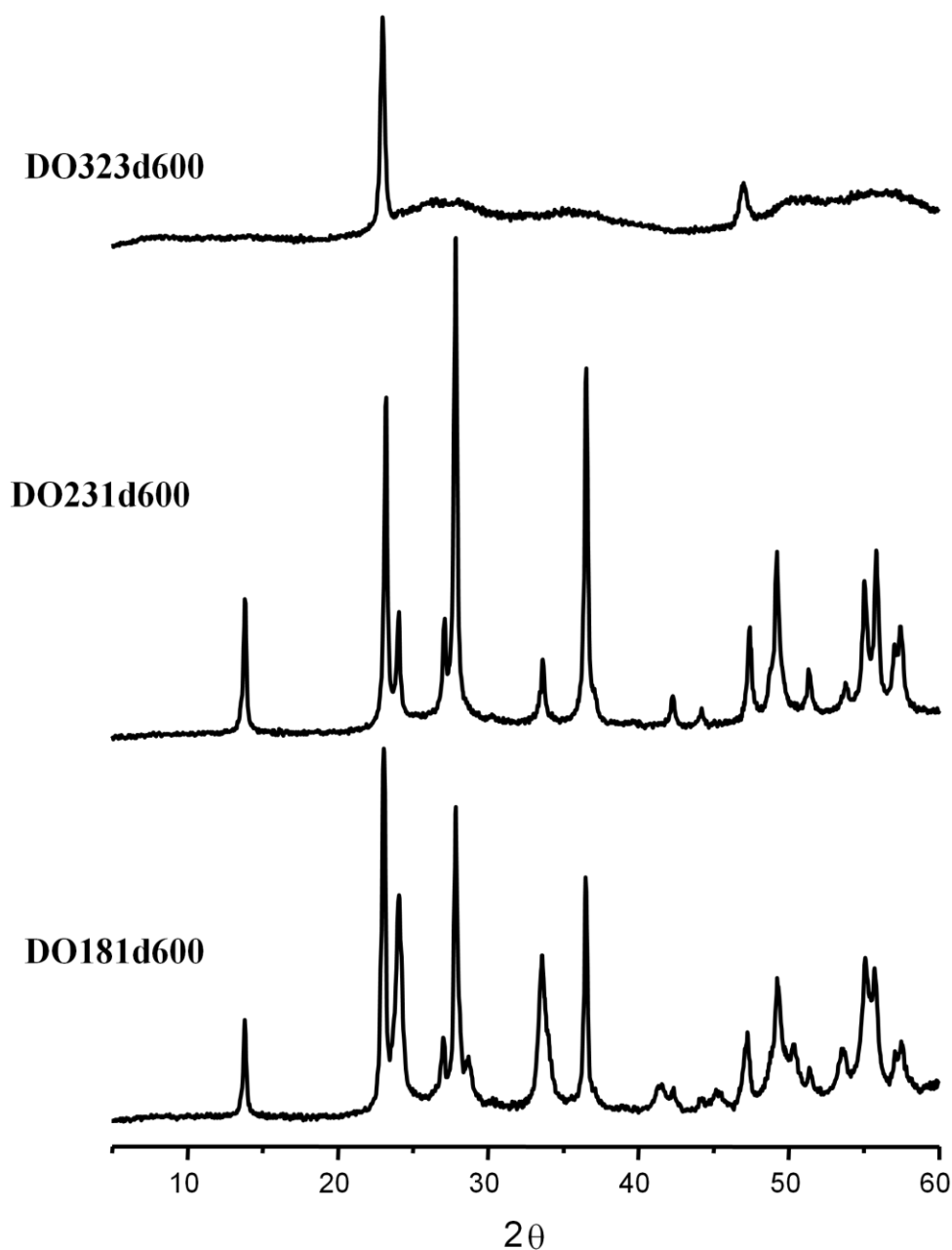


Fig. 2.8. Analisi XRD

Si possono distinguere i catalizzatori in campioni con basso contenuto di molibdeno (come il DO181d600) e campioni con elevato contenuto di molibdeno (tipo il DO204d600). I campioni con basso contenuto di molibdeno presentano un XRD che conferma la struttura HTB riportata per i sistemi W-V-O⁴⁴; mentre quelli con elevato contenuto di molibdeno presentano 2 picchi a $2\theta = 22^\circ$ e 46° . Questi modelli XRD sono simili a quelli riportati per i sistemi di ossidi misti a base di Mo-W⁴⁸; come riportato in letteratura, i due picchi a $2\theta = 22^\circ$ e 46° potrebbero essere attribuite ad i piani (0 0 1) e

(0 0 2) in una struttura bronzo esagonale, suggerendo quindi che i materiali hanno una struttura cristallina di tipo laminare.

Sono state svolte anche analisi IR su due campioni rappresentativi con basso contenuto di molibdeno ed alto contenuto di molibdeno analizzando rispettivamente i catalizzatori DO181d600 e DO204d600, in Fig 2.9 vengono riportati gli spettri ottenuti:

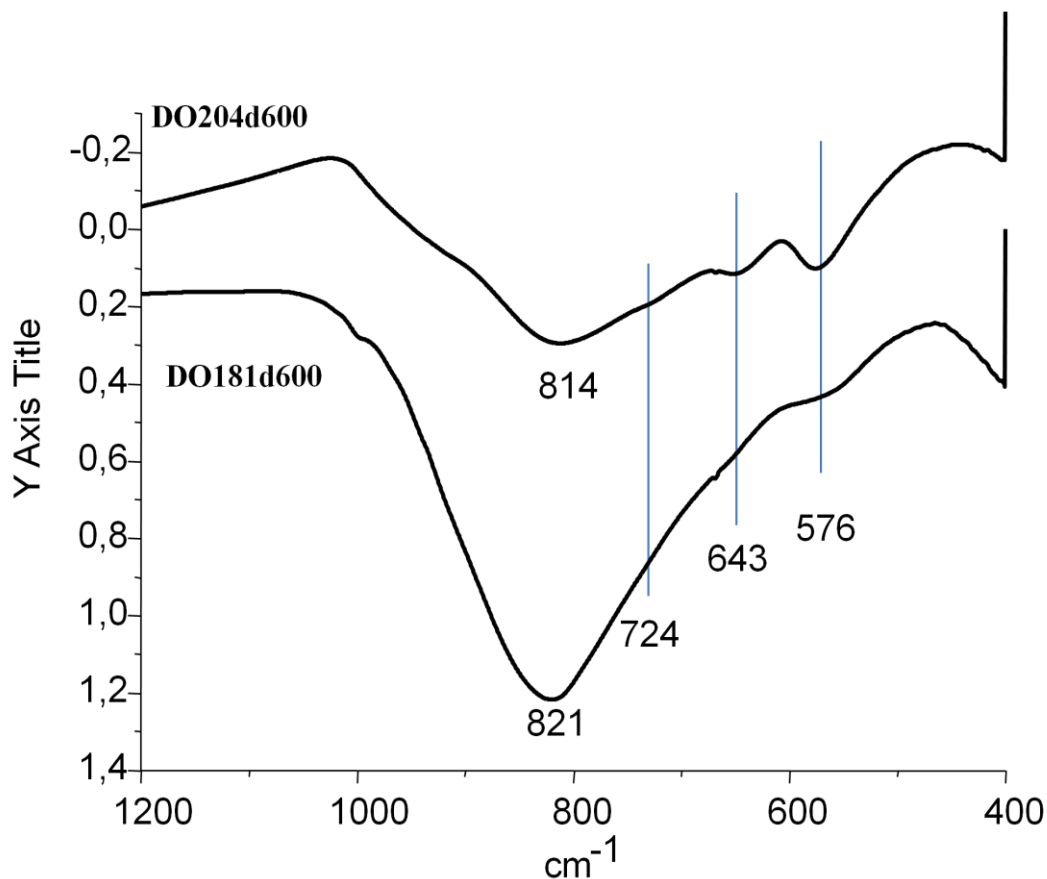


Fig. 2.9. Analisi IR

Per il campione DO181d600 lo spettro IR mostra una larga banda centrale a 821 cm^{-1} , che può essere assegnata allo stiramento W-O-W; la banda a 741 cm^{-1} dovrebbe essere relativa allo stretching W-O-V, mentre le bande a 667 e 573 cm^{-1} possono essere correlate alle vibrazioni dei legami W-O-W e W-O-V⁴⁹.

Uno spettro simile si osserva per il campione con alto contenuto di molibdeno (DO204d600), in cui la presenza di una nuova banda a 643 cm^{-1} potrebbe essere correlata allo stretching Mo-O-X (X = W o V), inoltre l'ampia banda centrale a 821 cm^{-1} , potrebbe essere legato allo stretching W-O-W (Mo), mentre la piccola banda di 741 cm^{-1} dovrebbe essere correlato a W (Mo)-O-V.

In base a questi risultati, tutti i catalizzatori W(Mo)-V testati sembrano avere struttura simile ai sistemi W-V-O, anche se con diversa cristallinità. Tuttavia, questi aspetti devono essere chiariti.

2.6 Condizioni operative

I test catalitici sono stati svolti tutti con soluzioni acquose di glicerolo al 20% (m/m); variando la velocità di iniezione, e i flussi di azoto e ossigeno si è sempre lavorato con un rapporto molare Glicerolo/Ossigeno/Acqua di 2/4/40. Per le differenti reattività sono stati utilizzati tempi di contatto (V_{cat} [mL]/ Flusso tot [mL/s]) di 0,15 e 0,38 secondi, la scelta di questi è dipesa da prove precedenti dal quale si sono estrapolati i migliori parametri di operatività. Le prove sono state effettuate con temperature del letto catalitico di 270, 290, 310, 330, 360 e 410 °C; mentre la temperatura della linea di alimentazione dei gas è stata mantenuta a 270/290 °C. Tale range di temperatura è stato scelto in modo da garantirsi l'evaporazione della soluzione di glicerolo. Inoltre non è stata adoperata una concentrazione maggiore di glicerolo per evitare intasamenti del capillare a causa dell'alta viscosità del reagente. Il volume di catalizzatore in polvere adoperato è stato di circa 0,25 mL, la massa di catalizzatore veniva quindi calcolata in base alla densità apparente del sistema, in modo da rispettare i parametri precedenti. Si è operato a pressione atmosferica.

Per verificare la funzione ossidativa dei catalizzatori sono stati effettuati anche alcuni test con soluzioni acquose di acroleina; in questi venivano rispettati tutti i parametri delle prove col glicerolo, adoperando però una soluzione al 13,5% (m/m); tuttavia, visto il basso punto di ebollizione dell'acroleina pura, e quindi la conseguente difficoltà nel preparare una soluzione con il titolo desiderato, prima di procedere alla reattività, veniva stabilita con precisione la concentrazione della soluzione tramite un'analisi al GC-FID di una aliquota della soluzione; in tal modo era possibile ricalcolare con la concentrazione esatta tutti gli altri parametri.

2.7 Elaborazione dati

Per elaborare i dati si sono sfruttate le seguenti equazioni:

1. Calcolo $moli_{OUT}^i$:

$$moli_{OUT}^i = \frac{Area_i \cdot moli_{STD}}{m_i \cdot Area_{STD}}$$

Dove $Area_i$ e $Area_{STD}$ sono rispettivamente le aree integrate nel cromatogramma del prodotto i e dello STANDARD, $moli_{STD}$ sono le moli di STANDARD aggiunte al campione iniettato, ed m_i è il fattore di risposta della specie i .

2. Per semplicità le moli dei prodotti vengono riportate alle moli di C:

$$moli C_{OUT}^i = moli_{OUT}^i \cdot n_C^\circ$$

Con n_C° uguale al numero di atomi di carbonio della specie i .

3. Conversione:

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

Con le $moli C_{IN}^{GLY}$ calcolate in base alla variazione di peso della siringa della soluzione di glicerolo, mentre le $moli C_{OUT}^{GLY}$ vengono calcolate con l'equazione precedente.

4. Resa:

$$Y_i = \frac{moli C_{OUT}^i}{moli C_{IN}^{GLY}} \cdot 100$$

5. Selettività:

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

6. Selettività pesanti:

$$S_p = 100 - \sum S_i$$

Dove per pesanti si intendono tutti quei prodotti alto bollenti che non eluiscono attraverso la colonna del GC, per cui vengono calcolati come ammanco dal bilancio totale di materia.

7. Bilancio al Carbonio:

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

Da notare infine che nella presente trattazione vengono denominati come altri la sommatoria di: acetaldeide, acido acetico , alcool allilico, acetone, propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone oltre ha tutti i prodotti non identificati; dove i primi due sono quelli presenti in percentuale maggiore, ma comunque inferiore al 5%.

2.8 Test catalitici

$W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$ (DO231d600) In Fig. 2.3 vengono riportati i risultati dei test catalitici con tempo di contatto di 0,15s.

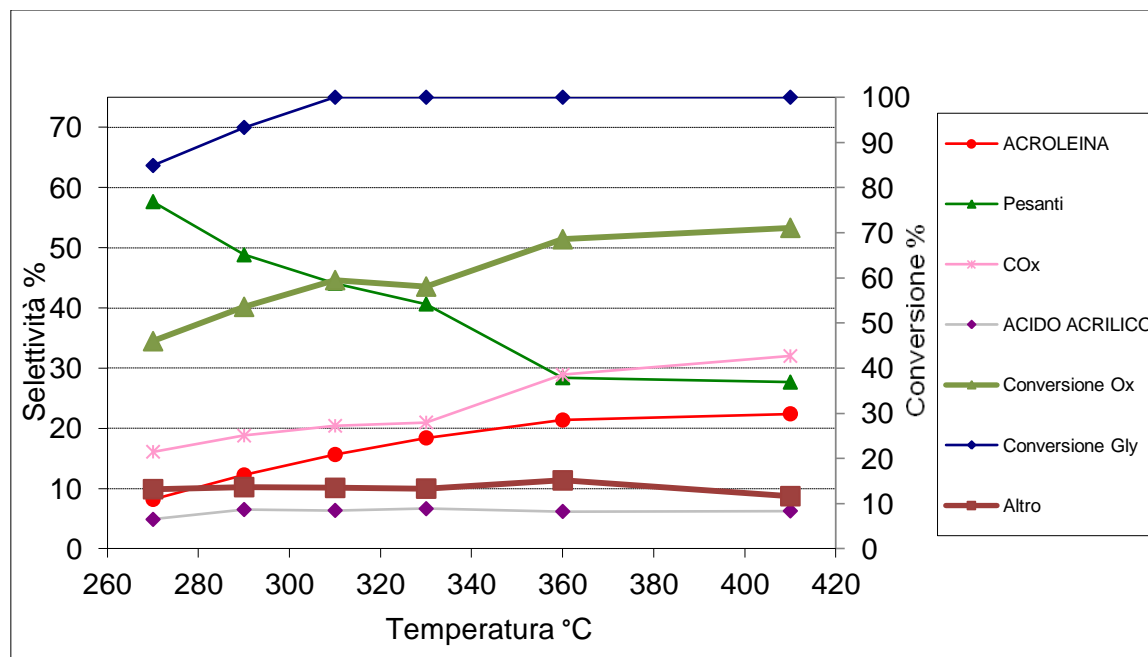


Fig. 2.3. Reattività campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,43 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,15 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Come si nota il sistema presenta un'ottima conversione, raggiungendo la completezza già a 310 °C; le migliori prestazioni in acido acrilico si ottengono a 330 °C con una selettività del 6,64%, la selettività in acroleina aumenta con la temperatura, il che lega la formazione di questa anche a fenomeni di disidratazione termica, arrivando ad un massimo del 22,41%; di conseguenza a 410 °C raggiunge il suo massimo anche la sommatoria delle selettività in acroleina e acido acrilico (28,68%). All'aumentare della temperatura aumentano i CO_x e diminuiscono i pesanti.

La performance catalitica del medesimo ossido è stata studiata al tempo di contatto di 0,38s (Fig. 2.4):

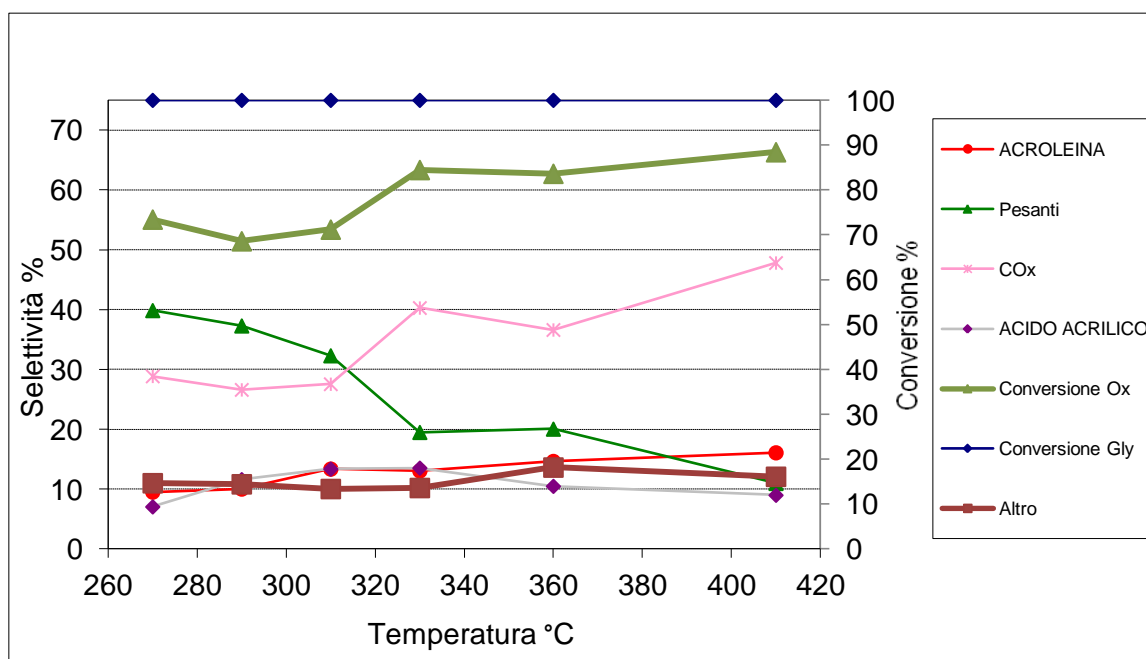


Fig. 2.4. Reattività campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,43 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Con questo tempo di contatto il catalizzatore realizza conversione completa già a 270 °C; la selettività in acido acrilico a 330 °C raddoppia, arrivando a 13,53%, anche in questo caso la selettività in acroleina aumenta con la temperatura arrivando fino al 16,09%. In tal caso la massima selettività complessiva acroleina-acido acrilico si raggiunge a 310 °C (26,74%). Anche con questa tau si ripete lo stesso andamento delle selettività in CO_x e pesanti. Da notare che, con entrambi i tempi di contatto, la selettività in acido acrilico una volta raggiunto il valore massimo resta pressoché costante.

$W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$ (DO181d600). Questo campione anche se presenta la stessa composizione del precedente, è stato sintetizzato con una differente tecnica. Anche questo è stato testato a tau 0,15s (Fig. 2.5) e 0,38s (Fig. 2.6):

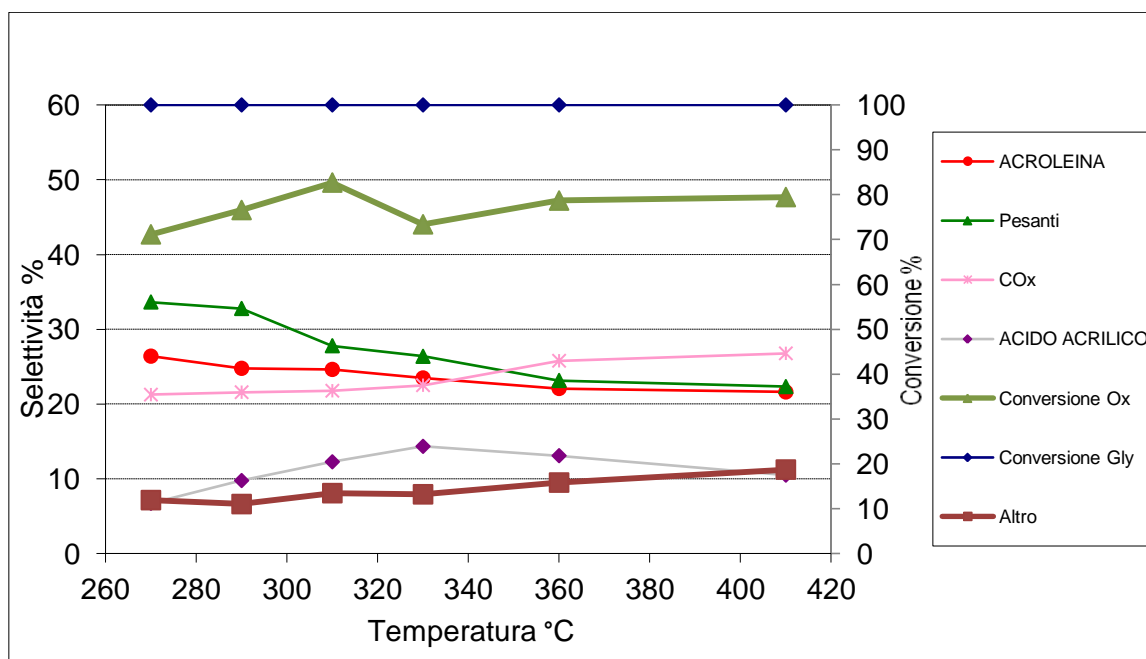


Fig. 2.5. Reattività campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,43 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,15 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

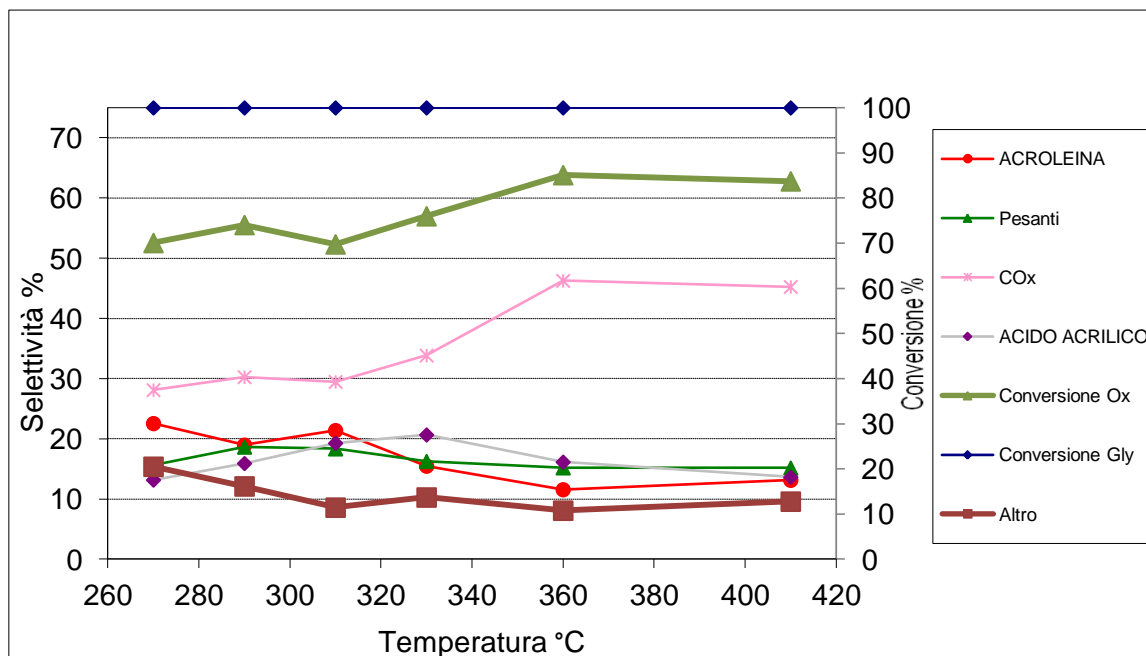


Fig. 2.6. Reattività campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,43 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Il catalizzatore presenta maggiore produttività rispetto al precedente, infatti anche con tau di 0,15s la conversione è completa a tutte le temperature. Le migliori prestazioni in acido acrilico si hanno a 330 °C (14,35% a 0,15s e 20,67% a 0,38s); l'andamento dell'acroleina è differente a seconda dei tempi di contatto, infatti, mentre con tau 0,15s scendi leggermente all'aumentare della temperatura, nel caso di tau 0,38 l'andamento è più irregolare. La migliore somma delle selettività la si ottiene con tau 0,38s e 310 °C (40,68%); andamento di pesanti e CO_x è uguale a quello del catalizzatore precedente anche se ad alti tempi di contatto risulta più marcato.

$W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$ (DO323d600). Questo catalizzatore è stato testato per verificare l'influenza del molibdeno; nelle Figg. 2.7 e 2.8 sono riportati i risultati ottenuti:

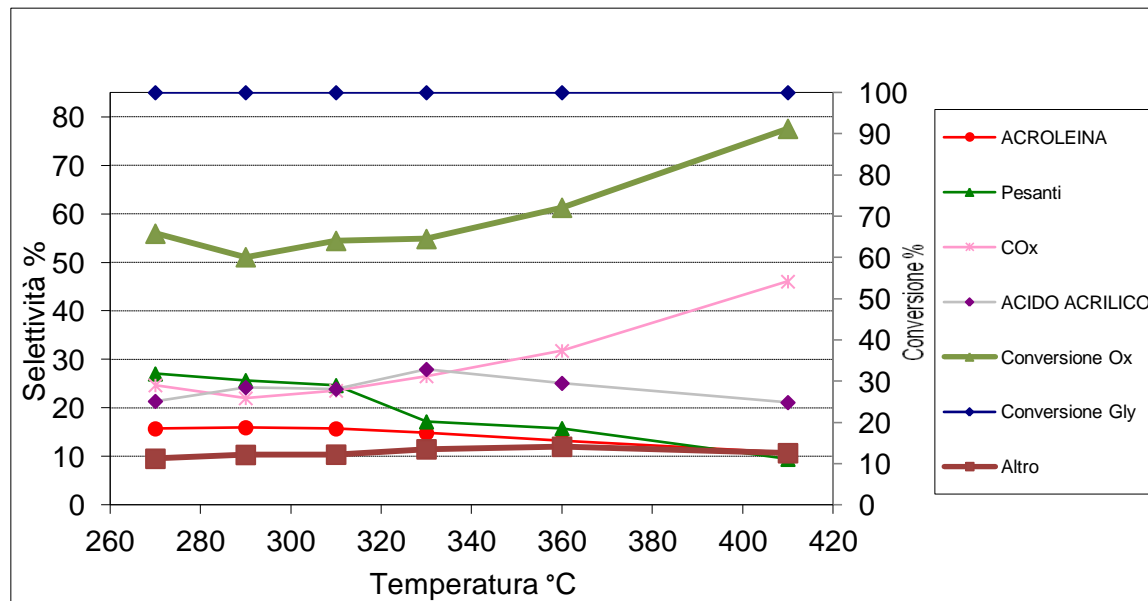


Fig. 2.7. Reattività campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,42 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,15 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Anche questo sistema presenta conversione completa a basse temperature; come ci si aspettava la selettività in acido acrilico è aumentata fino al 27,96%, indice delle aumentate capacità redox del sistema da legare alla maggiore percentuale di molibdeno oltre che alla maggiore area superficiale. L'acroleina presenta sempre un andamento discendente con la temperatura, mentre gli andamenti di pesanti e CO_x sono i soliti.

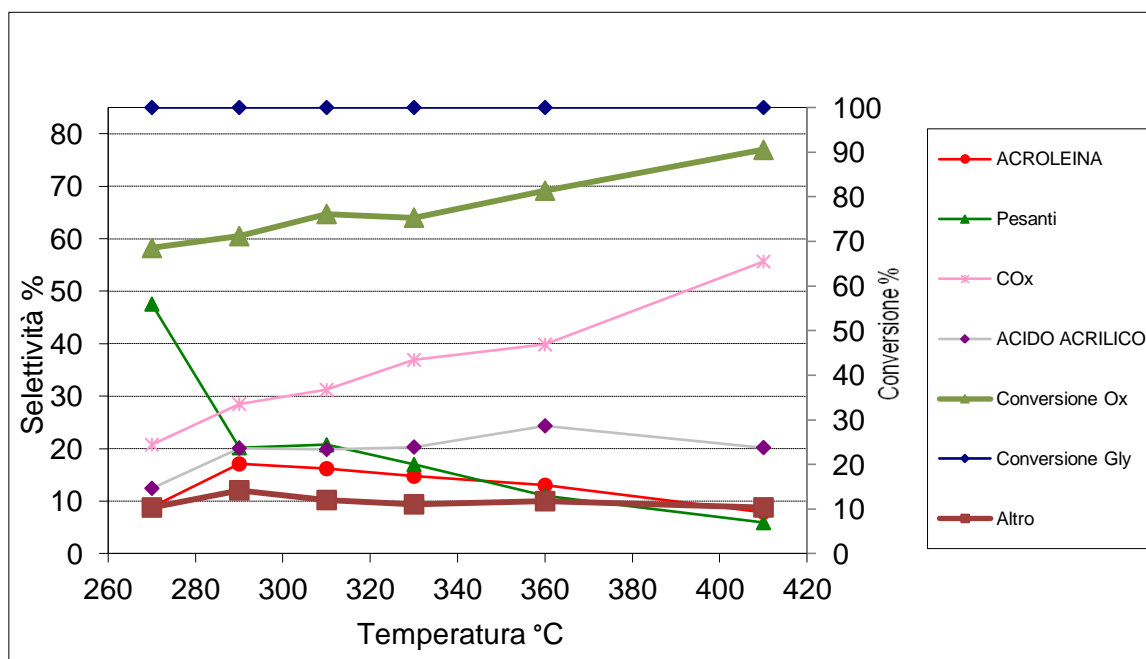


Fig. 2.8. Reattività campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,42 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Anche se la conversione del sistema resta completa, con τ 0,38s il sistema da risultati meno significativi del previsto, indice di una probabile disattivazione del sistema, forse dovuta ad accumulo di pesanti a basse temperature. Infatti la massima selettività in acido acrilico la si ottiene a 360 °C, e questa non supera il 24,35% (inferiore al valore a τ 0,15s), inoltre ad alte temperature si registra una considerevole produzione di CO_x (55,65% a 410 °C). La migliore somma delle selettività si ottiene a τ 0,15s e 330 °C (42,79%).

$W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ (DO204d600) Per verificare il ruolo del vanadio è stato testato un sistema che ne presentava il 50% in meno rispetto ai precedenti (Figg. 2.9 e 2.10):

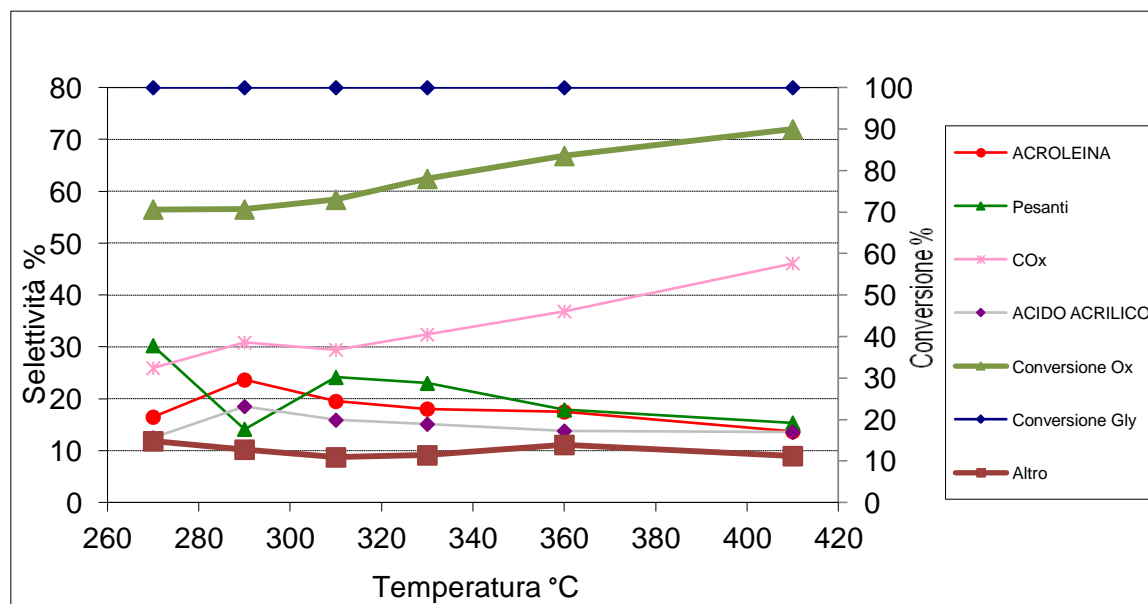


Fig. 2.9. Reattività campione $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,19 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,15 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

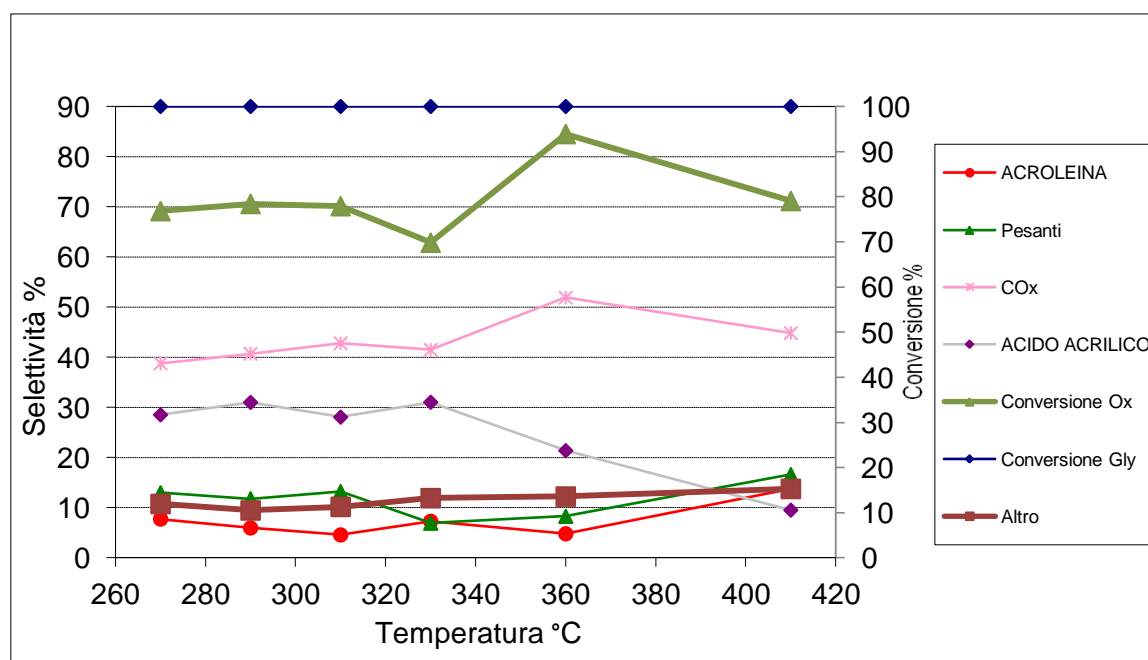


Fig. 2.10. Reattività campione $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,35 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Già dalle prove a 0,15s si nota che il sistema presenta capacità redox inferiori, infatti la massima selettività in acido acrilico che si ottiene in queste condizioni è del 18,54% a 290 °C. L'andamento dell'acroleina è discendente con la temperatura dopo un picco a 290 °C, dove si ottiene anche la migliore sommatoria (42,19%); questo sistema quindi, sembra lavorare bene a più basse temperature. Aumentando il tempo di contatto si ottiene la migliore selettività in acido acrilico ottenuta durante tutti i test arrivando fino al 31,03% a 330 °C, e con una sommatoria del 38,34%. Anche in questo caso l'andamento dell'acroleina è irregolare, tuttavia in tutte le prove si è comunque ottenuta sempre conversione completa. Inoltre mentre a bassi tempi di contatto l'andamento dei pesanti e dei CO_x è comparabile ad i casi precedenti, aumentando la tau si nota, rispetto agli altri campioni, un aumento dei pesanti ed una diminuzione dei CO_x ad alte temperature; questo può essere indice di una probabile disattivazione del sistema.

W₁V_{0,1}Mo_{0,3} (DO203d600). Questo catalizzatore è stato testato per confermare l'influenza del molibdeno. Tuttavia, poiché questi sistemi danno le migliori prestazioni ad alte tau, si sono effettuate prove solo a tau 0,38 (Fig. 2.11):

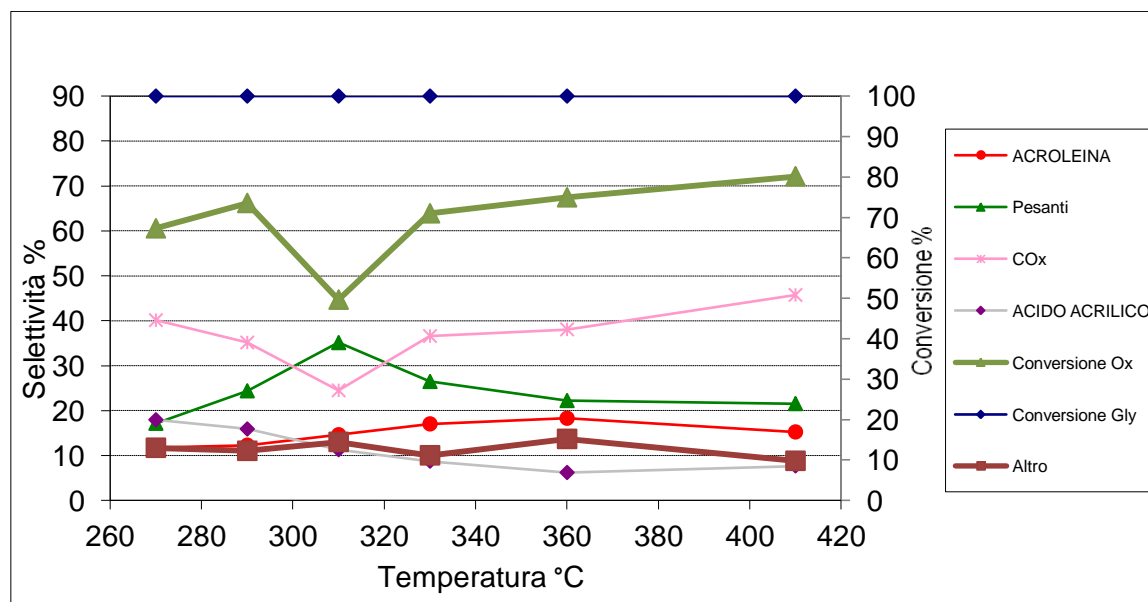


Fig. 2.11. Reattività campione $W_1V_{0,1}Mo_{0,3}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,41 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Questo sistema da le sue migliori prestazioni a 270 °C, tuttavia come ci si aspettava il potere ossidante del sistema diminuisce dando una selettività in acido acrilico di solo il 17,95% ed una sommatoria acroleina acido acrilico del 29,70%; il massimo di acroleina lo si ottiene a 360 °C con il 18,29% (il che lega questo risultato ad una probabile disidratazione termica), inoltre, la selettività in acido acrilico scende con la temperatura. A 310 °C si presentano valori anomali probabilmente dovuti ad errori nelle procedure. La conversione è sempre completa e gli altri andamenti ricalcano i precedenti.

$W_1Mo_{0,2}$ (DO226d600). Per testare l'influenza del vanadio nelle proprietà redox rispetto al molibdeno, sono state svolte prove a tau 0,38 s con un campione senza vanadio e con bassa frazione molare di molibdeno (Fig. 2.12):

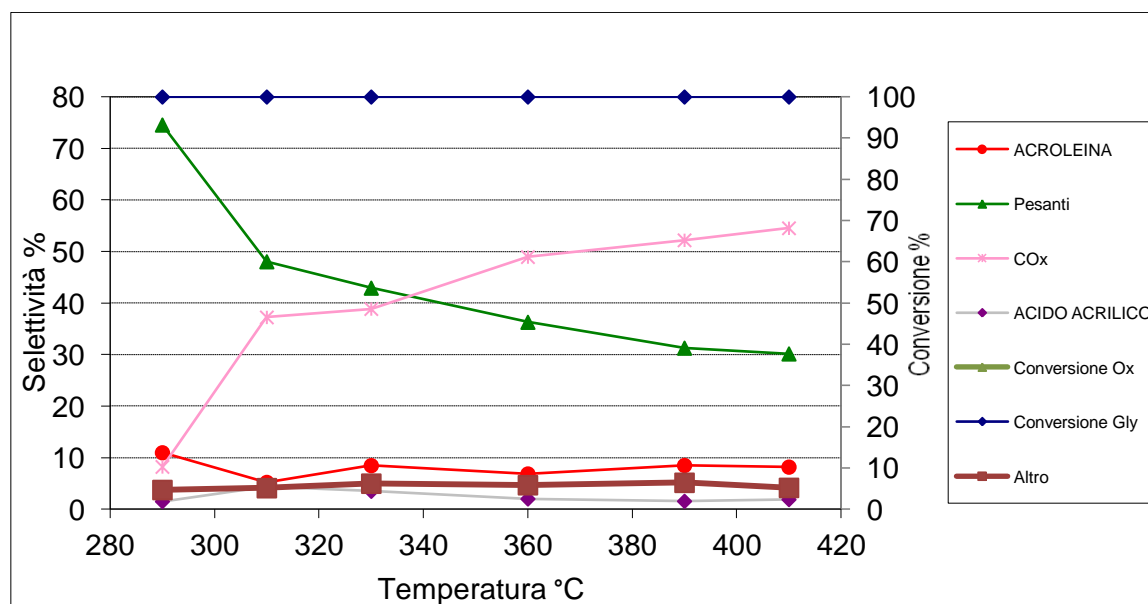


Fig. 2.12. Reattività campione $W_1Mo_{0,2}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,41 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Come atteso il sistema porta ad una bassa formazione di acido acrilico con la massima selettività del 4,35% che si raggiunge a 310 °C; l'andamento dell'acroleina con la temperatura è irregolare, inoltre risulta, specie alle basse temperature, molto significativa la produzione di pesanti che però cala all'aumentare della selettività in CO_X .

$W_1Mo_{0,6}$ (DO322d600). Per verificare l'influenza sulle proprietà redox del vanadio rispetto al molibdeno è stato testato un altro sistema senza vanadio ma con un maggior contenuto di molibdeno (Figg. 2.13 e 2.14):

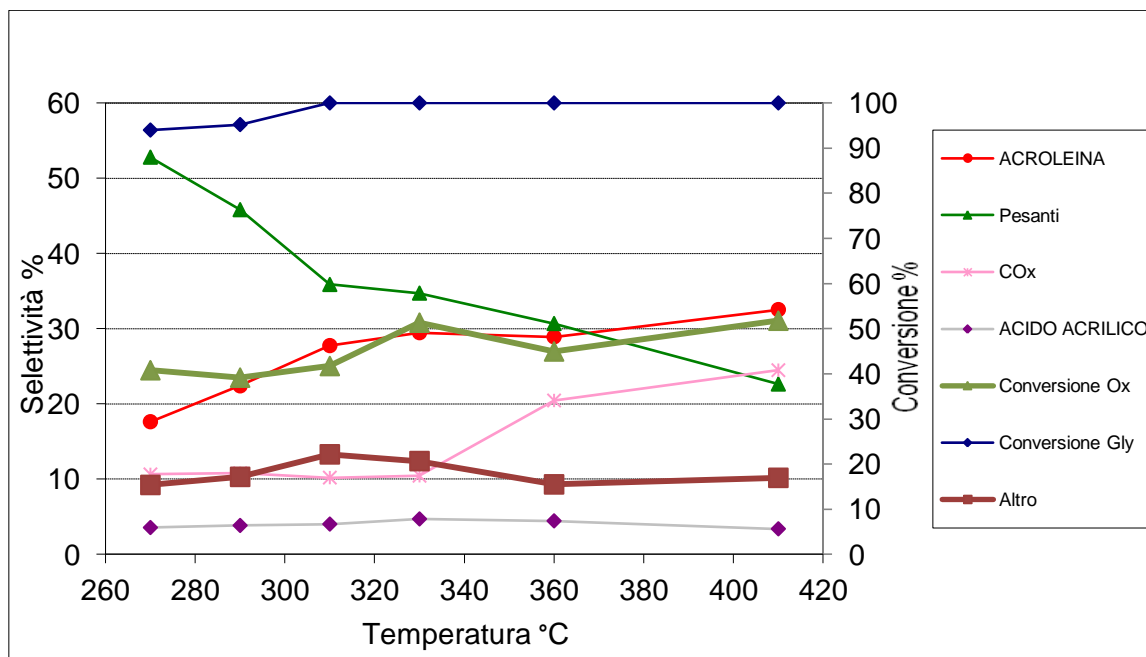


Fig. 2.13. Reattività campione $W_1Mo_{0,6}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,23 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,15 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

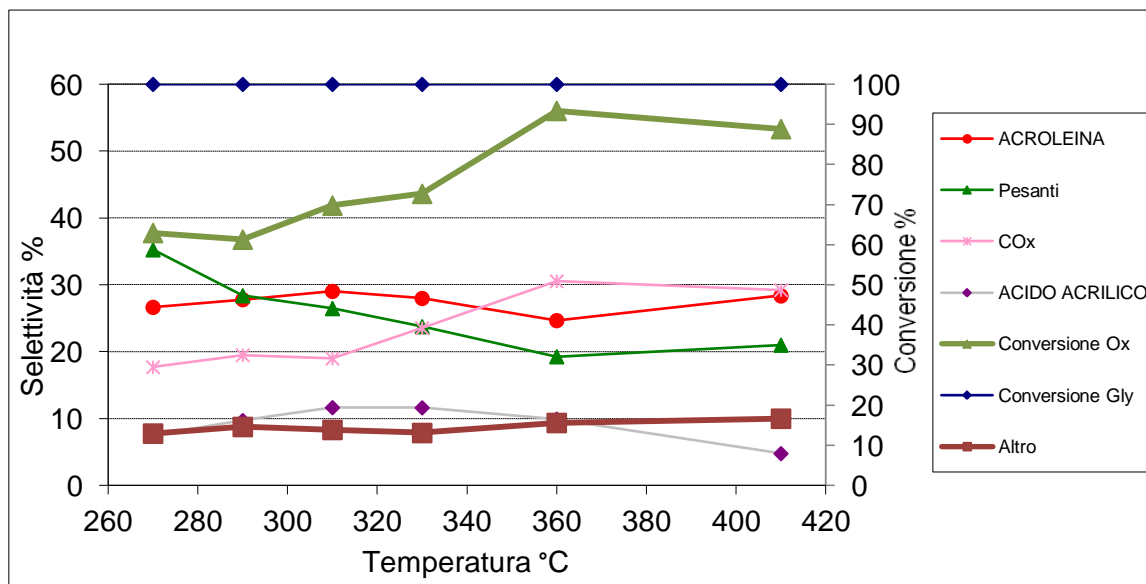


Fig. 2.14. Reattività campione $W_1Mo_{0,6}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,23 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

L'assenza del vanadio si nota già a tau 0,15s con una conversione non completa alle basse temperature, inoltre in queste condizioni il massimo valore in selettività di acido acrilico che si ottiene è solo del 4,71% a 330 °C; con bassi tempi di contatto la selettività in acroleina è legata anche alla disidratazione termica, infatti il miglior valore si ottiene a 410 °C (32,53%), a tale temperatura si ottiene anche la migliore sommatoria (35,93%). Aumentando il tempo di contatto si ottiene sempre conversione completa, le migliori prestazioni si hanno a 310 °C dove la selettività in acido acrilico arriva al 11,65% mentre la sommatoria si assesta sul 40,69%; tuttavia in questo caso l'andamento dell'acroleina risulta irregolare. Inoltre, a conferma delle minori capacità redox del molibdeno rispetto al vanadio, si può notare che la selettività in CO_x non va oltre il 30,55% anche alle più alte temperature.

$Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$ (DO325a350d600). Questo catalizzatore viene impiegato industrialmente per l'ossidazione parziale di acroleina ad acido acrilico, per cui vista l'analogia chimica si è quindi pensato di applicare questi sistemi per la reazione di interesse (Figg. 2.15 e 2.16):

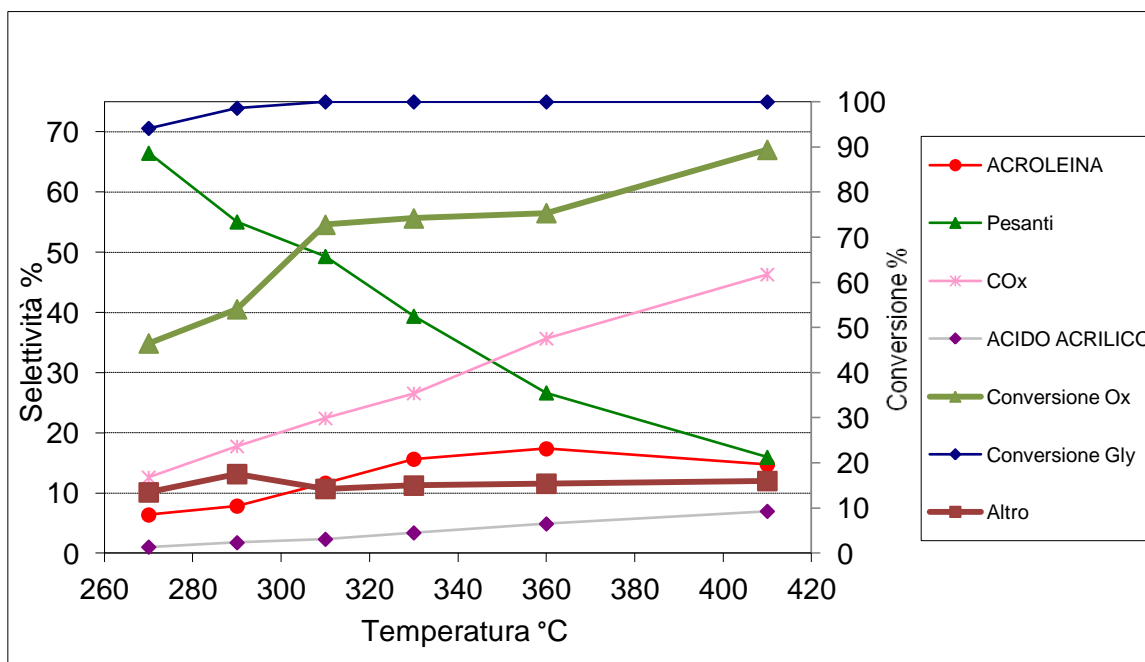


Fig. 2.15. Reattività campione $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,35 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,15 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

Il sistema con bassi tempi di contatto presenta conversione completa solo dai 310 °C in poi; la selettività in acroleina è probabilmente legata alla disidratazione termica, in quanto questa aumenta con la temperatura (il catalizzatore presenta basse proprietà acide legate alla presenza del vanadio). Anche se il sistema dovrebbe presentare buone proprietà redox la selettività in acido acrilico è inaspettatamente bassa, il massimo del 6,98% si raggiunge a 410 °C, mentre la sommatoria massima si raggiunge a 360 °C (22,25%) dove è anche presente il valore più elevato di acroleina (17,36%). La produzione in CO_x è elevata ed aumenta con la temperatura, il che fa pensare che il sistema esegue ossidazioni poco selettive.

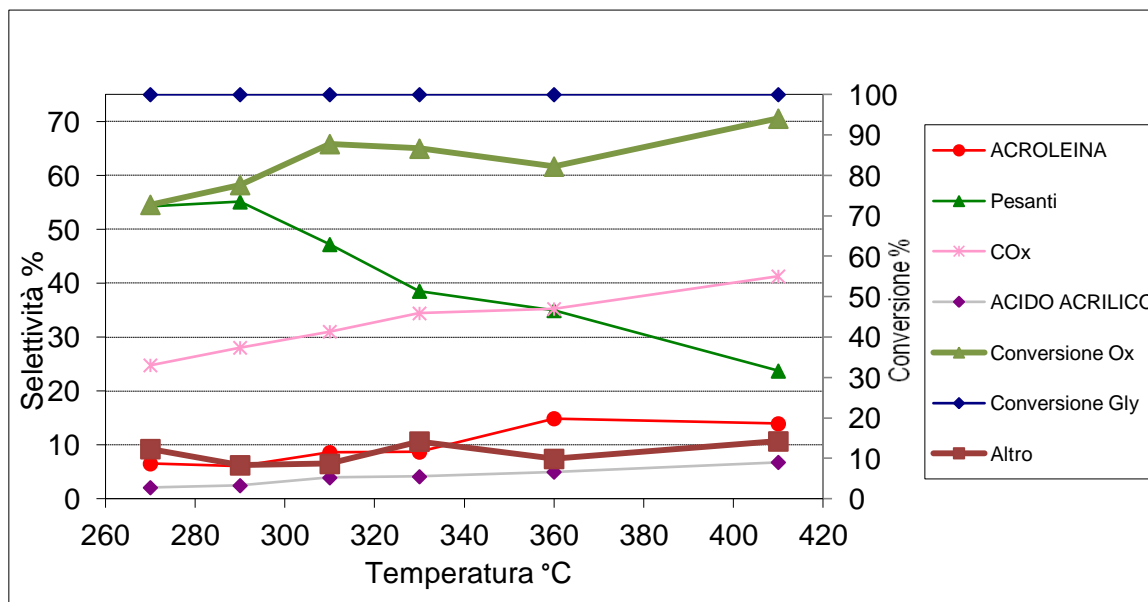


Fig. 2.16. Reattività campione $\text{Mo}_{0,68}\text{V}_{0,23}\text{W}_{0,09}$. Altro: principalmente acetaldeide e acido acetico (in quantità minore, < 4%: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,35 g di catalizzatore, tempo di contatto 0,38 s. Composizione alimentazione (moli%): glicerolo 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

All'aumentare del tempo di contatto gli andamenti restano invariati, anche se la conversione risulta completa sin dalle basse temperature. Tuttavia il sistema porta a risultati simili, o inferiori, rispetto alle prove con tempo di contatto di 0,15s; infatti la selettività in acido acrilico non supera il 6,78% a 410 °C, temperatura alla quale si raggiunge anche la sommatoria massima del 20,73%. La massima produzione di acroleina si ottiene sempre a 360 °C (14,89%), tuttavia si ha un minore aumento con la temperatura dei CO_x rispetto alla prova a 0,15s, il che può essere giustificato dalla meno repentina diminuzione dei pesanti con le alte temperature.

W-V. Questi sistemi sono stati testati in precedente lavori, tuttavia, è importante citarli a titolo di confronto. Come detto in precedenza, questi catalizzatori presentano struttura HTB; Di seguito vengono riportati i risultati di uno di questi sistemi (Fig. 2.17):

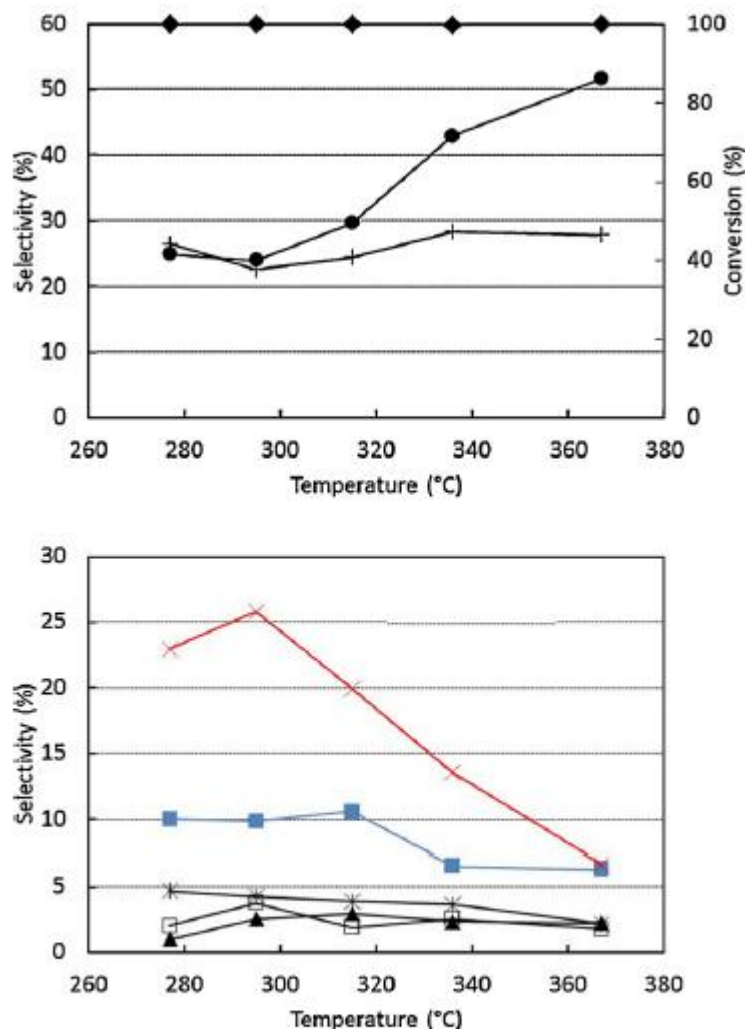


Fig. 7. Catalytic behavior of WV in function of temperature. Feed composition: 2 mol% glycerol, 4 mol% oxygen, 40 mol% water, and 54 mol% helium. Contact time 0.38 s (measured at room T, catalyst in granules). Symbols: glycerol conversion (◆), selectivity to acrolein (■), acrylic acid (×), acetaldehyde (▲), acetic acid (*), CO (●), CO₂ (+), and others (□).

Fig. 2.17. Reattività campione WV-3 a tau 0,38 s.

Il catalizzatore denominato WV-2 ($V/W+V = 0,12$) presenta la migliore prestazione in acido acrilico a 321 °C arrivando fino al 17%, percentuale che scende con la temperatura, infatti all'aumentare di essa si ha un forte aumento dei CO_x che a 422 °C arrivano al 100%; una selettività del 30% in acroleina si registra a 290 °C; da evidenziare che lavorando in polvere i risultati migliorano del 4-5% arrivando ad una selettività massima in acido acrilico del 23%. Le migliori prestazioni si ottengono con rapporto $V/W+V = 0,21$ (WV-3) con selettività in acido acrilico del 26% e del 11% in acroleina.

3. La co-alimentazione di glicerolo all'impianto industriale di produzione di acido acrilico

Il prezzo del glicerolo varia in base a diversi fattori, ovvero:

- Produzione di biodiesel;
- Incentivi statali sulla produzione di biodiesel;
- Disponibilità di materie prime;
- Consumi, specie per la produzione di tri-*ter*butilglicerolo.

Come detto in precedenza, dagli anni '90 la produzione di biodiesel è andata a crescere sempre più, grazie soprattutto a politiche di incentivazioni statali, portando ad una diminuzione del prezzo del glicerolo dagli oltre 1000 €/tonn del 2003-2006 ai 200 €/tonn del 2007; tale diminuzione è imputabile sia al surplus di glicerolo sul mercato, sia ai pochi utilizzi di questa Bio Building Block che riguardavano solo settori di nicchia come il farmaceutico e il cosmetico. La diminuzione della quotazione di questo coprodotto del FAME (Fatty Acid Methyl Esters, componenti del biodiesel), ha ridotto i margini di guadagno dei produttori di biodiesel, comportando anche la chiusura di diversi impianti; questo, insieme alla diminuzione degli incentivi statali e all'apertura di diversi impianti (specie in Asia e Sud America dove sono presenti grandi disponibilità di materie prime rinnovabili) per la produzione di tri-*ter*butilglicerolo (un'agente ottanizzante), ha contribuito ad un nuovo aumento del prezzo del glicerolo che attualmente si assesta tra i 300 e gli 800 €/tonn a seconda del grado di purezza. Da tutto ciò si può facilmente dedurre che il prezzo del glicerolo è soggetto a continue fluttuazioni, che lo rendono una materia prima ancora poco attrattiva per l'industria dell'acido acrilico. Di conseguenza risulta poco attuabile economicamente un impianto per la produzione di acido acrilico che sia alimentato solo a glicerolo, ma risulta più attuabile una co-alimentazione con propilene; a tal proposito le alternative sono due. Nel primo caso al classico impianto per la produzione di acido acrilico da propilene si potrebbe aggiungere un terzo reattore, con adeguato catalizzatore, che trasforma glicerolo ad acroleina, per poi trasferirla al reattore che ossida l'acroleina ad acido acrilico (Fig. 3.1).

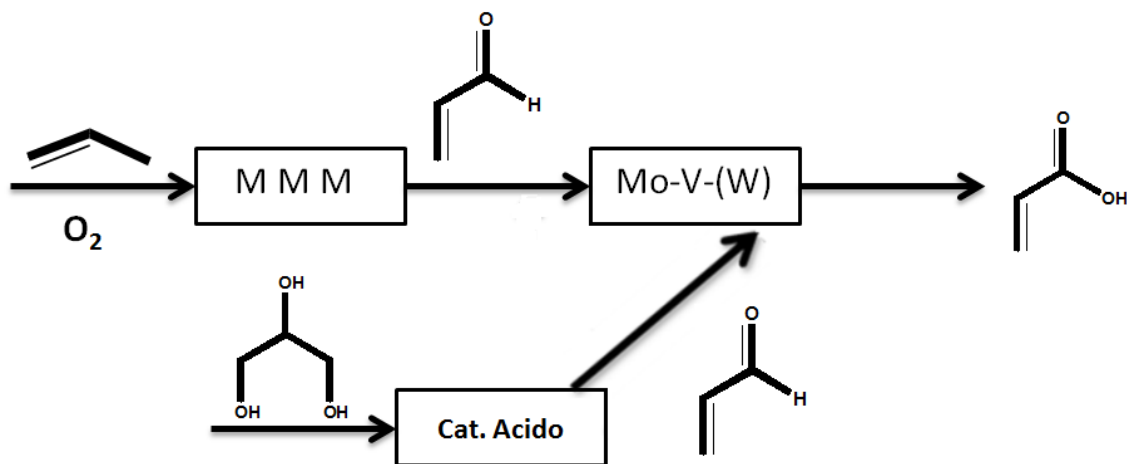


Fig. 3.1. Impianto con tre reattori.

Esiste già un impianto pilota di questo tipo; nel terzo reattore come catalizzatore può essere adoperato un catalizzatore che presenti la giusta acidità necessaria alla disidratazione del glicerolo. Questo impianto anche se permette di utilizzare il glicerolo e quindi di classificare il processo come “green”, con tutti i relativi vantaggi di immagine annessi ad esso, necessita, tuttavia, di maggiori investimenti e anche maggiori costi di manutenzioni rispetto ad un classico impianto per la produzione di acido acrilico, legati alla presenza del terzo reattore. Una seconda via è rappresentata da una modifica dell'impianto classico come in Fig. 3.2:

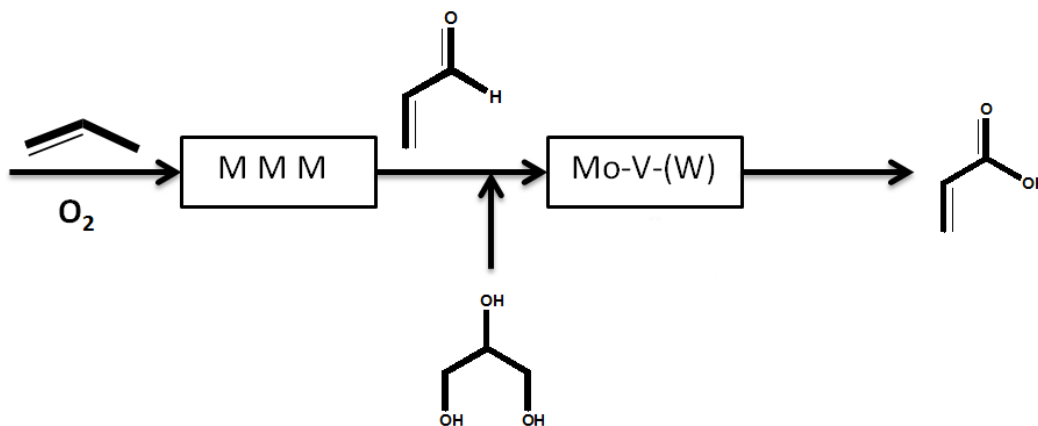


Fig. 3.2. Impianto con due reattori.

In questo caso sono presenti solo due reattori; nel primo avviene l'ossidazione allilica da propilene ad acroleina come nel caso precedente, con l'ausilio di catalizzatori a base di molibdeno (*Multi Metal Molybdate M M M*); il secondo reattore invece riceve una co-alimentazione acroleina glicerolo, che grazie all'ausilio di un catalizzatore Mo-V-(W)

vengono trasformati in acido acrilico. Questo sistema oltre ad evitare i costi del terzo reattore, consente l'utilizzo di glicerolo in frazioni variabili in modo che le fluttuazioni di prezzo di quest'ultimo non possano incidere sulla quotazione finale del prodotto.

Quest'ultimo sistema tuttavia esige un catalizzatore che sia in grado di trasformare efficacemente sia il glicerolo che l'acroleina in acido acrilico. A tal fine sono stati svolti dei test con soluzioni di acroleina con i sistemi $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$ e $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$ (Figg. 3.3 e 3.4). Le prove sono state effettuate nelle condizioni in cui questi catalizzatori presentavano le migliori prestazioni in acroleina e/o acido acrilico. Il sistema DO323d600 presenta conversioni che arrivano fino al 98% con selettività massima in acido acrilico di poco inferiore al 90%; mentre il $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$ raggiunge conversioni più basse che non superano mai il 50%, con selettività in acido acrilico che non va oltre il 67%. La resa in acido acrilico ottenuta con il campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$, pur essendo inferiore, soprattutto in termini di selettività, a quella industriale, lascia tuttavia aperta l'opzione della co-alimentazione; è infatti possibile che mediante una ulteriore ottimizzazione della composizione del catalizzatore e delle condizioni di reazione si possano ulteriormente migliorare le prestazioni del catalizzatore W/V/Mo nella ossidazione dell'acroleina.

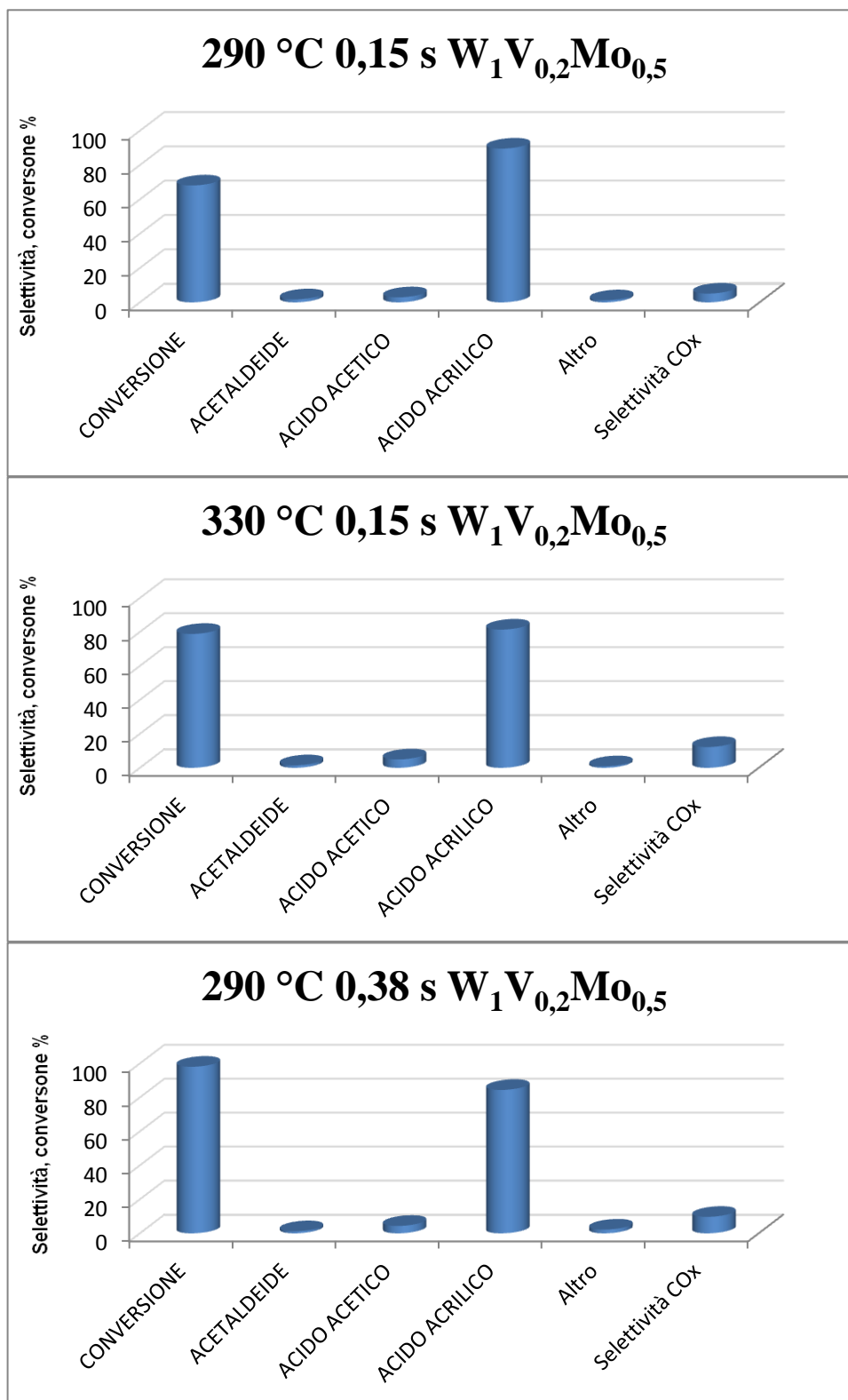


Fig. 3.3. Reattività con acroleina campione $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$. Altro: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,42 g di catalizzatore. Composizione alimentazione (moli%): acroleina 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

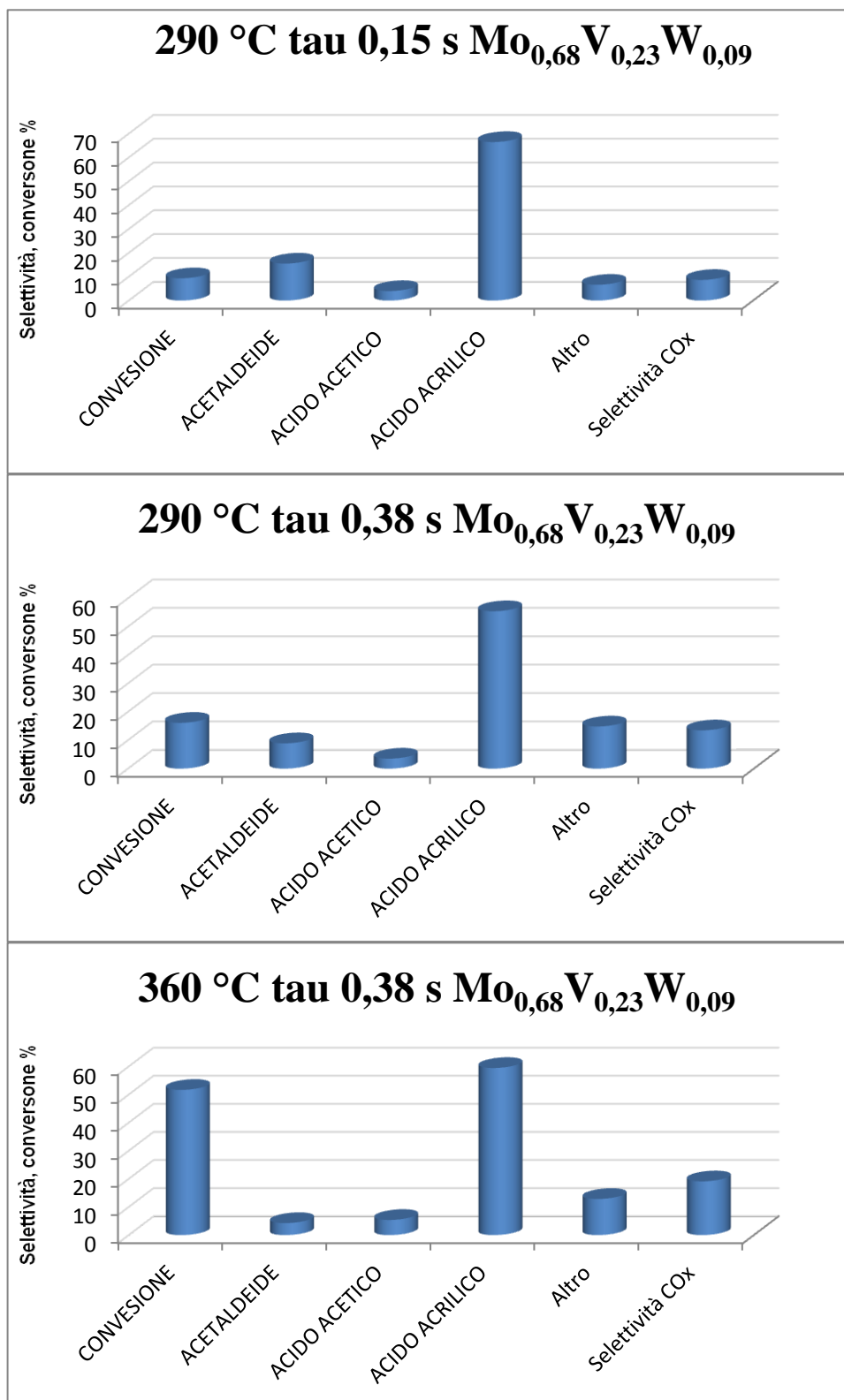


Fig. 3.4. Reattività con acroleina campione Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}. Altro: alcool allilico, acetone propionaldeide, acido propionico e idrossiacetone). Condizioni: 0,33 g di catalizzatore. Composizione alimentazione (moli%): acroleina 2%, ossigeno 4%, acqua 40% e azoto fino a 100%.

4. Note finali

È necessario fare un confronto tra i risultati esposti nel seguente elaborato, a tal fine nelle Tabelle 3.1 e 3.2 e nelle Figg. 3.1 e 3.2 sono riportati i migliori risultati per tutti i catalizzatori testati rispetto al loro rapporto Mo/V. Il confronto viene eseguito dividendo i catalizzatori in sistemi con struttura HTB e sistemi pseudo-amorfi. Considerando che le migliori prestazioni avvengono con tempo di contatto di 0,38 s vengono presi in considerazione solo i risultati in queste condizioni.

Dagli andamenti in Fig. 3.1 e 3.2 si può dedurre che vanadio e molibdeno sono fondamentali nelle proprietà redox dei catalizzatori, infatti all'aumentare delle frazioni molari di questi aumentano i prodotti di ossidazione, ed in particolare l'acido acrilico. Come si nota per i catalizzatori con struttura HTB le migliori prestazioni si registrano nel range di temperature da 270 a 330 °C; escludendo il sistema $W_1Mo_{0,2}$ che non avendo vanadio presenta basse proprietà redox. Il DO181d600 evidenzia la migliore selettività in acido acrilico ($\approx 21\%$) ed anche la maggiore produzione di acroleina ($\approx 15\%$), inoltre dimostra elevata selettività, comportando la minore produzione di ossidi di carbonio ($> 34\%$). Per quanto riguarda le strutture pseudo amorfe, questi presentano le migliori prestazioni in un range di temperature più alte; anche in questo caso comunque è evidente l'influenza di molibdeno e vanadio sulle proprietà redox dei catalizzatori. In base a questi andamenti il sistema che doveva presentare la maggior produzione in acido acrilico doveva essere il $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$, tuttavia questo non supera il valore del 24,35% in acido acrilico, risultato inferiore al catalizzatore DO204d600, che a parità di altre frazioni, presenta la metà del vanadio, inoltre il DO323d600 presenta anche una maggiore produzione di pesanti. Tale risultato potrebbe essere dovuto alla diminuzione dell'area superficiale, che passa dai 38 m^2/g del DO204d600 ai 22 m^2/g del DO323d600; inoltre, analizzando la Fig. 2.8 si può notare che durante la prima temperatura a 270 °C, forse a causa di una mancata attivazione del sistema, si è formata una gran quantità di pesanti (47,54%), questi depositandosi sul catalizzatore, ne hanno inibito l'attività portando a risultati inferiori alle previsioni; a conferma di ciò si può anche evidenziare che sempre durante lo stesso test la migliore prestazione si è avuta a 360 °C (invece dei 330 °C della prova a 0,15 s), alta temperatura che probabilmente è servita a "bruciare" lo strato di pesanti che si era depositato sul catalizzatore. Infine si può notare che tra il DO323d600 e il DO204d600 la sommatoria delle selettività di acroleina e acido acrilico risulta praticamente invariata (passa dal 37,37 al 38,34) indice che i sistemi presentano in

realtà una uguale produzione di acroleina, ma il primo ha una cattiva selettività nell'ossidazione da acroleina ad acido acrilico. Le proprietà redox del $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$ sono state evidenziate anche nei test con acroleina, in cui oltre ad avere conversioni che arrivano quasi al 100%, si presentano altissime selettività nei confronti dell'acido acrilico.

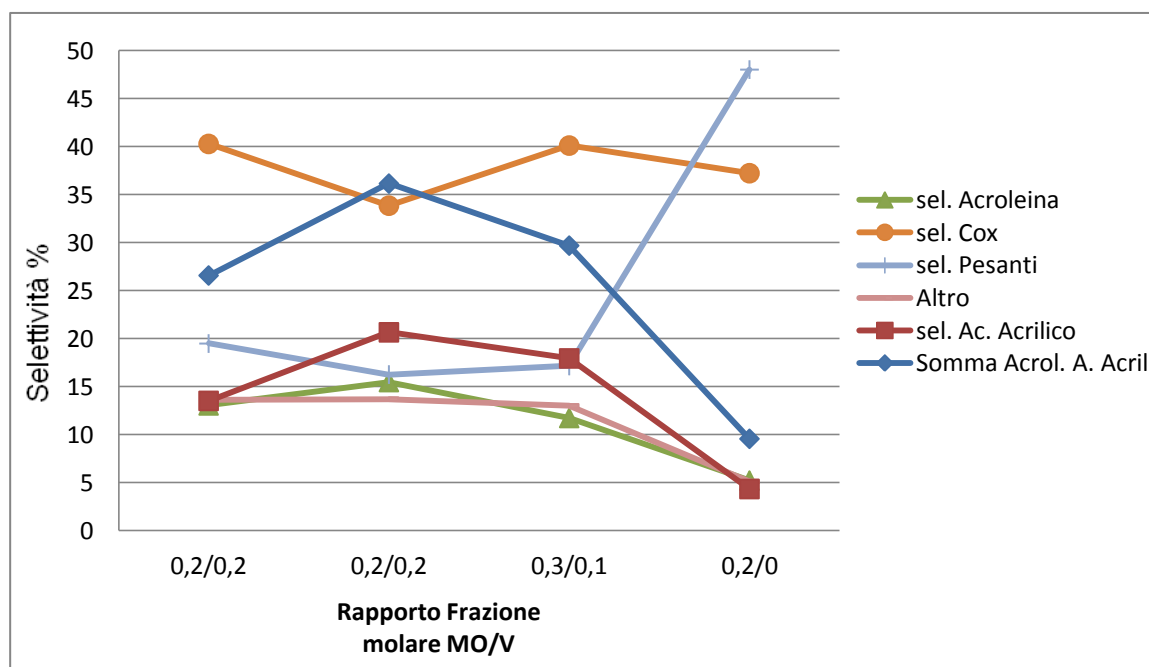


Fig. 3.1. Confronto catalizzatori con struttura HTB.

Tau 0,38s	$W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$ DO231d600 (330°C)	$W_1V_{0,2}Mo_{0,2}$ DO181d600 (330°C)	$W_1V_{0,1}Mo_{0,3}$ DO203d600 (270°C)	$W_1Mo_{0,2}$ DO226d600 (310 °C)
conversione	100	100	100	100
sel. Ac. Acrilico	13,53	20,67	17,95	4,35
sel. Acroleina	13,06	15,49	11,75	5,23
sel. Cox	40,29	33,86	40,12	37,24
sel. Pesanti	19,5	16,27	17,17	48,03
Altro	13,62	13,71	13,01	5,14
Rapp. Fraz. Mo/V	0,2/0,2	0,2/0,2	0,3/0,1	0,2/0
Somma Acrol. A. Acril	26,59	36,16	29,7	9,58

Tab. 3.1. Confronto catalizzatori con struttura HTB.

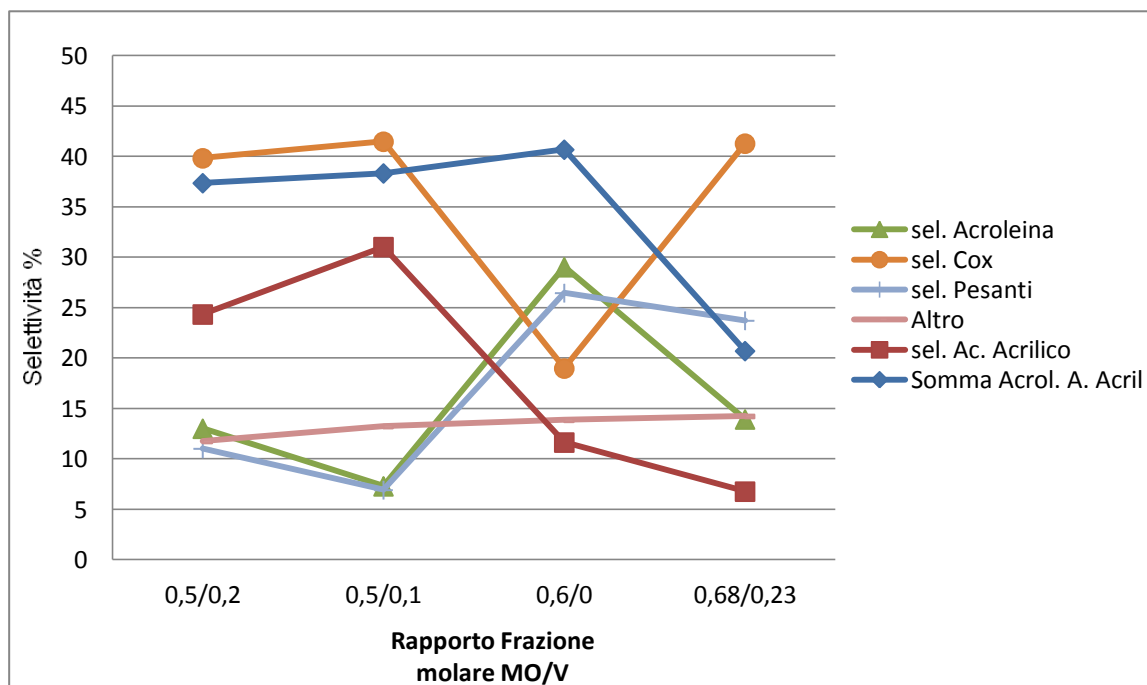


Fig. 3.2. Confronto catalizzatori con struttura pseudo-amorfa.

Tau 0,38s	$W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$ DO323d600 (360°C)	$W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ DO204d600 (330°C)	$W_1Mo_{0,6}$ DO322d600 (310°C)	$Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$ DO325a350d600 (410°C)
conversione	100	100	100	100
sel. Ac. Acrilico	24,35	31,03	11,65	6,78
sel. Acroleina	13,02	7,31	29,04	13,94
sel. Cox	39,84	41,48	18,99	41,29
sel. Pesanti	11,03	6,93	26,47	23,73
Altro	11,76	13,24	13,86	14,24
Rapp. Fraz. Mo/V	0,5/0,2	0,5/0,1	0,6/0	0,68/0,23
Somma Acrol. A. Acril	37,37	38,34	40,69	20,72

Tab. 3.2. Confronto catalizzatori con struttura pseudo-amorfa

Analizzando i dati si nota anche il differente peso di molibdeno e vanadio sulle proprietà redox dei catalizzatori; si nota infatti che mentre risultano normali le scarse proprietà

ossidative del catalizzatore $W_1Mo_{0,2}$, in quanto oltre ad essere assente il V è presente una bassa frazione di Mo, per il sistema $W_1Mo_{0,6}$, anche se questo presenta una struttura pseudo-amorfa, la bassa selettività in acido acrilico (11,65% a 310 °C), ma anche in CO_x , è imputabile sia alla bassa area superficiale (13 m²/g) ma anche alle minori capacità redox del molibdeno rispetto al vanadio. Infatti, lo stesso effetto di incremento delle prestazioni nell'ossidazione selettiva di acroleina in presenza della combinazione di elementi V/Mo si osserva anche nel caso di catalizzatori contenenti W e V; in questo caso la resa massima in acido acrilico ottenuta è pari al 18% a 300 °C, ed il rapporto tra le rese di acido acrilico ed acroleina risulta inferiore rispetto al valore ottenuto con il catalizzatore $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ (rispettivamente 0,6 per W/V e 5,2 per W/V/Mo). Quest'ultimo dato indica chiaramente che l'aggiunta di molibdeno è determinante al fine dell'ottimizzazione dello stadio di ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico.

Dai test con il catalizzatore $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}$ si evidenzia l'importanza della funzione acida; infatti, questo sistema presenta una bassissima frazione di tungsteno, il che comporta anche una struttura laminare tipo Mo_5O_{14} , il che di conseguenza porta ad un basso numero di siti acidi, necessari alla doppia disidratazione da glicerolo ad acroleina nel primo step della reazione. Questo comporta che l'acroleina che si forma durante il processo derivi soprattutto dall'acidità legata al vanadio e da disidratazione termica; tale fenomeno risulta evidente analizzando in Fig. 2.16 l'andamento crescente dell'acroleina con la temperatura; le basse produzioni in acido acrilico quindi in questo caso sono imputabili alla bassa produzione di acroleina. Tuttavia la funzione ossidativa in questo catalizzatore risulta comunque inferiore al DO323d600, proprietà che si nota dalla minore conversione (> 52%) nei test con acroleina, anche se la selettività ad acido acrilico risultano comunque buone.

Da un confronto tra i sistemi W-V e W-V-Mo, si può dedurre che, anche se il molibdeno presenta un minore potere ossidante del vanadio, questo risulta più selettivo. Se si fa un confronto tra gli andamenti dei CO_x tra i vari sistemi W-V-Mo e quelli W-V, si nota che anche se con tutti i catalizzatori gli ossidi di carbonio aumentano con la temperatura, nei sistemi con molibdeno il massimo valore che si raggiunge è di circa il 55% a 410 °C con tau 0,38 s con il $W_1V_{0,2}Mo_{0,5}$, mentre con il WV-2 già a 422 °C l'ossidazione risulta completa.

Da evidenziare che la presenza del molibdeno oltre a variare le proprietà redox del sistema è responsabile anche della variazione strutturale del catalizzatore. È possibile fare una analogia con il drogaggio delle strutture HTB eseguito con vanadio e/o niobio; infatti, come è stato illustrato in precedenti studi^[41-42], sia il vanadio che il niobio presentano una soglia limite di frazione molare oltre il quale non solo decadono le proprietà catalitiche del catalizzatore, ma ne risente anche la struttura, rompendo il reticolo cristallino della struttura bronzeo esagonale. Anche se ancora non sono stati svolti studi sufficienti a supportare tale teoria, si può ipotizzare con una certa sicurezza, che una volta superata una certa soglia limite nella presenza del molibdeno, si passa da una struttura HTB ad una pseudo-amorfa, per poi all'aumentare del molibdeno, ad una struttura laminare tipo Mo_5O_{14} . Da sottolineare tuttavia, che non è certo che il molibdeno entri a far parte della struttura HTB.

5. Conclusioni

Alla luce delle improrogabili necessità ambientali, le prospettive di crescita del mercato dei bio-combustibili e quindi del biodiesel, sono molto ampie; si rende quindi necessario lo sviluppo di nuovi processi chimici in grado di valorizzare il co-prodotto della sintesi del biodiesel, ovvero il glicerolo. Tra le varie opzioni proposte dalla recente letteratura scientifica e brevettuale, la trasformazione one-pot del glicerolo ad acido acrilico può rappresentare una soluzione. All'interno di questa tematica, durante il periodo di tesi si è sviluppato uno studio di catalizzatori a base di ossidi misti contenenti elementi quali tungsteno, molibdeno e/o vanadio. Tali ossidi presentano sia funzionalità acida, necessaria al primo step di disidratazione del glicerolo ad acroleina, sia funzionalità redox, necessaria all'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico; i sistemi tri-componente W-V-Mo si sono rivelati potenziali catalizzatori per la sintesi diretta di glicerolo ad acido acrilico. In particolare, il catalizzatore $W_1V_{0,1}Mo_{0,5}$ ha mostrato selettività in acido acrilico del 31%, con una sommatoria delle selettività di acido acrilico ed acroleina superiore al 38% (valori tra i più elevati sin ora riportati in letteratura). Infine, si è dimostrato che i catalizzatori W-Mo-V sono sistemi potenzialmente sfruttabili anche in impianti a doppio stadio per la produzione di acido acrilico con alimentazioni miste propilene/glicerolo. Ulteriori studi sono attualmente in corso per approfondire le capacità catalitiche degli ossidi misti studiati.

6. Bibliografia

- [1] Y. Zheng, X. Chen, and Y. Shen *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5253–5277;
- [2] dato European Biodiesel Board;
- [3] Venancio, E. C.; Napporn, W. T.; Motheo, A. J. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1495;
- [4] A. Nirmala Grace, K. Pandian *Electrochem. Comm.* **8** (2006) 1340–1348
- [5] Ciriminna, R.; Pagliaro, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 383;
- [6] Ciriminna, R.; Palmisano, G.; la Pina, C.; Rossi, M.; Pagliaro, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6993;
- [7] Che, T. M. Catalytic conversion of glycerol and synthesis gas to propanediols. U.S. Patent 4,642,394, 1987;
- [8] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier *Green Chem.* , **2004** , *6* , 359 – 361;
- [9] Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., Suppes, G. J., *Appl. Catal., A*: **2005**, *281*, 225;
- [10] Lahr, D. G.; Shanks, B. H. *J. Catal.* **2005**, *232*, 386;
- [11] Lahr, D. G.; Shanks, B. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 5467;
- [12] Furikado, I.; Miyazawa, T.; Koso, S.; Shima, A.; Kunimori, K., Tomishige, K. *Green Chem.* **2007**, *9*, 582;
- [13] Maris, E. P.; Ketchie, W. C.; Murayama, M.; Davis, R. J. *J. Catal.* **2007**, *251*, 281;
- [14] Maris, E. P.; Davis, R. J. *J. Catal.* **2007**, *249*, 328;
- [15] Klepacova, K.; Mravec, D.; Bajus, M. *Appl. Catal., A* **2005**, *294*, 141;
- [16] Klepacova, K.; Mravec, D.; Bajus, M. *Chem. Pap.* **2006**, *60*, 224;
- [17] Klepacova, K.; Mravec, D.; Hajekova, E.; Bajus, M. *Petrol. Coal* **2003**, *45*, 54;
- [18] Klepacova, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M. *Appl. Catal., A* **2007**, *328*, 1;

- [19] Karinen, R. S.; Krause, A. O. I. *Appl. Catal., A* **2006**, *306*, 128;
- [20] McNeill, G. P.; Yamane, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *68*, 6;
- [21] Rosu, R.; Yasui, M.; Iwasaki, Y.; Yamane, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 839;
- [22] enciclopedia Treccani;
- [23] ChemSusChem 2009, 2, 719 – 730 _ 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim;
- [24] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* 2006, 8, 214;
- [25] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, *Fuel* 1987, 66, 1364;
- [26] V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel, *Catal. Today* 2007, 121, 121;
- [27] N. Suzuki, M. Takahashi (KAO Corp.), JP 2006290815, 2006;
- [28] A. Neher, T. Haas, A. Dietrich, H. Klenk, W. Girke (Degussa), DE 4238493, 1994;
- [29] A. Neher, T. Haas, A. Dietrich, H. Klenk, W. Girke (Degussa), US 5387720, 1995;
- [30] J.-L. Dubois, C. Duquenne, W. Hoelderich, J. Kervennal (Arkema), WO 2006087084, 2006;
- [31] J.-L. Dubois, C. Duquenne (Arkema), WO 2006087083, 2006;
- [32] S.-H. Chai *et al.* / *Journal of Catalysis* 250 (2007) 342–349;
- [33] S. Chai, H. Wang, Y. Liang and B. Xu, *Green Chem.*, 2007, 9, 1130–1136;
- [34] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *J. Catal.* 2007, 250, 342;
- [35] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 2007, 9, 1130;
- [36] F. Wang, J. Dubois, W. Ueda, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 260–267;
- [37] F. Wang, J. Dubois, W. Ueda, *Applied Catalysis A: General* 376 (2010) 25–32;
- [38] K. Omata, S. Izumi, T. Murayama, W. Ueda, *Catalysis Today* xxx (2012) xxx–xxx;
- [39] F. Cavana, S. Guidetti, L. Marinella, M. Piccinini, E. Ghedinib, M. Signoretto, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 197–204;

- [40] J. Deleplanquea, J.-L. Duboisb, J.-F. Devauxb, W. Ueda, *Catalysis Today* 157 (2010) 351–358;
- [41] M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti and C. Trevisanut, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2954–2962;
- [42] A. Chierigato, F. Basilea, P. Concepciónc, S. Guidettia, G. Liosi, M. D. Sorianoc, C. Trevisanuta, F. Cavana, J. M. L. Nieto, *Catalysis Today* xxx (2012) xxx– xxx;
- [43] L. Huo, H. Zhaoa, F. Mauvy, S. Fourcade, C. Labrugere, M. Pouchard, J.C. Grenier, *Solid State Sciences* 6 (2004) 679–688;
- [44] I. M. Szilágyi, i. Sajó, P. Király, G. Tárkányi, A. L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2009) 98:707–716;
- [45] In situ bulk structural investigation of *Mo5O14*-type mixed metal oxide catalysts for partial oxidation reactions, Eva Rödel, Berlino 2006;
- [46] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hübster, R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 185 (2002) 291–303;
- [47] P. Dufresne, N. Brahma, F. Labruyère, M. Lacroix, M. Breyse, *Catalysis Today* 29 (1996) 251-254;
- [48] T. Murayama et al., *Catal. Today* 2012, **185**, 224– 229;
- [49] H. I. Eichhoff and F. Weigelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1954, **275**,267.

RINGRAZIAMENTI

È la prima volta che scrivo dei ringraziamenti (poiché come molti sanno per la tesi della triennale, li avevo dimenticati) per cui già mi scuso per la mia totale incapacità.

Prima di tutto desidero ringraziare il Prof. Cavani per avermi accettato tra i suoi interni, e ringrazio Alessandro per avermi aiutato specie alla fine del mio tirocinio.

Ringrazio Giulia, che tra Happy Hippo, Chopin, il latino e alcune frasi epiche (quella su Bolt la porterò con me per sempre) ha decisamente reso più sopportabile il tirocinio; e insieme a lei ringrazio Taba, anche se ancora aspetto quella famosa partita a poker, che ha bilanciato la cultura di Giulia con musica improponibile (spesso ripetuta all'infinito) e sketch di Fantozzi. Ringrazio anche Mugno e Max che, anche se non si facevano vedere molto, partecipavano sempre attivamente al nostro piccolo angolo di lab (Mugno la giornata di paintball è stata una genialata). E ringrazio Martina, la mia "interna", che mi ha aiutato e mi ha fatto compagnia. Insieme con loro ringrazio anche tutti i dottorandi i borsisti e tutti gli interni del lab, con cui mi sono divertito tanto e grazie ai quali ho mangiato tanto... (non in lab ovviamente... in lab non si mangia!!!).

Tra gli amici che mi sono fatto in quest'avventura di due anni, dei ringraziamenti speciale e di tutto cuore vanno a Claudia e Chiara; con la prima ci siamo tenuti compagnia in lab anche quando si facevano le sette e mezza e si restava gli unici ancora a lavorare (mamma mia!!!!), ma grazie a lei è stato tutto molto più facile, inoltre mi è stata vicina anche in momenti difficili, grazie!!!!!! Per quello che mi riguarda resta un mistero come Chiara sia riuscita a sopportarmi (e come ancora continui!!!!!! Mah???) mi è rimasta sempre accanto, sempre disponibile quando avevo bisogno, ha sempre tentato con il suo affetto "aggressivo" di mettermi sulla "retta via", anche se non sempre c'è riuscita, grazie anche a te!!!!!! Spero che in qualche modo sia riuscito, o sarò, capace di ricambiare quello che mi avete dato. Ringrazio anche tutti gli altri ragazzi con cui ho passato delle serate stupende. Agostino, compagno chef, anche se per qualche motivo ci sono alcune serate che ho passato con lui che proprio non riesco a ricordare (ringraziando spesso però c'erano delle prove fotografiche il giorno dopo), Gabry che mi ha fatto scoprire gli spasmi extrapiramidali (una scoperta che mi ha cambiato la vita), Asja (è stata un'idea favolosa trasferirsi a Bologna), Robin (un giorno seguirò il tuo consiglio e andrò da un'esorcista), Antonella (a cui dico solo), Lory (non avrei mai pensato che avrei frequentato un rasta, ma mi hai fatto rivedere molte mie idee davvero

stupide), Virginia (nel secondo anno un po' mi sono mancate le camminate insieme per andare all'Uni, e anche se non ti ascoltavo mai, ti considero una buona amica).

Un altro ringraziamento (CAVOLO SONO GIÀ ALLA SECONDA PAGINA!!!!) va ai miei ex coinquilini Gandolfo, Riccardo, ma anche Vincenzo e Massimo, con cui mi sono veramente divertito un casino; con loro ho scoperto cosa voleva dire convivere in una casa con altre persone e, anche se posso tornare quando voglio, e lì mi sento sempre a casa, mi è veramente dispiaciuto lasciare quell'appartamento (poi era un piacere cucinare in quella cucina). Un ringraziamento va anche a miei coinquilini dello studentato, a Carmine e Ivan con cui ci sono state delle discussioni improponibili (Carmine hai delle idee assurde!!!), ma anche ai due compagni di stanza che si sono alternati nella mia doppia/singola, Dan (mai visto ragazzo più tranquillo), e Borja (spero si scriva così) con cui, anche se non avevamo nessuna lingua comune riuscivamo comunque a capirci, è stato divertente!!!! (in questo paragrafo voglio evidenziare che NON RINGRAZIO le mie vicine, in molti sanno di quello che parlo, magari scrivendo così sarò una brutta persona ma pazienza).

Ringrazio Oasi Felice e tutti i suoi membri principali, e stato un piacere aiutarvi per le feste, e poi mi sono divertito anche un mondo, credo anche di aver bevuto un po' in qualche festa....

Ringrazio anche i miei amici della Sicilia, che anche se durante l'anno non mi facevo praticamente sentire, quando tornavo nella mia terra, mi facevano sempre sentire a casa.

Tra gli ultimi ringraziamenti, giacché non l'ho fatto nella tesi della triennale, volevo citare la mia amata Prof.ssa Patanè che alle superiori mi ha inoltrato nei meandri della chimica (anche se forse non vedrà mai questa tesi).

Infine il ringraziamento più importante va alla mia famiglia, e specialmente a mio padre e mia madre che mi hanno consentito di venire a studiare a Bologna e vivere una fantastica esperienza, GRAZIE MILLE!!!!

Sicuramente avrò dimenticato qualcuno, e per questo mi scuso.

Sono stati due anni favolosi!!!! GRAZIE!!!!