

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

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

**Riduzione selettiva della 2-furaldeide ad
alcol furfurilico e metil furano con
catalizzatori a base di Mg/M/O e metanolo
come fonte di idrogeno**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Grazia

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott.ssa Alice Lolli

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Parole Chiave

Riduzione selettiva della furfurale

Sintesi di alcol furfurilico

Sintesi di metil furano

Catalizzatori a base di MgO e Mg/Fe/O

Metanolo come fonte di idrogeno

Sommario

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1.....	5
1.1 Introduzione	5
1.2 La bioraffineria integrata.....	7
1.3 Conversione di biomasse in molecole piattaforma	9
1.3.1 I polisaccaridi.....	9
1.3.2 Lignina	12
1.3.3 Oli vegetali.....	13
1.3.4 Zuccheri	14
1.3.5 Terpeni	14
1.3.6 Acidi carbossilici	15
1.3.7 Glicerolo	15
1.3.8 Furani	16
1.4 2-furaldeide (FU): un'importante molecola piattaforma	18
1.4.1 Sintesi della FU.....	19
1.4.2 Metodi di separazione della FU dalla miscela di reazione	23
1.4.3 Applicazioni sintetiche della FU.....	23
CAPITOLO 2.....	31
2.1 Introduzione	31
2.2 Idrogenazione selettiva della FU a FAL	31
2.2.1 Processi in fase liquida con catalizzatori omogenei	32
2.2.2 Processi in fase liquida con catalizzatori eterogenei	33
2.3 Idrogenazione-idrogenolisi selettiva della FU a MFU.....	36
2.3.1 Processi in fase liquida con catalizzatori eterogenei	37
2.3.2 Processi in fase gas con catalizzatori eterogenei	38
CAPITOLO 3.....	41
3.1 Introduzione	41
3.2 Argille anioniche.....	41
3.2.1 Nomenclatura.....	41
3.2.2 Struttura	43
3.2.3 Proprietà.....	46
3.2.4 Composizione chimica.....	47

3.3	Sintesi	50
3.3.1	Sintesi mediante precipitazione.....	50
3.3.2	Sintesi mediante trattamenti idrotermali	51
3.3.3	Sintesi mediante metodi di scambio.....	52
3.4	Ossidi misti derivati da precursori tipo idrotalcite	52
3.4.1	Natura delle proprietà basiche.....	54
3.4.2	Effetto memoria.....	55
3.4.3	Paracristallinità.....	55
3.4.4	Formazione di fasi spinello non stechiometriche	56
3.5	Applicazioni catalitiche	56
3.5.1	Decontaminazione di correnti gassose	56
3.5.2	Conversione del gas naturale.....	59
3.5.3	Applicazione in chimica fine e degli intermedi	60
CAPITOLO 4.....		73
4.1	Introduzione.....	73
4.2	Materie prime utilizzate.....	74
4.3	Sintesi dei catalizzatori.....	75
4.4	Caratterizzazione dei catalizzatori.....	77
4.4.1	Diffrazione a raggi X (XRD).....	77
4.4.2	Determinazione dell'area superficiale.....	78
4.4.3	Analisi termogravimetrica e termica differenziale (TGA/DTA).....	80
4.4.4	Spettroscopia Raman.....	81
4.5	Purificazione della furfurale	81
4.6	Test catalitici.....	83
4.6.1	Caratteristiche dell'impianto da laboratorio.....	83
4.6.2	Condizioni operative	86
4.6.3	Analisi della miscela di reazione.....	86
4.6.4	Catalisi eterogenea e fenomeni di diffusione	90
CAPITOLO 5.....		97
Risultati e discussione		97
5.1	Introduzione.....	97
5.2	Caratterizzazione dei sistemi catalitici	98
5.3	Prove catalitiche	101

5.3.1	Introduzione	101
5.3.2	Attività catalitica dell'ossido puro MgO	103
5.3.3	Attività catalitica dell'ossido misto Mg/Fe/O.....	151
CONCLUSIONI		195

SCOPO DELLA TESI

Le biomasse sono attualmente la più promettente alternativa ai combustibili fossili per la produzione di sostanze chimiche e fuels¹. Tuttavia l'utilizzo delle biomasse ha suscitato diverse polemiche di natura etica, per esempio per quanto riguarda la produzione di bio-etanolo, che si ottiene principalmente utilizzando come materie prime barbabietole e canna da zucchero². Per queste ragioni, la ricerca oggi si sta muovendo verso l'uso delle biomasse che sfruttano terreni non coltivabili e materie prime non commestibili, quali la lignocellulosa.

La sfida dei chimici è quindi quella di trovare e mettere a punto nuove tecnologie che siano in grado di convertire le biomasse lignocellulosiche in combustibili e prodotti chimici attraverso processi economici e con limitato impatto ambientale. L'utilizzo di fonti rinnovabili è molto interessante in quanto le molecole piattaforma che possono esserne ricavate possiedono già in molti casi elevati gradi di funzionalizzazione; questo significa che la sintesi di specifiche molecole target può avvenire mediante processi che prevedono un minore numero di passaggi sintetici, se comparati con i processi che partono da building block di tipo fossile, con una conseguente diminuzione dei sottoprodotti³.

Attualmente sono state identificate diverse molecole piattaforma derivanti da fonti rinnovabili. Tra queste ha suscitato grande interesse la 2-furaldeide o furfurale (FU)⁴. Tale molecola può essere ottenuta mediante disidratazione di monosaccaridi pentosi e possiede elevate potenzialità; è infatti considerata un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di combustibili alternativi e prodotti ad elevato valore aggiunto per l'industria polimerica e la chimica fine⁵.

Due dei derivati più interessanti che possono essere ottenuti per riduzione della FU sono l'alcol furfurilico (FAL) e il metil furano (MFU). Il primo trova applicazione in industria polimerica come additivo, come regolatore di peso molecolare nella produzione di poliesteri o resine poliuretaniche; viene anche impiegato nella produzione di resine termostatiche con un'elevata resistenza all'attacco di acidi, basi e altri solventi organici. Il FAL viene anche utilizzato come intermedio nella produzione di lisina, vitamina C, lubrificanti e agenti dispersanti^{6, 7, 8}. Il MFU invece è noto essere un

composto con proprietà che permettono di classificarlo come biocarburante in quanto presenta caratteristiche simili a quelle dell'etanolo e della benzina a 95 ottani⁹.

In letteratura sono riportati numerosi processi che permettono di ottenere questi due prodotti, la maggior parte vengono condotti in fase liquida mediante l'utilizzo di catalizzatori eterogenei a base di metalli nobili come: Ni-Co-Ru-Pd¹⁰, Pt/C o Pt/Al₂O₃¹¹, NiMoB/ γ -Al₂O₃¹², Cu, Pd, Ni / SiO₂^{13, 14, 15} in presenza di idrogeno molecolare come agente riducente. La problematica principale di questi sistemi è data dalla loro elevata capacità idrogenante, che porta alla formazione di numerosi sottoprodotti.

Recenti studi svolti nel laboratorio di ricerca presso il quale ho svolto la mia attività di tesi hanno permesso di mettere a punto un processo in fase liquida con il quale è possibile produrre in maniera totalmente selettiva FAL per riduzione della FU utilizzando come catalizzatore MgO e CH₃OH come fonte di idrogeno tramite un meccanismo di H-transfer; con il vantaggio di utilizzare quindi un agente riducente non convenzionale e catalizzatori non a base di metalli nobili¹⁶.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di ottimizzare il processo, continuo, di riduzione in fase gas della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MFU), utilizzando metanolo come fonte alternativa di idrogeno tramite un meccanismo H-transfer. In particolare il lavoro è stato impostato sul confronto dell'attività catalitica di due sistemi specifici: il MgO e l'ossido misto Mg/Fe/O.

In dettaglio il lavoro svolto può essere così riassunto:

- Sintesi dei sistemi catalitici MgO e Mg/Fe/O, ottenuti per calcinazione a 450°C dei rispettivi precursori idrotalcitici, e loro caratterizzazione mediante analisi XRD, BET, TGA/DTA, spettroscopia RAMAN.
- Messa a punto di una metodologia di purificazione della 2-furaldeide.
- Studio dell'attività catalitica dei catalizzatori preparati nella reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metil furano (MFU) utilizzando metanolo come fonte di idrogeno.
- Caratterizzazione dei sistemi scaricati a fine reazione mediante le stesse tecniche analitiche riportate sopra, in modo tale da valutare eventuali modifiche strutturali e la presenza di coke sulla superficie.

-
- ¹ R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **2014**, 16, 950.
- ² M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar and S. Patil, *J. Environ. Chem.*, **2014**, 2, 573.
- ³ P. Gallezot, “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. Van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53
- ⁴ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.
- ⁵ J. P. Lange et Al.; *ChemSusChem*; 2012, 5, 150
- ⁶ B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju, K.S. Rama Rao; *Catal. Commun.*; **2003**, 4, 287
- ⁷ J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska; *Appl. Catal. A: Gen.*; **2002**, 233, 171
- ⁸ B.M. Nagaraja, A.H. Padmasri, B. David Raju, K.S. Rama Rao; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **2007**, 265, 90
- ⁹ M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J. Klankermayer; *Energy & Fuels*; **2011**, 25 (12), 5549
- ¹⁰ J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska; *Appl. Catal. A: Gen.*; **2002**, 233, 171
- ¹¹ P.D. Vaidya, V.V. Mahajani; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2003**, 42, 3881
- ¹² S. Wei et al.; *Particuology*; **2011**, 9, 69
- ¹³ S. Sitthisa, D. E. Resasco; *Catal Lett*; **2011**, 141, 784
- ¹⁴ S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco; *Journal of Catalysis*; **2011**, 284, 90
- ¹⁵ S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. G. Mallinson, D. E. Resasco; *Journal of Catalysis*; **2011**, 280, 17
- ¹⁶ T. Pasini; A. Lolli; S. Albonetti; F. Cavani; M. Mella; *J. Catal.*; **2014**, 317, 206

CAPITOLO 1

Valorizzazione delle Biomasse

1.1 Introduzione

Negli ultimi 50 anni il consumo di petrolio a livello mondiale è continuamente cresciuto a causa dello sviluppo esponenziale del settore dei trasporti, della nascita di nuove potenze economiche in forte sviluppo come Cina, India e Brasile e del continuo incremento della richiesta energetica. Ad oggi circa il 75% dell'energia prodotta nel mondo deriva da fonti primarie fossili come carbone, petrolio e gas naturale¹. Inoltre, questa grande richiesta arriva in un momento storico in cui le riserve di combustibili fossili vengono ritenute limitate: alcuni scienziati infatti stimano che vi siano riserve di petrolio per produrre energia e prodotti chimici solo per altri 40 anni². È inoltre da sottolineare che l'utilizzo dei combustibili fossili continua a provocare un incremento delle emissioni di CO₂ nell'atmosfera, contribuendo al surriscaldamento globale; dal punto di vista economico poi il prezzo del greggio subisce notevoli fluttuazioni³.

Per tutte queste motivazioni la conversione delle biomasse in combustibili e prodotti chimici sta diventando una valida alternativa alle fonti fossili e pone anche parzialmente rimedio al problema del surriscaldamento globale. Infatti il loro utilizzo porta a generare minori emissioni di CO₂ in quanto la loro trasformazione provoca il rilascio di anidride carbonica in atmosfera in maniera analoga a quanto succede con i combustibili fossili, però a differenza di questi ultimi le biomasse assorbono CO₂ dall'ambiente nel loro processo di crescita, contribuendo ad abbassarne la concentrazione.

A proposito di questo un report del 2002 denominato "Roadmap for Biomass Technologies", pubblicato da un gruppo di 26 esperti, ha predetto che entro il 2030 il 20% dei combustibili e il 25% dei prodotti chimici dovranno derivare dalle biomasse⁴.

La sfida dei chimici è quindi quella di trovare e mettere a punto nuove tecnologie che siano in grado di convertire le biomasse in combustibili e prodotti chimici attraverso processi economici e con limitato impatto ambientale. L'utilizzo di fonti rinnovabili è molto interessante in quanto le molecole piattaforma che possono esserne ricavate

possiedono già in molti casi elevati gradi di funzionalizzazione; questo significa che la sintesi di specifiche molecole target può avvenire mediante processi che prevedono un minore numero di passaggi sintetici, se comparati con i processi che partono da building block di tipo fossile, con una conseguente diminuzione dei sottoprodotti ⁵. Inoltre i processi catalitici di trattamento delle biomasse coinvolgono generalmente un numero limitato di passaggi e soddisfano molti principi della “green chemistry”; per esempio i prodotti hanno un elevato valore aggiunto dal punto di vista economico e in alcuni casi sono biodegradabili e biocompatibili ⁶.

La produzione e l'utilizzo delle biomasse presenta però anche alcune problematiche. È molto importante ottenere le biomasse da fonti differenti in maniera tale da evitare che si crei una competizione tra colture per la produzione di cibo e quelle per la produzione di prodotti chimici. Per questo è inoltre necessario sviluppare dei processi che siano in grado di sfruttare gli scarti del settore agricolo, la cellulosa, i lipidi derivanti da alghe oppure di utilizzare spazi non consoni all'agricoltura alimentare. Un'altra importante problematica consiste nella differente composizione che presentano le biomasse in funzione del periodo di produzione e del luogo di provenienza; una possibile soluzione a ciò potrebbe essere l'utilizzo di colture OGM in maniera tale da ottenere una fornitura costante nel tempo⁵. L'ultima e probabilmente più importante problematica legata all'utilizzo delle biomasse come fonti alternative di energia e prodotti chimici consiste nell'elevato costo dei processi di trattamento; infatti questi sono stati studiati solo negli ultimi anni e devono essere ottimizzati da un punto di vista economico. Inoltre questi elevati costi di produzione fanno sì che i prodotti chimici che derivano dalle biomasse siano ancora meno competitivi rispetto a quelli ottenuti dalle fonti fossili.

Per raggiungere gli obiettivi riportati finora è stato proposto un modello di industria di trasformazione delle biomasse che riprende lo schema di una raffineria fossile ed è chiamato “bio-raffineria”; questo modello secondo il National Renewable Energy Laboratory (NREL) prevede di integrare in unico sito produttivo i processi di conversione delle biomasse con gli impianti in grado di produrre combustibili, energia e prodotti chimici ¹.

1.2 La bioraffineria integrata

L'introduzione del concetto di bioraffineria è stato inizialmente impiegato nel settore alimentare e della carta; attualmente tale definizione è stata allargata fino a comprendere processi volti alla produzione di energia e prodotti chimici da fonti rinnovabili.

Nello specifico la bioraffineria ha come obiettivo la valorizzazione di coprodotti e sottoprodotti, cercando allo stesso tempo di ottimizzare gli input (energia, acqua e materie prime) e gli output del processo (energia, prodotti chimici, trattamenti delle emissioni gassose e delle acque reflue)^{7, 8, 9}.

In Figura 1-1 viene illustrato lo schema semplificato di funzionamento di una bioraffineria integrata, impianto nel quale viene integrata la conversione delle biomasse alla produzione di combustibili, calore e prodotti chimici ad elevato valore aggiunto.

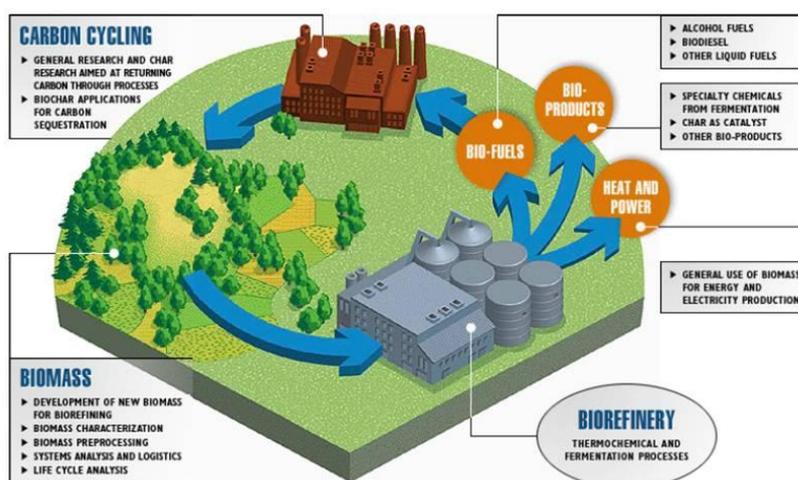


Figura 1-1 Schema semplificato del ciclo produttivo alla base della bioraffineria.

Una sfida interessante è appunto quella di sviluppare questa tipologia di impianti chimici che prevedono di utilizzare fonti rinnovabili come input principale in maniera tale da muoversi verso una diminuzione della dipendenza dell'industria chimica dal petrolio come materia prima. Il primo scopo di questi impianti è quello di produrre biodiesel, bioetanolo e biocarburanti in modo da diminuire la quantità di combustibili derivanti dal petrolio¹⁰. La grossa problematica delle bioraffinerie deriva dal fatto che da un punto di vista economico la produzione di carburanti da fonti rinnovabili non è vantaggiosa se confrontata con quelli ottenuti dal petrolio. Infatti gli impianti petrolchimici hanno avuto un elevato successo nel secolo scorso grazie all'utilizzo efficiente di semplici molecole come benzene, toluene, xilene, etilene, propilene, ecc. con tecnologie già ampiamente ottimizzate; la fattibilità economica viene ottenuta

attraverso la produzione di grandi quantità di carburanti di basso valore aggiunto e di ridotti volumi di prodotti chimici 9.

Per far fronte a questa problematica è stato ideato il concetto di bioraffineria integrata, ovvero impianti chimici che sfruttano materie prime rinnovabili come input ma che affiancano ai processi di produzione di biocarburanti e energia, economicamente in perdita per il sito produttivo, impianti di produzione di prodotti chimici ad elevato valore aggiunto che invece sono remunerativi e permettono quindi di avere nel complesso un bilancio economico in positivo.

In Tabella 1-1 vengono riportate le principali operazioni compiute in bioraffineria; nello specifico in questi impianti le biomasse possono convertite in:

- gas di sintesi e bio-oli attraverso processi di gassificazione o pirolisi. Questi ultimi richiedono però energia e risulta quindi necessario fare prima un'analisi del ciclo di vita per valutarne la sostenibilità;
- prodotti chimici di elevato valore aggiunto attraverso processi catalitici, partendo da carboidrati, ad esempio, glucosio e saccarosio;
- prodotti chimici mediante nuove vie di sintesi, basate su reazioni in singolo stadio, per ridurre drasticamente i costi di processo.

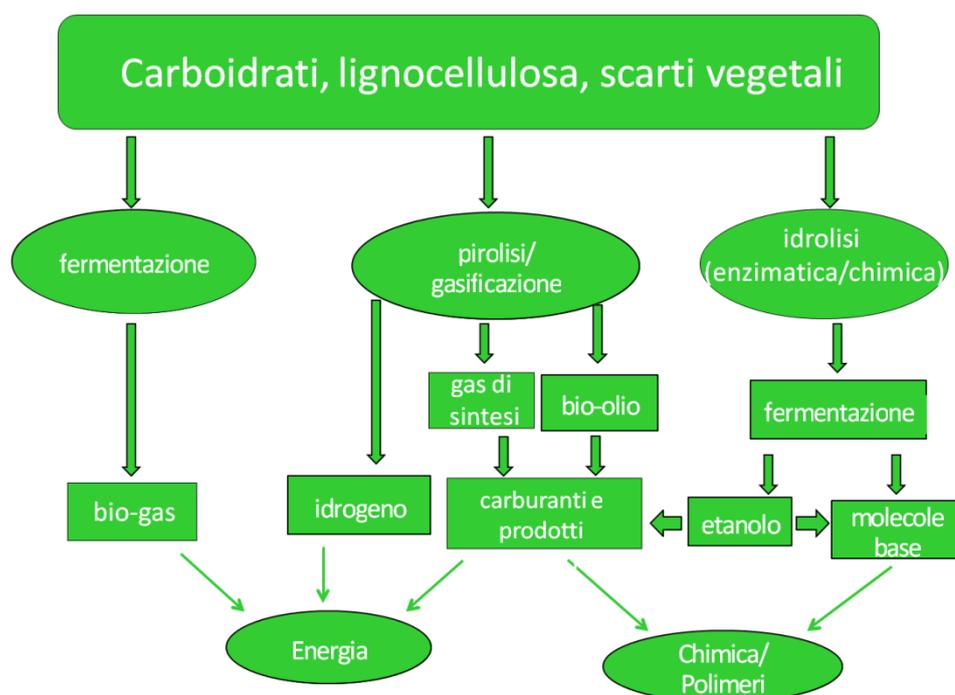


Tabella 1-1 Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

Attualmente vi è inoltre un grande interesse nello studio di nuove tecnologie e reazioni semplici per la conversione di biomasse a sostanze che possono essere utilizzate per ottenere prodotti chimici di vasto interesse industriale, al fine di rendere la bioraffineria del futuro simile all'industria petrolchimica del presente ¹.

Recentemente sono stati identificati 12 prodotti chimici di alto valore aggiunto, ottenuti da carboidrati e gas di sintesi, riportati in Figura 1-2, che permettono di riuscire ad avere altri prodotti d'interesse industriale in grandi quantità ^{11,12}.

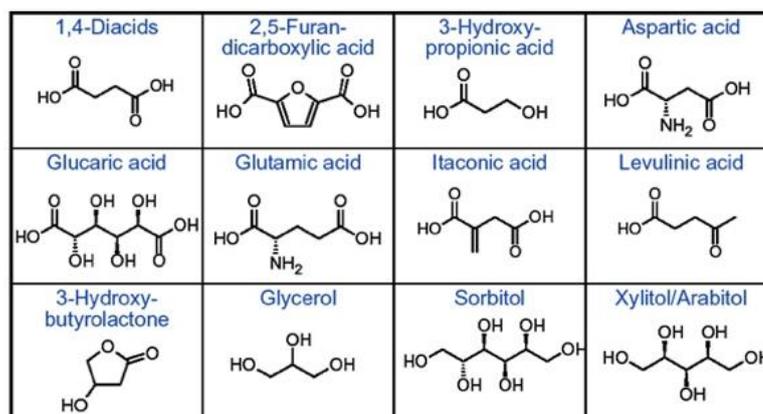


Figura 1-2 Dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti dai carboidrati.

1.3 Conversione di biomasse in molecole piattaforma

Attualmente sono conosciute numerose sostanze che è possibile ricavare dalla conversione di biomasse e fonti rinnovabili che possono poi essere trasformate fino ad ottenere importanti prodotti d'interesse per l'industria chimica ¹³.

Queste sostanze possono essere riunite nei seguenti gruppi: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi carbossilici, glicerolo e furani.

1.3.1 I polisaccaridi

I polisaccaridi costituiscono la famiglia più importante di questi building block; sono carboidrati nei quali un numero molto elevato di unità di zuccheri semplici si trovano legate tra loro tramite legami glicosidici.

I principali esempi di polisaccaridi sono: cellulosa, emicellulosa ed amido.

In Figura 1-3 è riportata la struttura della *cellulosa*, il biopolimero più abbondante sulla terra che è inoltre in grado di rinnovarsi costantemente grazie al ciclo di vita dei vegetali, i quali sono in grado di sintetizzare tale prodotto e utilizzarlo come costituente strutturale. Questo polisaccaride è costituito da migliaia di unità di D-glucosio legate tra loro con legami 1,4- β -glicosidici; ogni molecola è ruotata di 180° rispetto a quella a cui è legata e questo fa sì che la cellulosa assuma una struttura di tipo lineare.

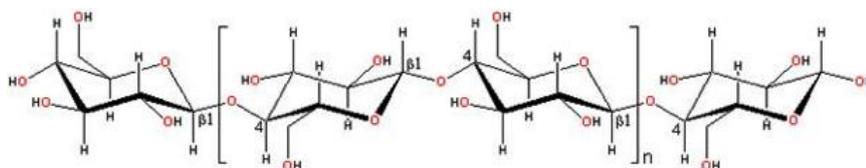


Figura 1-3 Rappresentazione della cellulosa, un 1,4-O-(β -D-glucopiranoside) polimerico.

Come anticipato in precedenza la natura utilizza la cellulosa principalmente come materiale strutturale per conferire forza e rigidità alle piante; legno, foglie, erbe e cotone sono costituiti prevalentemente da questo polimero. Essendo una molecola ricca di gruppi -OH esposti ha un carattere altamente idrofilo ed un'elevata energia superficiale; è inoltre biodegradabile e fragile termicamente. Inoltre si presta molto bene ad essere sottoposta a reazioni di esterificazione ed eterificazione; questa proprietà chimica ne garantisce un utilizzo estremamente versatile come ad esempio nella produzione di filtri per dialisi o come stabilizzante.

La cellulosa serve anche come prodotto di partenza per la produzione dell'acetato di cellulosa, una fibra artificiale conosciuta con il nome commerciale di rayon, e per il nitrato di cellulosa, noto con il nome di fulmicotone, principale componente della polvere da sparo.

Un altro dei costituenti principali della famiglia dei polisaccaridi è l'*amido*, anch'esso un polimero del glucosio, nel quale però le unità di monosaccaride sono congiunte da legami 1,4- α -glicosidici. In natura l'amido viene utilizzato come mezzo per accumulare nelle piante energia che a suo tempo potrà poi essere utilizzata. L'amido, contenuto in grande quantità in patate, mais e grano, può essere separato in due frazioni:

- amilosio, che è insolubile in acqua fredda ed costituisce circa il 20% in peso dell'amido; consiste in centinaia di molecole di glucosio legate con legami 1,4- α -glicosidici (Figura 1-4);

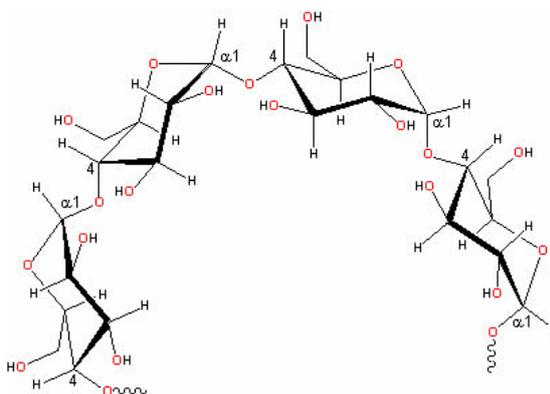


Figura 1-4 Rappresentazione dell'amilosio, un 1,4-O-(α -D-glucopiranoside) polimerico.

- **amilopectina** (Figura 1-5), che costituisce il restante 80% dell'amido ed ha una struttura più complessa dell'amilosio.

Presenta ramificazioni 1,6- α -glicosidiche situate approssimativamente una ogni 25 unità di glucosio (struttura tridimensionale molto complessa); questa struttura le permette di essere maggiormente biodegradabile e digeribile dagli esseri umani. L'amilopectina è inoltre solubile in acqua fredda.

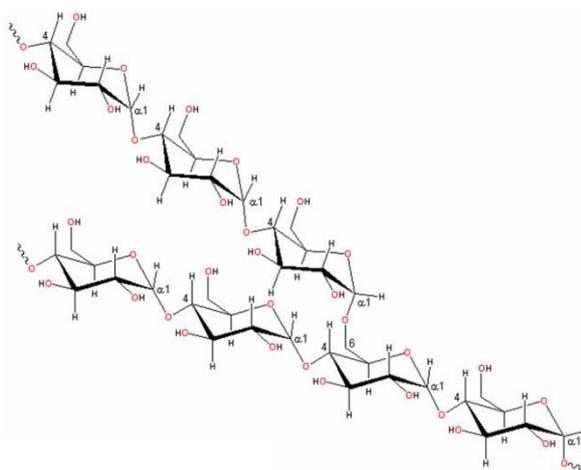


Figura 1-5 Rappresentazione dell'amilopectina con ramificazioni 1,6- α -glicosidiche.

Infine fa parte della famiglia dei polisaccaridi anche l'**emicellulosa**, i cui principali costituenti sono riportati in Figura 1-6; anch'essa è biodegradabile e biocompatibile ma, essendo costituita da una struttura molto più irregolare delle macromolecole precedenti, risulta particolarmente amorfa.

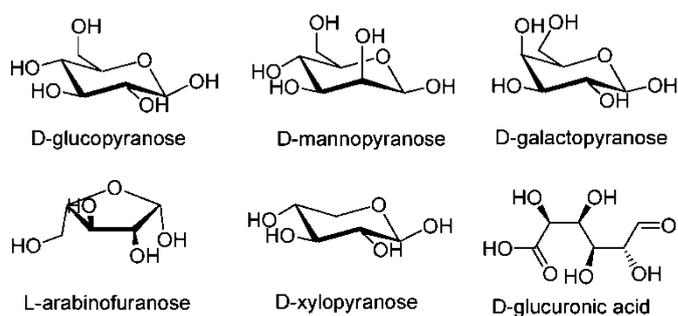


Figura 1-6 Rappresentazione dei maggiori costituenti dell'emicellulosa.

L'emicellulosa è presente nelle alghe ed in molte piante, in particolare attorno alle fibre di cellulosa per conferire elasticità e flessibilità alla struttura fibrosa, assieme alla lignina. Tra le maggiori applicazioni di questa particolare macromolecola si ricordano gli additivi alimentari, l'incapsulamento e successivo rilascio di farmaci in specifiche aree del corpo¹⁴. I maggiori sviluppi si sono ottenuti nel campo dei film e rivestimenti a base di emicellulosa per imballaggi alimentari e applicazioni biomediche.

1.3.2 Lignina

Il termine lignina definisce una famiglia di biopolimeri vegetali, ottenuti dalle piante mediante fotosintesi, aventi una struttura molto complessa rispetto a quelli riportati in precedenza; la lignina infatti, come si nota in Figura 1-7, è costituita da unità monometriche di tipo aromatico che derivano da processi di aromatizzazione e polimerizzazione dei carboidrati¹⁵.

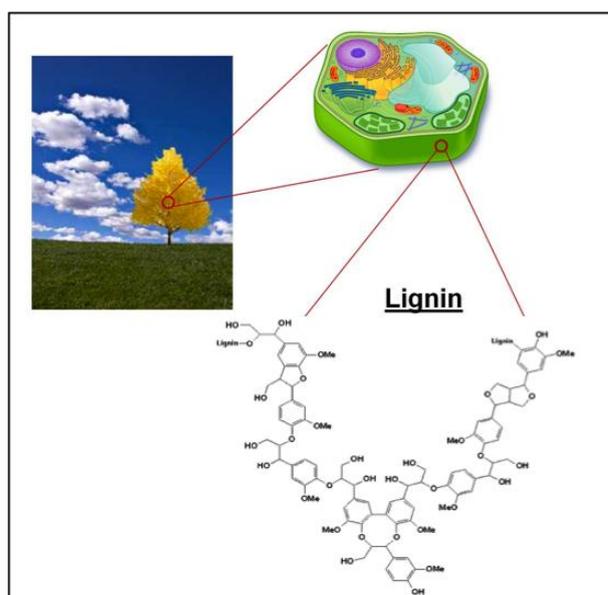


Figura 1-7 Rappresentazione schematica della lignina.

Si tratta del più abbondante polimero naturale aromatico presente in natura e si trova nel legno, in particolare nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa, per il 18-35% in peso¹⁶.

1.3.3 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono prodotti naturali costituiti da una miscela di trigliceridi, generalmente da 3 a 5, la cui struttura può essere schematicamente rappresentata in Figura 1-8; R₁, R₂ e R₃ rappresentano le catene degli acidi grassi, strutture lineari alifatiche la cui lunghezza può variare da C12 a C22 e nelle quali si può differenziare anche il numero di insaturazioni C=C da un minimo di nessuna ad un massimo di sei. Possono inoltre essere presenti altri sostituenti come gruppi idrossilici o epossidici.

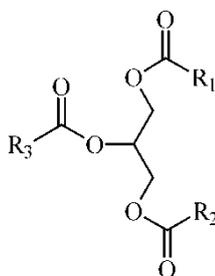


Figura 1-8 Rappresentazione schematica di un trigliceride.

Già dagli albori della rivoluzione agricola si sfruttavano gli oli vegetali nella realizzazione di rivestimenti, nella produzione di sapone ed in seguito per usi più sofisticati, quali plastificanti, resine alchidiche, biodiesel, ecc.

Sono attualmente anche molto utilizzati per produrre poliuretani^{17,18} e nel campo dei rivestimenti, vernici, pitture ed inchiostri; per l'applicazione in questi settori è particolarmente importante la "siccatività", proprietà legata al loro grado di insaturazione.

1.3.4 Zuccheri

I principali componenti delle biomasse di origine vegetale sono i carboidrati, comprendenti pentosi ed esosi, tra i quali rivestono un ruolo fondamentale glucosio, fruttosio e xilosio¹⁹. I carboidrati sono un'importante fonte rinnovabile, biodegradabile e biocompatibile, per produrre un'ampia varietà di polimeri che trovano importanti applicazioni soprattutto in campo biomedico.

Attualmente c'è un grande interesse nel convertire il glucosio in polioli C4 e C5, che sono poco presenti nelle biomasse e trovano svariate applicazioni in prodotti alimentari e non alimentari²⁰.

Inoltre la presenza di due gruppi ossidrilici permette di sintetizzare in modo diretto poliesteri, poliuretani, policarbonati e poliammidi²¹.

1.3.5 Terpeni

Molti alberi, tra cui pino e conifere in genere, producono una resina che è stata utilizzata per millenni in svariate applicazioni come la produzione di saponi e di profumi.

La frazione volatile di questa resina, detta trementine, è costituita da una miscela di terpeni (alcuni esempi di questi ultimi come α -pinene, β -pinene e limonene sono illustrati in **Figura 1-9**), che differiscono per lo scheletro di base, la stereoisomeria e i derivati ossigenati.

Questi composti sono spesso ottenuti per via catalitica da idrocarburi²².

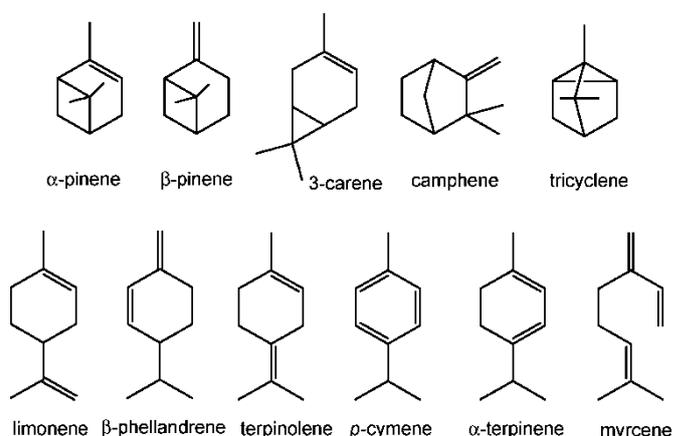


Figura 1-9 Rappresentazione di alcuni terpeni presenti in natura.

1.3.6 Acidi carbossilici

Si tratta di composti abbondantemente diffusi in natura che sono costituiti da un gruppo acilico legato al sostituente –OH.

Alcuni esempi di acidi carbossilici sono:

- acido citrico (Figura 1-10, a), ottenuto tramite fermentazione, utilizzato come modificatore chimico e nella sintesi di biopoliesteri biodegradabili;
- acido tartarico (Figura 1-10, b), molto diffuso ed economico, utilizzato come monomero nella produzione di poliesteri e poliuretani;
- acido succinico (Figura 1-10, c), ottenuto per fermentazione del glucosio ed utilizzato per sintetizzare poliesteri e poliammidi²³

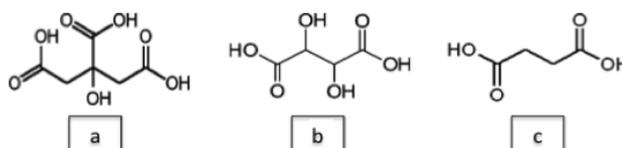


Figura 1-10 Struttura molecolare dell'acido citrico (a), tartarico (b) e succinico (c).

1.3.7 Glicerolo

Il glicerolo non è un carboidrato, ma spesso viene considerato strutturalmente come un “mini-zucchero”, in quanto le trasformazioni che lo coinvolgono possono essere applicate anche ai carboidrati. La sua disponibilità è aumentata negli ultimi anni in quanto è il co-prodotto delle reazioni di trans esterificazione effettuate sugli acidi grassi naturali per produrre esteri metilici, i quali possono essere utilizzati come biodiesel²⁴. Grazie alla sua vasta disponibilità ed al suo potenziale il glicerolo è un materiale fondamentale nella bioraffineria.

Tradizionali utilizzi del glicerolo riguardano la produzione di esteri impiegati come emulsionanti, surfattanti e lubrificanti, ma anche di prodotti farmaceutici, cosmetici e per la cura personale; inoltre attualmente sono in corso svariati studi riguardanti la sintesi di oligomeri e la polimerizzazione di monomeri del glicerolo modificati. Queste applicazioni consumano però solo una piccola parte del glicerolo disponibile a basso costo; per questo motivo la ricerca si sta muovendo verso la possibilità di convertire tale building block in monomeri utilizzati in grandi quantità dall'industria polimerica come acido acrilico e metil metacrilato.

1.3.8 Furani

Nell'ambito di monomeri e polimeri provenienti da fonti rinnovabili i derivati dei furani occupano una posizione unica, poiché l'approccio per produrre svariati tipi di macromolecole da composti furanici di prima generazione è simile a quello utilizzato partendo da materie prime quali petrolio, gas naturale o carbone.

Occorre tenere anche conto del fatto che la presenza di eterocicli furanici, o strutture derivanti, in alcuni casi può dar luogo a problemi di stabilità chimica.

La disidratazione di zuccheri a 5 o 6 atomi di carbonio porta alla formazione di furani di cui i più importanti e degni di nota sono furfurale e 5-idrossimetilfurfurale (HMF); lo sviluppo tecnologico ha permesso di migliorare i processi di conversione degli zuccheri per l'ottenimento di questi composti andando anche ad aumentarne il potenziale come molecole piattaforma in bioraffineria (Figura 1-11).

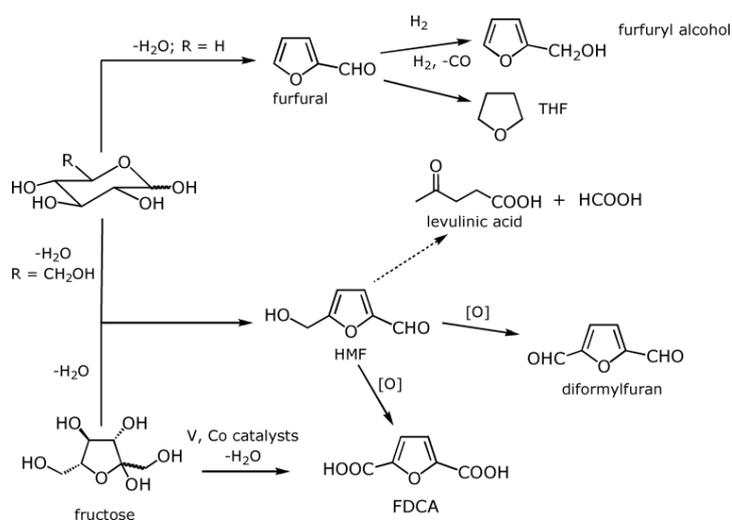


Figura 1-11 Sintesi e trasformazioni dei furani (HMF e furfurale).

Il furfurale è il capostipite della famiglia e la sua produzione di quasi 300 000 tonnellate annue, di cui il 70% in Cina, è diffusa in tutto il mondo; si ottiene dallo xilosio presente in pannocchie di mais, avena, canna da zucchero, ecc. Nello specifico viene ottenuto mediante un processo di idrolisi acido catalizzata della catena polisaccaridica, per esempio un catalizzatore a base di ZrO₂ porta ad una selettività in furfurale del 45% ed una conversione del 95%²⁵.

Inoltre sono stati studiati catalizzatori a base di titanato e niobato²⁶.

Questo derivato furanico viene principalmente convertito in alcol furfurilico, precursore nella sintesi di resine con svariate applicazioni, e metilfurano, che trova invece

processi integrati che prevedono di trattare biomasse di natura lignocellulosica per ottenere svariate molecole piattaforma, tra i quali vi è anche la FU.

1.4.1 Sintesi della FU

Il potenziale industriale della FU e dei suoi derivati è strettamente legato alla possibilità di mettere a punto un metodo di produzione di questa che sia sostenibile sia da un punto di vista economico che ambientale. La fonte primaria consiste in biomasse di natura lignocellulosica, come scarti agricoli, in quanto è facilmente reperibile in grandi quantità, è poco costosa e potenzialmente sostenibile. Le biomasse lignocellulosiche sono costituite da tre frazioni: cellulosa, emicellulosa e lignina; solo l'emicellulosa viene utilizzata per la produzione della FU in quanto è ricca in xilano e arabinosio, polisaccaridi pentosi che tramite idrolisi della catena polimerica liberano monosaccaridi a cinque atomi di carbonio che per disidratazione vengono convertiti in FU.

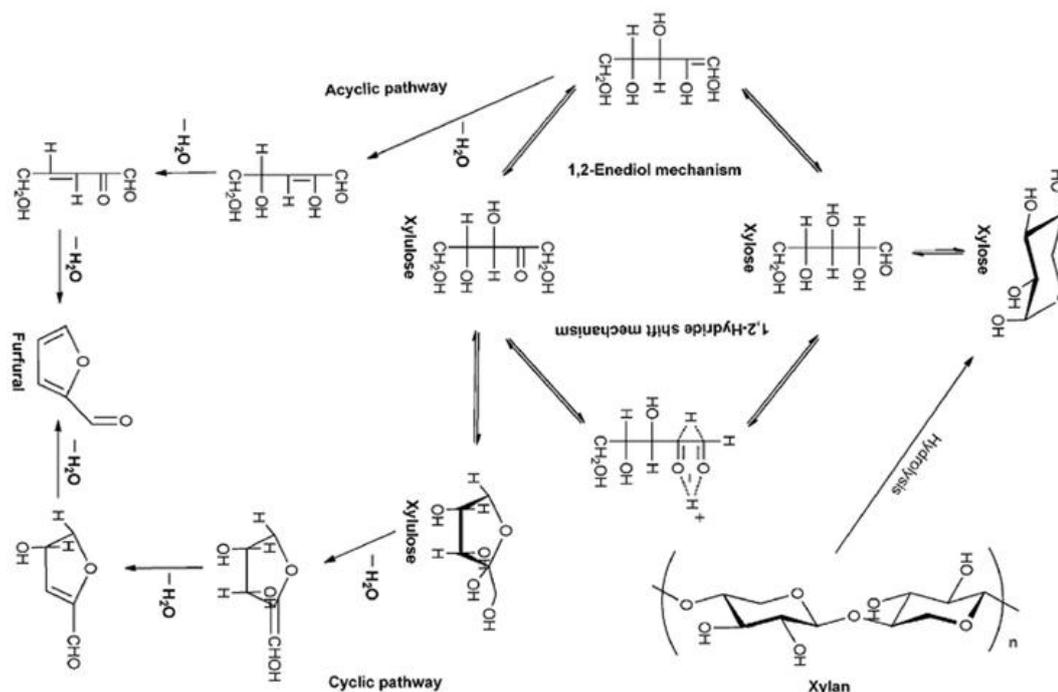


Figura 1-14 Meccanismo proposto di sintesi della FU.

Lo xilosio è il monosaccaride pentoso che viene ottenuto a seguito dell'idrolisi dello xilano e viene generalmente processato in corrente acquosa in quanto la disidratazione successiva necessaria per trasformarlo in FU è favorita in tale ambiente. Solitamente lo stadio di disidratazione viene condotto a temperature comprese tra i 150 e 220°C permettendo di raggiungere rese del 60-70% in condizioni di stripping²⁸. Inoltre è stato dimostrato che la presenza di catalizzatori acidi come acido solforico o acetico

oltre che promuovere l'idrolisi della catena dello xilano per dare xilosio sono anche in grado di rendere più veloce, in termini di velocità di reazione, il processo di disidratazione dello xilosio a FU²⁹.

Il meccanismo di reazione della disidratazione è tuttora dibattuto, ma è noto che avvengono reazioni parassite come frammentazioni retroaldoliche sullo xilosio che portano alla formazione di sottoprodotti come acidi C₁₋₄, aldeidi e chetoni^{30,31}. Uno dei meccanismi proposti è quello riportato in Figura 1-14, come si può notare l'idrolisi dello xilano porta allo xilosio il quale si ipotizza poi che venga convertito in un intermedio, lo xilulosio, il quale per consecutiva perdita di tre molecole di acqua viene trasformato nella FU³¹.

Oltre che in acqua la disidratazione dello xilosio è stata studiata anche in altri solventi utilizzando come catalizzatori acidi di Lewis o sistemi eterogenei con caratteristiche acide. Per esempio Moreau et al. convertono xilosio a FU utilizzando zeoliti HY o HMOR a 170°C in un sistema bifasico acqua/toluene^{32,33}. Oltre al vantaggio di portare a rese più elevate tale processo in miscela bifasica permette una separazione più semplice rispetto ai processi eseguiti in acqua; nello specifico estrazione con solvente rispetto a distillazione azeotropica. Recentemente molecole come alchilfenoli sono stati identificati come degli ottimi solventi di estrazione in quanto piccole quantità sono in grado di estrarre grandi quantità di FU dalla miscela di reazione; inoltre la separazione di questi dal composto furanico può essere eseguita in maniera molto efficiente tramite semplice distillazione³⁴. La grossa problematica di questi processi che utilizzano catalizzatori eterogenei è la rapida disattivazione a causa della formazione di depositi sulla superficie che rende necessarie frequenti operazioni di rigenerazione.

Sono stati testati anche solventi organici puri come DMSO che portano a rese migliori in FU perdendo però il vantaggio della semplice separazione per estrazione³⁵. Sebbene i processi in ambiente non acquoso risultino più interessanti per le maggiori rese in FU ottenute, si rivelano molto spesso meno convenienti da un punto di vista economico a causa dei costi di rigenerazione, separazione e purificazione della miscela contenete xilano e xilosio e dei costi più elevati dei solventi utilizzati, che influiscono negativamente tutte le volte che deve essere fatto un make-up del catalizzatore a seguito di perdite.

Quanto riportato finora è strettamente legato allo studio della sintesi della FU da xilosio in impianti su scala da laboratorio; a livello di impianti industriali la produzione della FU può essere eseguita in due principali tipologie di siti: impianti dedicati o integrati.

Impianti dedicati

Queste tipologie di impianti di produzione della FU sono perlopiù i primi ad essere stati costruiti e si basano tutti sul primo processo industriale sviluppato da Quaker Oats nel 1921³⁶. In tale processo viene usato acido solforico come catalizzatore per promuovere sia l'idrolisi della catena polisaccaridica che la disidratazione dello xilosio a FU; come materie prime vengono utilizzate differenti biomasse di natura emicellulosica come scarti agricoli di mais e canna da zucchero. Le rese in FU sono tipicamente del 10% e sono anche presenti numerose problematiche come la produzione di elevate quantità di sottoprodotti come acido acetico, acetone e metanolo e la grande quantità di energia richiesta. Proprio queste problematiche impediscono che la FU e i suoi derivati possano diventare realmente competitivi come biocarburanti se prodotti partendo dalla tecnologia appena descritta³⁷. Recenti sviluppi hanno però permesso di migliorare l'economicità di questi impianti dedicati incrementando le rese in FU e diminuendo il consumo energetico cambiando le condizioni operative³⁸.

Impianti integrati

I processi di produzione integrati della FU si basano su numerosi concetti di bioraffineria che sono stati proposti, nei quali le biomasse vengono trattate per essere trasformate in prodotti chimici a alto valore aggiunto e biocarburanti; la FU nello specifico può essere ottenuta come sottoprodotto o co-prodotto della produzione di altre molecole piattaforma come etanolo, acido levulinico e HMF.

- Il primo esempio è quello nel quale le biomasse lignocellulosiche vengono convertite in etanolo con un processo relativamente semplice e riportato in Figura 1-15 nel quale la frazione della cellulosa viene idrolizzata per rendere disponibile il glucosio, il quale per fermentazione viene poi trasformato in etanolo. Proprio lo stadio di fermentazione è tecnologicamente complicato e solo all'inizio dello sviluppo^{39,40,41}. Una delle tecnologie più promettenti per migliorare l'efficienza di tale processo consiste nell'effettuare un pre-trattamento di idrolisi enzimatica delle biomasse volto alla rottura della struttura di lignina e emicellulosa che avvolgono le fibre di cellulosa; queste per successiva idrolisi chimica acido catalizzata vengono disgregate in glucosio⁴²,
⁴³.

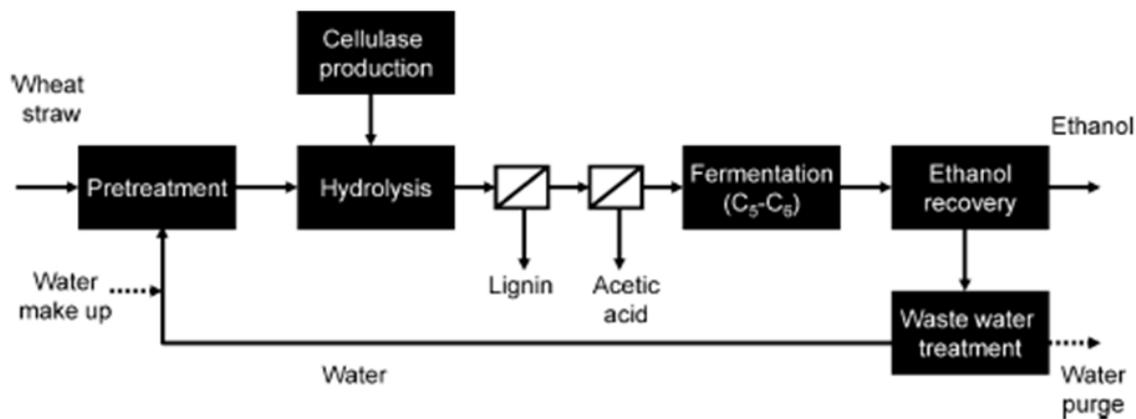


Figura 1-15 Schema di flusso del processo di produzione di etanolo da biomasse lignocellulosiche

44

In questi impianti la furfurale viene ottenuta come coprodotto in quanto l'ambiente acido necessario per promuovere l'idrolisi della cellulosa, promuove anche la disidratazione dei monosaccaridi formati nel precedente stadio di pretrattamento (idrolisi dell'emicellulosa), portando alla formazione di FU.

- Il secondo esempio è quello che prevede di ottenere la FU come coprodotto nei processi di produzione di acido levulinico. Anche in questo caso l'origine della FU deriva da processi di idrolisi delle biomasse lignocellulosiche che degradando l'emicellulosa e la cellulosa portano a miscele di monosaccaridi pentosi ed esosi; questi ultimi vengono convertiti poi in HMF e in seguito ad acido levulinico e acido formico. Fitzpatrick et al. hanno però proposto un processo in due stadi nel quale la miscela di monosaccaridi viene prima trattata a 220°C per promuovere la conversione dei pentosi in FU e poi ad uno stadio di fermentazione per produrre acido levulinico con rese rispettivamente del 70 e 80%⁴⁵.
- Infine un'altra strategia per ottenere la FU in processi integrati deriva dalla possibilità di scegliere condizioni di idrolisi delle catene zuccherine meno spinte per favorire la formazione di HMF e bloccare la successiva degradazione a acido levulinico e formico; condizioni che intrinsecamente sono favorevoli alla produzione anche della FU grazie alla presenza di pentosi nella corrente che viene trattata^{46, 47}.

1.4.2 Metodi di separazione della FU dalla miscela di reazione

Numerosi ricercatori stanno lavorando con l'obiettivo di mettere a punto processi di separazione della FU dalla soluzione acquosa dei prodotti. La distillazione è uno dei metodi più applicati per la separazione e purificazione della FU e si basa sull'azeotropo di minimo che si viene a formare tra acqua e FU avente una composizione del 35% in peso di FU alla temperatura di 97°C; tale azeotropo una volta distillato dalla miscela dei prodotti si separa a temperatura ambiente in una fase acquosa e una organica costituita da FU pura²⁸.

Un secondo approccio per la separazione è quello di effettuare un flash diretto della FU dalla miscela di reazione; tale strategia risulta però problematica in quanto è necessario mettere a punto condizioni di esercizio che minimizzino la degradazione del prodotto. Inoltre la separazione della FU può essere complicata dalla presenza di sottoprodotti come acido acetico e formico che portano alla formazione di azeotropi addizionali e diminuiscono l'efficienza di separazione^{48, 49}.

La separazione della FU tramite estrazione^{50, 51}, assorbimento^{52, 53} o tramite processi a membrana⁵⁴ è stata studiata con l'obiettivo di migliorare l'efficienza energetica del processo.

Infine un altro interessante metodo di separazione consiste nella separazione di fase assistita da CO₂; in letteratura è infatti riportato come sia possibile separare una miscela costituita da acqua e un componente organico in due fasi in presenza di alte pressioni di CO₂^{55, 56}.

1.4.3 Applicazioni sintetiche della FU

La FU è un composto furanico facilmente derivabile da biomasse di natura lignocellulosica ed è inoltre uno dei più interessanti in un'ottica di sviluppo di processi volti alla produzione di energia, biocarburanti e composti chimici. Quest'elevato interesse è legato alla natura chimica di tale composto in quanto presenta differenti funzionalità chimiche come il gruppo aldeidico e le insaturazioni dell'anello furanico che possono essere sfruttate, tramite processi di upgrade, per ottenere molecole ad elevato valore aggiunto. In particolare i processi di valorizzazione della FU coinvolgono principalmente riarrangiamenti, reazioni di C-C coupling e idrogenazioni.

Riarrangiamenti intramolecolari

I prodotti principale dei processi di riarrangiamento al quale può essere sottoposta la FU sono gli esteri dell'acido levulinico come il valerato, il pentanoato e il polibutanoato in quanto è riportato in letteratura che presentino ottime proprietà come biocarburanti ^{57, 58}. La conversione della FU in questo procede inizialmente con la riduzione ad alcol furfurilico con catalizzatori a base di Cu ²⁸ e successiva etanolisi in presenza di acidi forti omogenei ^{59, 60}.

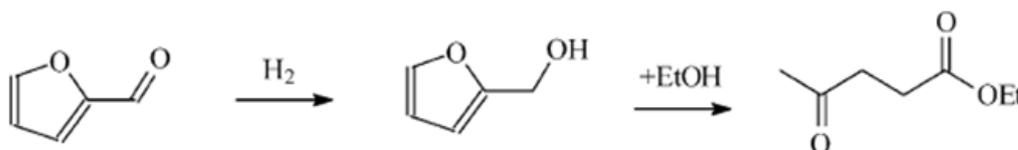


Figura 1-16 Conversione della FU ad etillevulinato.

Come acidi forti per lo step di etanolisi sono stati provati e dimostrati efficienti HCl e H₂SO₄; sono però inoltre abili a catalizzare questo passaggio catalizzatori eterogenei come resine a scambio ionico solfonate e zeoliti ⁶¹.

Un secondo riarrangiamento al quale può essere sottoposta la FU è un processo di decarbonilazione in condizioni riducenti per produrre furano, il quale viene poi convertito a tetraidrofurano, utilizzato come additivo nei carburanti; è necessario idrogenare il furano in quanto è cancerogeno e molto volatile e di conseguenza non potrebbe essere miscelato tal quale per problemi di sicurezza. Per questo processo sono stati testati catalizzatori a base di ossidi di metalli come Fe, Zn, Mg, Cr, Co, Mo e Ni che si sono dimostrati attivi a temperature di 300-500°C ma affetti da problematiche di rapida disattivazione dovuta a formazione di composti pesanti ⁶². Al contrario metalli supportati come Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ sono attivi in condizioni più blande e meno affetti da problematiche di disattivazione ^{63, 64}.

C-C coupling

La FU è noto che sia in grado di subire delle reazioni di condensazione aldolica con aldeidi e chetoni catalizzate in ambiente basico per produrre composti mono e di furanici ⁶⁵.

Dumesic et al. hanno rivisitato queste reazioni integrandole in un processo in 4 stadi per convertire zuccheri in idrocarburi taglio diesel ^{66, 67}. I quattro stadi del processo consistono in: disidratazione in miscela bifasica degli zuccheri a FU, condensazione

aldolica tra la FU e acetone, idrogenazione in condizioni blande dei prodotti di condensazione e infine idrodeossigenazione ad alcani taglio diesel (Figura 1-17).

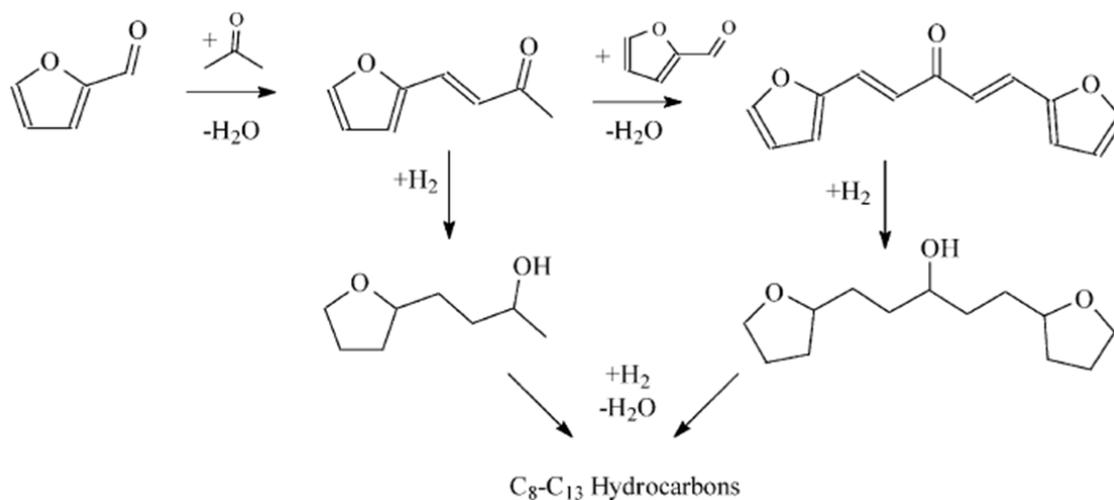


Figura 1-17 C-C coupling della FU con acetone e successiva idrodeossigenazione a biodiesel.

Un approccio alternativo facente parte dell'upgrade per condensazione è quello messo a punto da Corma et al. i quali sono in grado di utilizzare catalizzatori acidi, in particolare acido solforico, per produrre dei trimeri del metil furano; il prodotto di tale condensazione sottoposto ad idrodeossigenazione permette di ottenere degli idrocarburi taglio diesel ⁶⁸ (Figura 1-18).

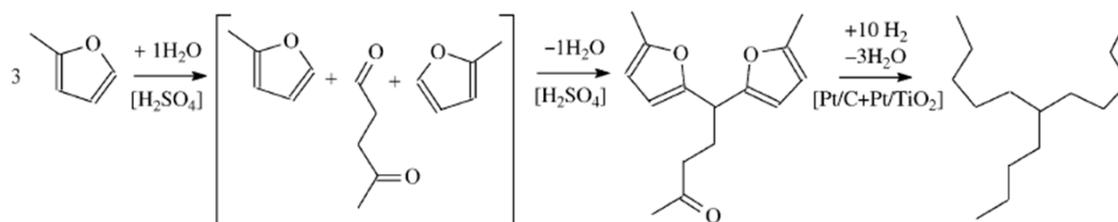


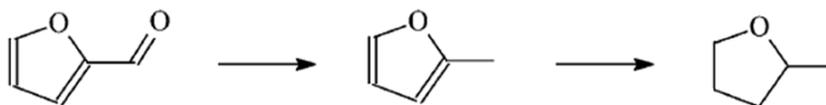
Figura 1-18 Trimerizzazione del metilfurano.

Idrogenazione

I processi di idrogenazione sono i più versatili per trasformare la FU in componenti per biocarburanti; per esempio alcuni tra i derivati più appetibili per questa applicazione ci sono il metilfurano (MFU) e il metiltetraidrofurano (MTHF) e anche prodotti di idrogenolisi dell'anello furanico. Un altro prodotto di riduzione della FU molto interessante è l'alcol furfurilico (FAL) che trova applicazione in industria polimerica e

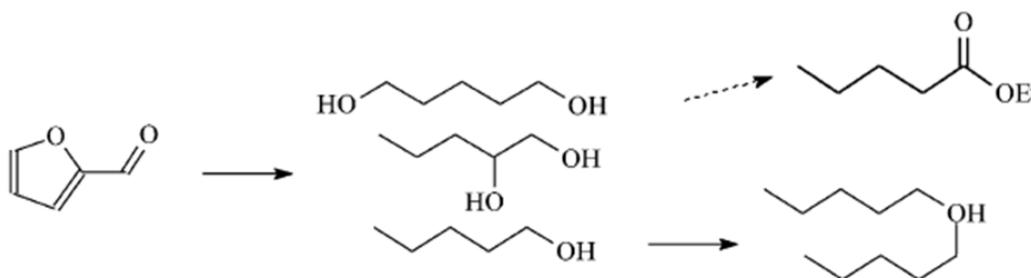
chimica fine; dei processi di conversione della FU a FAL e MFU ci occuperemo nello specifico in seguito.

La produzione di MTHF può essere ottenuta convertendo la FU in MFU per poi idrogenare l'anello aromatico utilizzando per esempio catalizzatori a base di Ni ⁶⁹; oppure sistemi a base di Pd/C utilizzando CO₂ supercritica ⁷⁰ (Schema 1-1).



Schema 1-1 Produzione di MTHF da FU.

L'anello furanico della FU può anche essere sottoposto a idrogenazioni e idrogenolisi per produrre dioli come 1,2- e 1,5-pentandiolo e alcol come 1- e 2-pentanolio utilizzando catalizzatori a base di metalli nobili ad alta temperatura ⁷¹. Questi prodotti possono essere ulteriormente valorizzati come biocarburanti tramite reazioni di esterificazione ⁵⁷ o eterificazione ⁶⁸.



Schema 1-2 Conversione della FU ad alcoli e dioli e successiva esterificazione/eterificazione.

Infine possono essere effettuati processi di idrogenazione spinta su composti furanici mono o oligomerici per produrre, tramite idrodeossigenazione, idrocarburi C₁₀₋₁₅ utilizzabili come carburanti.

- ¹ J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2007**, 46, 7164
- ² BP Statistical Review of Energy **2006**:
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uuk_English/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidpack_2006.ppt
- ³ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra; *Green Chemistry*; **2011**, 13, 520
- ⁴ *The Roadmap for Biomass Technologies in the U.S.*, Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No ADA 436527, **2002**
- ⁵ P. Gallezot, “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. Van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53
- ⁶ P.T. Anastas and J.C. Warne; *Green Chem.*; **1998**, 30
- ⁷ <http://www.suschem.org/media.php?mId=4727>
- ⁸ J. Climent, A. Corma and S. Iborra; *Green Chem.*; **2011**, 13, 520
- ⁹ J. C. Serrano-Ruiz, R. L. and A. Sepulveda-Escribano; *Chem. Soc. Rev.*; **2011**, 40, 5266
- ¹⁰ <http://www.eere.energy.gov/biomass/>
- ¹¹ T. Werpy and G. Petersen, *Energy Efficiency and Renewable Energy*, **2004**, 1, 76.
- ¹² D.M. Roberge, D. Buhl, J.P.M. Niederer and W.F. Holderich, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 215, 111.
- ¹³ J.J.Bozell and M.K. Patel; *Am. Chem. Soc.*; **2006**, 39, 301
- ¹⁴ I. Spiridon and V.I. Popa, Elsevier; **2008**, 13, 289
- ¹⁵ F.F. Nord; *Geochim. Cosmochim. Acta*; **1964**, 28, 1507
- ¹⁶ R.C. Pettersen; *Adv. Chem.*; **1984**, 207, 57
- ¹⁷ G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz; *Plym. Chem.*; **2010**, 11, 2825
- ¹⁸ G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz; *Plym. Chem.*; **2010**, 2, 440
- ¹⁹ T. Saito, R. H. Brown, M.A. Hunt, D.L. Pickel, J.M. Pickel, J.M. Messmann, F.S. Baker, M. Keller and A.K. Naskar; *Green Chem.*; **2012**, 14, 3295
- ²⁰ A. Gardini; *Green Chem.*; **2011**, 13, 1061
- ²¹ T. Werpy and G. Petersen; *Energy Efficiency and Renewable Energy*; **2004**, 1, 76
- ²² P. Gallezot; *Catal. Today*; **2007**, 53, 76
- ²³ I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky and A. Springer; *Chem. Eng. Technol.*; **2008**, 31, 647
- ²⁴ S. Claude; *J. lipid Sci. Tech.*; **1999**, 101, 101
- ²⁵ A.S. Dias, S. Lima, M. Pillinger and A.A. Valente; *Catal. Lett.*; **2007**, 114, 151
- ²⁶ A.S. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, J. Rocha and A.A. Valente; *Catal. Lett.*; **2006**, 108, 179
- ²⁷ J. P. Lange et Al.; *ChemSusChem*; 2012, 5, 150
- ²⁸ K. J. Zeitsch; *The Chemistry and Technology of Furfural and its many By- Products*; Elsevier, Amsterdam, **2000**
- ²⁹ J. Gravitis, N. Vedernikov, J. Zandersons, A. Kokorevics; *ACS Symp. Ser.*; **2001**, 784, 110
- ³⁰ B. Du, L. N. Sharma, C. Becker, S.-F. Chen, R. A. Mowery, G. P. van Walsum, C. K. Chambliss; *Biotechnol. Bioeng.*; **2010**, 107, 430
- ³¹ M. J. Antal Jr. , T. Leesomboon, W. S. Mok, G. N. Richards; *Carbohydr. Res.*; **1991**, 217, 71– 85

- ³² C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon; *Appl. Catal. A: Gen.*; **1997**, 145, 211
- ³³ C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier; *Ind. Crops Prod.*; **1998**, 7, 95
- ³⁴ J. A. Dumesic et al., Paper Submitted for Publication and Presented at the 1st Int. Conference of Catalysis for Biorefineries (CatBior), Malaga (Spain), October 2011
- ³⁵ A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente; *J. Catal.*; **2005**, 229, 414
- ³⁶ D. T. Win, *Au. J. T.* 2005, 8, 185
- ³⁷ L. Liu, X. P. Ye, A. R. Womac, S. Sokhansanj; *Carbohydr. Polym.*; **2010**, 81, 820
- ³⁸ Proserpine Cooperative Sugar Milling Association Ltd., Annual report **2009**
- ³⁹ C. Grimmmer, C. Held, W. Liebl, A. Ehrenreich; *J. Biotechnol.*; **2010**, 150, 315
- ⁴⁰ M. Sedlak, N. W. Y. Ho; *Yeast*; **2004**, 21, 671
- ⁴¹ A. K. Bera, M. Sedlak, A. Khan, N. W. Y. Ho; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*; **2010**, 7, 1803
- ⁴² Y. Sun, J. Cheng; *Bioresour. Technol.*; **2002**, 83, 1
- ⁴³ C. N. Hamelinck, G. van Hooijdonk, A. P. C. Faaij; *Biomass Bioenergy*; **2005**, 28, 384
- ⁴⁴ J. P. Lange, I. Lewandowski, P. Ayoub; in “Sustainable Development in the Process Industry, Cases and Impacts”; **2010**, 171
- ⁴⁵ S. W. Fitzpatrick, WO-89/10362, 1989; S. W. Fitzpatrick, WO-96/40609, **1996**
- ⁴⁶ H. P. Teunissen; *Recl. Trav. Chim.*; **1930**, 49, 784
- ⁴⁷ H. P. Teunissen; *Recl. Trav. Chim.*; **1931**, 50, 1
- ⁴⁸ E. L. Heric, R. M. Rutledge; *Can. J. Chem. Eng.*; **1960**, 38, 46
- ⁴⁹ E. L. Heric, R. M. Rutledge; *J. Chem. Eng. Data*; **1960**, 5, 272
- ⁵⁰ W. De Jong, G. Marcotullio; *Int. J. Chem. React. Eng.*; **2010**, 8, A69
- ⁵¹ T. Games, R. Marr, F. Frçschl, M. Siebenhofer; *Sep. Sci. Technol.*; **1997**, 32, 355
- ⁵² D. F. Geier, J. G. Soper, (Archer Daniels Midland) WO-2008/157617, **2008**
- ⁵³ T. Saito, Y. Yoshino, H. Kawanabe, M. Sasaki, M. Goto; *Sep. Sci. Technol.*; **2009**, 44, 2761
- ⁵⁴ U. K. Ghosh, N. C. Pradhan, B. Adhikari; *Desalination*; **2010**, 252, 1
- ⁵⁵ P. G. Jessop, B. Subramaniam; *Chem. Rev.*; **2007**, 107, 2666
- ⁵⁶ T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer; *J. Supercrit. Fluids*; **1998**, 12, 185
- ⁵⁷ J.-P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, J. Gosselink; *Angew. Chem.*; **2010**, 122, 4581 – 4585; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2010**, 49, 4479
- ⁵⁸ J.-P. Lange, J. Z. Vestering, R. J. Haan; *Chem. Commun.*; **2007**, 3488; R. J. Haan, J.-P. Lange (Shell), WO-05/058793, **2005**
- ⁵⁹ C. C. Hsu, D. W. Chasar (Goodrich), US-4,236,021, **1980**
- ⁶⁰ B. Capai, G. Lartigau (Soc., Francaise d’Organo-Synthese), US-5,175,358, **1992**
- ⁶¹ J.-P. Lange, W. D. van de Graaf, R. J. Haan; *ChemSusChem*; **2009**, 2, 437; W. D. van de Graaf, J.-P. Lange (Shell), WO-07/23173, **2007**
- ⁶² G. Gardos, L. Pechy, E. Csaszar, A. Redey, Hung; *J. Ind. Chem.*; **1975**, 3, 577
- ⁶³ G. Gardos, L. Pechy, E. Csaszar, A. Redey, Hung; *J. Ind. Chem.*; **1976**, 4, 125
- ⁶⁴ L. Wambach, M. Irgang, M. Fischer (BASF), US-4,780,552, **1988**
- ⁶⁵ D. A. Isacescu, I. Gavut, C. Stoicescu, C. Vass, I. Petrus; *Rev. Roum. Chim.*; **1965**, 10, 219

- ⁶⁶ C. H. Barrett, J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic; *Appl. Catal. B: Environ.*; **2006**, 66, 111
- ⁶⁷ R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter, J. A. Dumesic; *ChemSusChem*; **2008**, 1, 417
- ⁶⁸ J. Tejero, F. Cunill, M. Iborra, J. F. Izquierdo, C. Fite; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **2002**, 182/183, 541
- ⁶⁹ I. Ahmed (Pure Energy), WO-2002/34697, **2002**
- ⁷⁰ J. G. Stevens, R. A. Bourne, M. V. Twigg, M. Poliakoff; *Angew. Chem.*; **2010**, 122, 9040 –9043;
Angew. Chem. Int. Ed.; **2010**, 49, 8856
- ⁷¹ I. F. Bel'skii, N. I. Shuikin; *Russ. Chem. Rev.*; **1963**, 32, 307

CAPITOLO 2

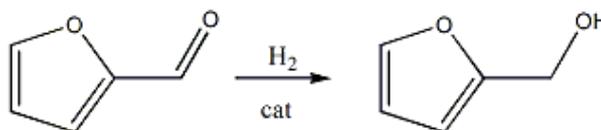
Idrogenazione selettiva del furfurale: sintesi di alcol furfurilico e metilfurano

2.1 Introduzione

In questo capitolo verranno analizzate nello specifico le principali strategie riportate in letteratura per effettuare il processo di riduzione selettiva della FU a FAL e MFU. Nell'ottica dello sviluppo sostenibile, della diminuzione delle emissioni nocive in atmosfera e della possibilità di diminuire la dipendenza dai combustibili fossili, sia per ricavare carburanti che come materie prime nelle industrie chimiche, i ricercatori stanno focalizzando la ricerca sulla possibilità di ottenere queste categorie di composti da fonti rinnovabili. Come è già stato riportato in precedenza la FU è una delle molecole ottenibili da fonti rinnovabili, nello specifico da biomasse lignocellulosiche ricche in emicellulosa, che risultano essere più appetibili in quest'ottica in quanto può essere trasformata in un'ampia serie di composti utilizzabili come biocarburanti o nell'industria polimerica. Tra lo spettro di molecole che si possono ottenere ve ne sono due estremamente interessanti, l'alcol furfurilico (FAL) e il metilfurano (MFU), la cui produzione partendo dalla FU è studiata da molti gruppi di ricerca in tutto il mondo.

2.2 Idrogenazione selettiva della FU a FAL

L'alcol furfurilico è il prodotto che si ottiene dal processo di idrogenazione selettiva del gruppo aldeidico della FU lasciando inalterata la componente aromatica dell'anello furanico.



Schema 2-1 Riduzione selettiva della FU a FAL in presenza di idrogeno.

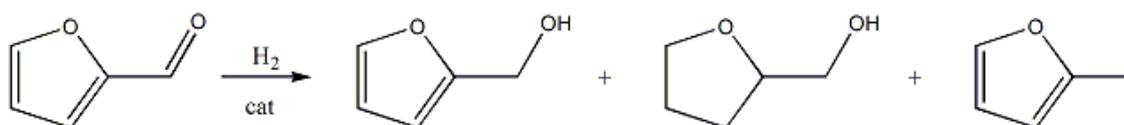
La possibilità di mettere a punto sistemi catalitici e processi che siano in grado di ottenere in maniera economica e a basso impatto ambientale questo prodotto è una sfida ambiziosa per i ricercatori in quanto il FAL viene impiegato in numerose applicazioni. Tra le principali vi sono quelle che lo vedono coinvolto in industria polimerica come additivo, come regolatore di peso molecolare nella produzione di poliesteri o resine poliuretatiche; viene anche impiegato nella produzione di resine termostatiche con un'elevata resistenza all'attacco di acidi, basi e altri solventi organici. Il FAL viene anche utilizzato come intermedio nella produzione di lisina, vitamina C, lubrificanti e agenti dispersanti ^{1, 2, 3}.

Un'ulteriore applicazione del FAL è legata al basso peso molecolare che possiede; infatti, grazie a questa sua caratteristica, può penetrare nella struttura del legno dove può essere polimerizzato legandosi alla struttura del materiale per semplice riscaldamento, irraggiamento o aggiunta di un catalizzatore; il risultato di questo trattamento è un legno con un'elevata stabilità, durezza e resistenza all'attacco da parte degli insetti ⁴.

In letteratura sono presenti un numero molto elevato di lavori nei quali viene studiata l'idrogenazione selettiva della FU a FAL; questi possono essere divisi in due categorie: processi in fase liquida con catalizzatori omogenei e processi in fase liquida con catalizzatori eterogenei.

2.2.1 Processi in fase liquida con catalizzatori omogenei

I processi di idrogenazione selettiva della FU a FAL eseguiti in fase liquida utilizzando catalizzatori omogenei, idrogeno molecolare e un opportuno solvente non sono molto numerosi. Gowda et al. sono riusciti a mettere a punto uno dei processi più eleganti in questo ambito riuscendo a dimostrare come complessi di Ru^{2+} con leganti bis-diiminici siano in grado di catalizzare sia l'idrogenazione che l'idrogenolisi della FU permettendo di ottenere come prodotti principali di reazione FAL, THFA e in alcuni casi il MF ⁵ (Schema 2-2).



Schema 2-2 Riduzione della FU in fase liquida con catalizzatori omogenei a base di Ru^{2+} .

Sistemi catalitici analoghi a quello riportato in Figura 2-1 si sono infatti dimostrati estremamente attivi nella conversione della FU; dal punto di vista della selettività nei prodotti di riduzione riportati sopra variando le condizioni operative come temperatura, pressione di idrogeno, quantità di catalizzatore, i ricercatori sono stati in grado di ottimizzare il processo riuscendo ad ottenere una conversione totale della FU e FAL come unico prodotto di riduzione. Inoltre sono state trovate le condizioni nelle quali ad una conversione totale della FU viene affiancata la produzione di THFA come unico prodotto. Infine è di rilevante interesse riportare come con l'utilizzo di questi sistemi catalitici omogenei siano state trovate tracce di MFU, prodotto di idrogenolisi del FAL.

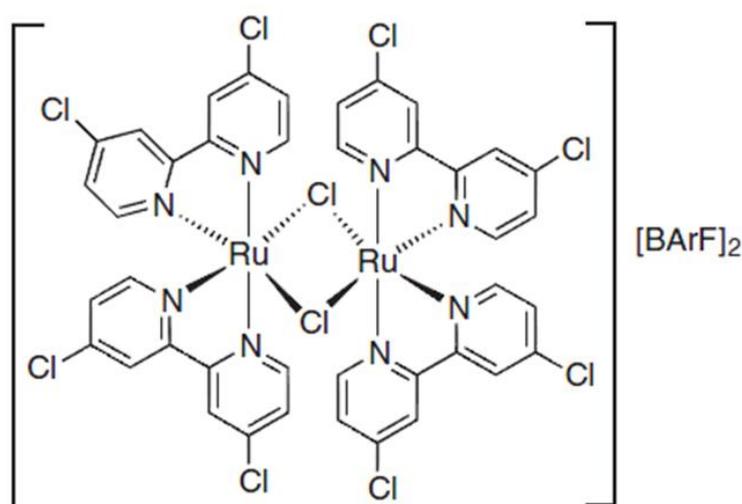


Figura 2-1 Esempio di catalizzatore omogeneo a base di Ru²⁺ attivo nella riduzione selettiva della FU a FAL 5.

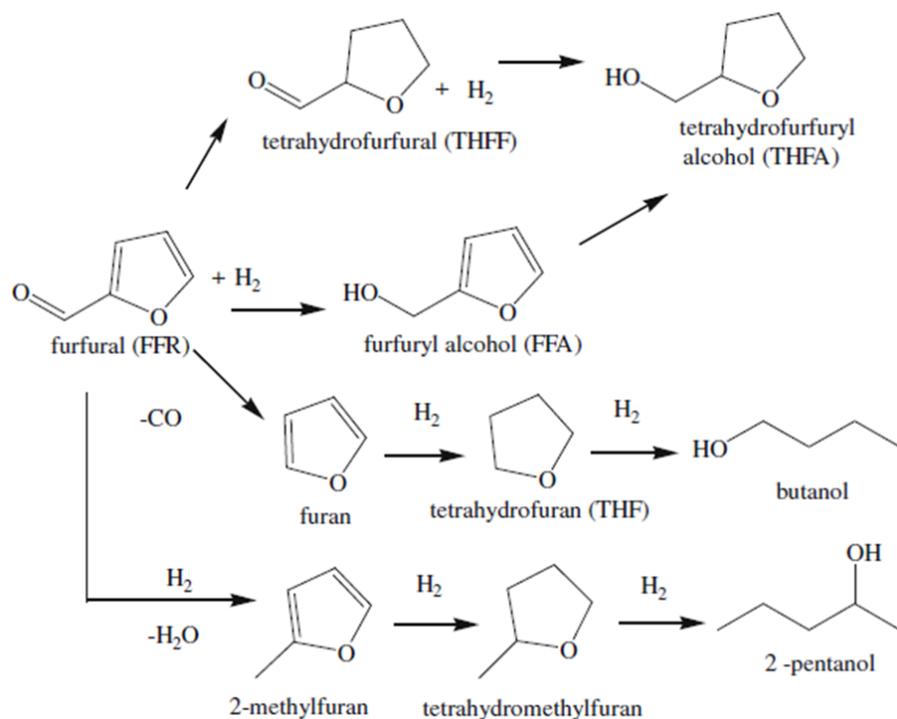
2.2.2 Processi in fase liquida con catalizzatori eterogenei

In letteratura vengono riportati un numero molto elevato di esempi di processi di riduzione selettiva della FU a FAL in fase liquida utilizzando catalizzatori eterogenei. Il processo industriale viene eseguito ad alta temperatura e pressione utilizzando catalizzatori a base di Cu-Cr⁶⁺. La principale problematica di questo processo è la tossicità del catalizzatore a causa della presenza di specie Cr⁶⁺; di conseguenza la sfida iniziale dei ricercatori è stata quella di trovare e mettere a punto sistemi catalitici alternativi.

Hexing L. et al. hanno messo a punto sistemi basati su leghe amorfe Ni-B drogate con Ce (Ni-Ce-B con 1,28% Ce) che alla temperatura di 80°C e 10 atm di H₂ portano a conversione totale della FU e selettività totale in FAL⁹.

Lo stesso risultato è stato ottenuto con sistemi a base di Ni-Co-Ru-Pd addizionati con II° metallo o promotore come Cu, Fe, Ce o eteropoliacidi; questi catalizzatori presentano però l'impossibilità di essere riutilizzati a causa della formazione di composti pesanti che si formano sulla superficie del catalizzatore ¹⁰.

Un'altra classe di catalizzatori che sono stati studiati e che vengono comunemente utilizzati in questa tipologia di reazione sono quelli a base di Pt come Pt/C o Pt/Al₂O₃ ¹¹. La principale problematica che questi sistemi presentano nel processo di riduzione selettiva della FU a FAL è la selettività nel prodotto di interesse; infatti queste tipologie di catalizzatori sono in grado di catalizzare una vasta serie di reazioni sul substrato come idrogenolisi del legame C-O, decarbonilazione, idrogenazione della funzionalità aromatica dell'anello furanico e idrogenolisi dello stesso anello. Lo spettro delle reazioni che sono coinvolte sono riportate nello Schema 2-3.

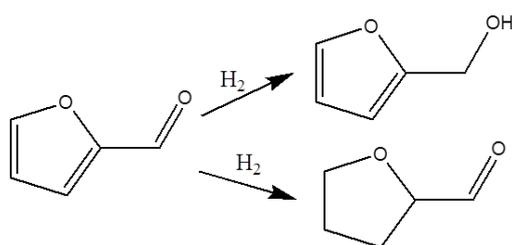


Schema 2-3 Reazioni coinvolte nella riduzione della FU a FAL con catalizzatori a base di Pt ¹¹.

Per far fronte alla bassa selettività presentata da questi sistemi i ricercatori hanno provato a modificarne le caratteristiche catalitiche drogandoli con un secondo metallo come Fe, Gd e Sn ¹⁰. Risultati interessanti in questo ambito sono quelli riportati da Merlo et al., che con un sistema a base di Pt-Sn/SiO₂ (rapporto Sn/Pt 0,3 ÷ 1,0) alla temperatura di 100°C e 10 atm di idrogeno, sono stati in grado di ottenere il 36% di conversione della FU e una selettività totale in FAL ¹².

Wei et al. hanno invece valutato l'attività di specie catalitiche a base di NiMoB/ γ -Al₂O₃; con un rapporto Mo/Ni = 1/7 a 80°C e 50 atm di idrogeno sono stati in grado di ottenere conversione totale della FU e selettività del 91% in FAL accompagnata ad una notevole quantità di THFA (tetraidrofurfuril alcol), prodotto di idrogenazione consecutiva del FAL¹³.

Infine un altro esempio molto interessante è quello riportato da Baijun et al. che hanno testato sistemi a base di Ni-Raney modificati dall'impregnazione di Sali di eteropoliacidi.

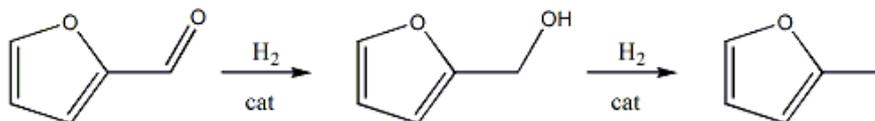


Schema 2-4 Riduzione della FU con catalizzatori Ni-Raney modificati con eteropoliacidi¹⁴.

L'introduzione di eteropoliacidi nel sistema Ni-Raney è fondamentale per modificarne le caratteristiche e rendere il processo più interessante. Il catalizzatore non modificato infatti è in grado di portare ad ottenere una conversione del 25% della FU e una selettività rispettivamente del 75% in FAL e 25% in tetraidrofurfurale, prodotto della reazione parallela di idrogenazione dell'anello aromatico Schema 2-4. Quello modificato mediante l'impregnazione con il 7,1% della specie Cu_{3/2}PMo₁₂ presenta un'attività catalitica totalmente differente in quanto porta ad una conversione pressoché totale e una selettività in FAL del 98%¹⁴.

2.3 Idrogenazione-idrogenolisi selettiva della FU a MFU

Il metilfurano è un derivato della FU molto interessante nel campo dei biocarburanti e viene principalmente ottenuto da un processo di idrogenolisi del FAL.



Schema 2-5 Idrogenazione-idrogenolisi della FU a MFU in presenza di idrogeno.

La possibilità di mettere a punto sistemi catalitici e processi che siano in grado di ottenere in maniera economica e a basso impatto ambientale questo prodotto è una sfida ambiziosa per i ricercatori. Infatti il MFU è noto essere un composto con proprietà che permettono di classificarlo come biocarburante; come si può notare in Tabella 2-1 questo composto presenta delle caratteristiche simili a quelle dell'etanolo e della benzina a 95 ottani comunemente utilizzata per alimentare i mezzi con motore a scoppio.

	RON 95	Etanolo	MFU
Frazione in massa di carbonio (%)	84,47	52,14	73,15
Frazione in massa di idrogeno (%)	13,27	13,13	7,37
Frazione in massa di ossigeno (%)	2,26	34,73	19,49
Densità (Kg/m ³)	737	786	910
Viscosità (mPa*s)	0,42	1,08	4,00
Tensione superficiale (mN/m)		22,10	25,51
Temperatura di ebollizione (°C)	41÷174	78	64
Quantità di aria stechiometrica	14,14	8,98	10,08
RON	96	109	101

Tabella 2-1 Proprietà chimico-fisiche del MFU e di carburanti tipici come etanolo e benzina a 95 ottani¹⁵.

Viste le caratteristiche chimico fisiche simili tra MFU e carburanti tipici, Thewes et al. hanno svolto studi specifici di confronto tra il MFU e le altre due tipologie di carburanti in motori a banco, in modo tale da valutare quanto il MFU possa realmente essere applicabile su larga scala¹⁵. I risultati di questi studi hanno permesso di ricavare che l'iniziale evaporazione del MFU è più veloce rispetto a quella dell'etanolo, anche se in generale l'evaporazione totale impiega un tempo analogo a quello degli altri due carburanti. Anche la velocità di combustione è simile ma uno svantaggio della combustione del MFU consiste nella maggiore quantità di CO₂ e NO_x che vengono emesse rispetto ai combustibili tradizionali. Le emissioni di specie HC sono invece molto inferiori per il MFU rispetto agli altri due, mentre per quanto riguarda il particolato rilasciato il MFU ne produce in quantità inferiori rispetto alla benzina 95 ottani ma superiore rispetto all'etanolo. Questi risultati indicano quindi che il MFU è realmente un biocarburante promettente e sul quale bisogna continuare ad approfondire gli studi sia sulle proprietà combustibili che sui processi di produzione.

In letteratura sono presenti un numero consistente di lavori nei quali viene studiata l'idrogenazione-idrogenolisi selettiva della FU a MFU; questi possono essere divisi in due categorie: processi in fase liquida con catalizzatori eterogenei e processi in fase gas con catalizzatori eterogenei.

2.3.1 Processi in fase liquida con catalizzatori eterogenei

La maggioranza dei processi riportati in letteratura per il processo di idrogenazione-idrogenolisi della FU per ottenere MFU viene eseguita in fase liquida con catalizzatori eterogenei. Nudelman et al. riportano come sia possibile catalizzare la conversione della FU a MFU con sistemi a base di Pd/C a temperatura ambiente e 2 atm di idrogeno¹⁶. Sun et al. riportano invece come dei complessi di Pd²⁺ supportati su polimeri siano in grado di portare al 100% di resa in MFU in 1 ora di reazione a 18°C e 1atm di idrogeno¹⁷. Sono stati inoltre provati catalizzatori a base di metalli nobili come Pd, Pt, Ru, Rh, Cu, Ni, Fe. Una delle principali problematiche dei processi di produzione di MFU che utilizzano catalizzatori a base di metalli nobili consiste nell'idrogenazione consecutiva dell'anello aromatico con conseguente perdita di selettività. Una strategia interessante per limitare questo problema consiste nella produzione di MFU in processi di

distillazione reattiva, nei quali il MFU viene direttamente distillato dall'ambiente di reazione mentre si viene a formare¹⁸.

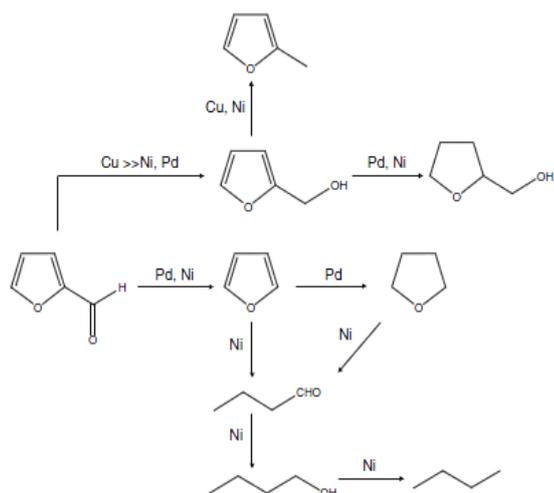
Un'altro processo degno di nota si basa su una strategia costituita da due reattori in serie, nel primo con un catalizzatore a base di Ba/Mn promossi con Cu-cromiti e operante a 175°C con 1 atm di idrogeno viene effettuata la produzione di MFU partendo da FU; nel secondo invece con specie a base di Ni a 130°C viene effettuata l'idrogenazione consecutiva per ottenere il metiltetraidrofuranolo, prodotto anch'esso che è interessante come biocarburante¹⁹. Il vantaggio di questa schematica di impianto è che si può decidere che prodotto di riduzione ottenere.

2.3.2 Processi in fase gas con catalizzatori eterogenei

In letteratura vengono riportati anche diversi processi di idrodeossigenazione della FU a MFU condotti in fase gassosa. In questo ambito sono molto interessanti catalizzatori a base di Cu che permettono di ottenere selettività del 95% nel prodotto di interesse e operanti ad alta temperatura e bassa pressione, per esempio 200-300°C e 1 atm²⁰. Come riportato nello Schema 2-5 la reazione è dimostrato che procedere attraverso la formazione del FAL come intermedio.

Altri sistemi a base di Cu che presentano un comportamento simile sono Cu-Raney, Cu/Al₂O₃ e Cu-cromiti; questi ultimi in particolare sono più attivi e stabili ma presentano problematiche di tossicità a causa della presenza del Cr. È noto che questi catalizzatori subiscono una rapida disattivazione, principalmente a causa della formazione di composti pesanti sulla superficie derivanti dalla polimerizzazione del FAL, composti che però possono essere rimossi facilmente per combustione a 400°C^{21, 22, 23}.

Sitthisa et al. hanno invece svolto un lavoro molto approfondito testando e confrontando tra loro differenti tipologie di catalizzatori a base di Cu, Pd, Ni / SiO₂. Nello specifico il loro operato si è focalizzato sull'analisi dell'influenza del contenuto di metallo sull'attività catalitica per ogni singolo metallo testato, per poi effettuare un confronto tra i catalizzatori che hanno mostrato le migliori performance^{24, 25, 26}.



Schema 2-6 Meccanismo di riduzione della FU a MFU ipotizzato per i sistemi catalitici a base di Cu, Pd, Ni / SiO₂²⁵.

La principale problematica di questi catalizzatori, come si può facilmente notare analizzando i risultati riportati in Tabella 2-2 e lo schema di reazione ipotizzato, è la selettività. Infatti questa famiglia di catalizzatori porta all'ottenimento di una miscela di prodotti di riduzione della FU derivanti dall'idrogenazione della funzionalità aldeidica, dalla decarbonilazione che rimuove il gruppo carbonilico, dall'idrogenazione dell'anello furanico e dalla sua idrogenolisi. Il più promettente per la produzione di MFU risulta essere il sistema costituito dal 5% Ni – 2% Fe/SiO₂ che ad una conversione pressoché totale associa una resa in MFU del 39%, affiancata però ad un'equivalente resa in prodotti derivanti dall'apertura dell'anello. Un altro di questi sistemi che risulta essere interessante è quello costituito dal 10% Cu/ SiO₂ in quanto affianca ad una buona conversione della FU una resa in FAL del 71%.

Cat	Conversione, Resa (%)					
	FU	FAL	MFU	Furano	THF	Prodotti di apertura
10% Cu/ SiO ₂	77	71	6	/	/	/
1% Pd/ SiO ₂	85	9	/	59	14	/
5% Ni/ SiO ₂	100	/	/	50	/	38
5% Fe/SiO ₂	0					
5% Ni – 2% Fe/SiO ₂	96	10	39	12	/	35

Tabella 2-2 Conversione e resa nei prodotti di riduzione della FU ottenuti con i catalizzatori a base di Cu, Pd, Ni / SiO₂^{24, 25, 26}.

- ¹ B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju, K.S. Rama Rao; *Catal. Commun.*; **2003**, 4, 287
- ² J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska; *Appl. Catal. A: Gen.*; **2002**, 233, 171
- ³ B.M. Nagaraja, A.H. Padmasri, B. David Raju, K.S. Rama Rao; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **2007**, 265, 90
- ⁴ E. Baysal et al.; *Wood Science & Technology*; **2004**, 38
- ⁵ A. S. Gowda et al.; *Appl. Organometal. Chem.*; **2012**, 26, 86
- ⁶ J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang; *Catal. Commun.*; **2005**, 6, 633
- ⁷ R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice; *J. Catal.*; **1997**, 171, 406
- ⁸ L.J. Frainier, H. Fineberg, US Patent 4,302,397, **1981**
- ⁹ L. Hexing., Z. Siyong, L. Hongshan; *Materials Letters*, **2004**, 58, 2741
- ¹⁰ J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska; *Appl. Catal. A: Gen.*; **2002**, 233, 171
- ¹¹ P.D. Vaidya, V.V. Mahajani; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2003**, 42, 3881
- ¹² A.B. Merlo et al.; *Catalysis Communications* ; **2009**, 10, 1665
- ¹³ S. Wei et al.; *Particuology*; **2011**, 9, 69
- ¹⁴ L. Baijun et al.; *Applied Catalysis A: General*; **1998**, 171, 117
- ¹⁵ M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J. Klankermayer; *Energy & Fuels*; **2011**, 25 (12), 5549
- ¹⁶ G. E. G. LiÇares, N. S. Nudelman; *J. Phys. Org. Chem*; **2003**, 16, 569
- ¹⁷ Q. Sun, S. Liu, X. Yao, Y. Su, Z. Zhang; *Hecheng Huaxue*; **1996**, 4, 146
- ¹⁸ J.-P. Lange, J. van Buijtenen (Shell), WO-2009/156439, **2009**
- ¹⁹ I. Ahmed (Pure Energy), WO-2002/34697, **2002**
- ²⁰ J. G. M. Bremner, R. K. F. Keeys; *J. Chem. Soc.*; **1947**, 1068
- ²¹ L. W. Burnette, I. B. Johns, R. F. Holdren, R. M. Hixon; *Ind. Eng. Chem.*; **1948**, 40, 502
- ²² R. S. Rao, R. T. Baker, M. A. Vannice; *Catal. Lett.*; **1999**, 60, 51
- ²³ H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, B.-T. Teng, Z.-Q. Bai, C.-H. Zhang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **2006**, 246, 18
- ²⁴ S. Sitthisa, D. E. Resasco; *Catal Lett*; **2011**, 141, 784
- ²⁵ S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco; *Journal of Catalysis*; **2011**, 284, 90
- ²⁶ S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. G. Mallinson, D. E. Resasco; *Journal of Catalysis*; **2011**, 280, 17

CAPITOLO 3

Argille anioniche tipo idrotalcite

3.1 Introduzione

Le argille sono materiali molto versatili e hanno trovato applicazioni in molti settori. Oltre che in ceramica (comprendendo in questa classe i materiali da costruzione), le argille sono usate nel rivestimento e nel riempimento della carta, come agenti antimuffa e come farmaci. Inoltre le argille vengono utilizzate come adsorbenti, scambiatori ionici, catalizzatori o supporti per catalizzatori ed agenti decoloranti.

Le argille possono essere classificate in due grandi famiglie: argille cationiche, molto diffuse in natura, e argille anioniche, più rare ma relativamente semplici da sintetizzare. Le argille cationiche sono costituite da strati di allumino-silicati carichi negativamente tra i quali sono intercalati cationi mono o bivalenti come Na^+ e Ca^{2+} che bilanciano l'eccesso di carica negativa degli strati. Al contrario invece le argille di tipo anionico sono costituite da strati di idrossidi metallici carichi positivamente e anioni scambiabili intercalati tra i vari strati.

Le argille cationiche vengono generalmente preparate partendo dai minerali naturali mentre quelle anioniche usate industrialmente vengono sintetizzate.

3.2 Argille anioniche

3.2.1 Nomenclatura

La nomenclatura delle argille anioniche è funzione della composizione e della forma politipo del minerale (Tabella 3-1). Oltre a questi sono molto utilizzati anche i termini generali “*composti tipo idrotalcite (HT)*” e “*idrossidi doppio strato (layered double hydroxides: LDH'S)*”. Il primo nome probabilmente deriva dall'approfondita caratterizzazione che è stata fatta sul minerale idrotalcite, un idrossicarbonato di

magnesio e alluminio. Il secondo invece deriva da alcuni lavori effettuati nel 1942 da Feithnecht che chiamò questi composti strutture a doppio foglio ipotizzandone una struttura a strati alternati dei due idrossidi metallici (Figura 3-1) ^{1,2}.

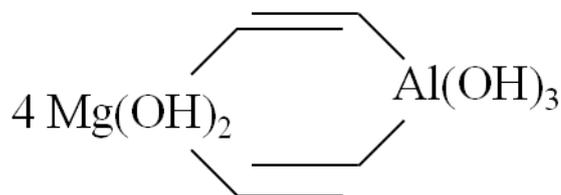


Figura 3-1 Struttura a strati alternati ipotizzata nel 1942.

Questa ipotesi di struttura è stata poi abbandonata anni dopo sulla base delle analisi XRD su cristallo singolo che hanno dimostrato come tutti i cationi siano localizzati sullo stesso strato con gli anioni e le molecole d'acqua intercalate tra i vari strati ^{3,4}.

Tuttavia è importante sottolineare che i termini “composti idrotalcitici” e “argille anioniche” non vengono accettati universalmente in quanto non soddisfano a pieno tutte le caratteristiche delle argille come la dimensione molto ridotta delle particelle ^{5,6}.

Minerale	Formula chimica	Parametri cella unitaria		Simmetria
		a (nm)	b (nm)	
Idrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3054	2,281	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H
Piroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3109	2,341	3R
Siogrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3113	1,561	2H
Stictite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	2,34	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3025	2,259	3R
Revesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3081	2,305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3046	2,292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0,312	3,75	3R

Tabella 3-1 Composizione, parametri cristallografici e simmetria di alcune argille anioniche naturali ⁷.

3.2.2 Struttura

Per comprendere la struttura dei composti tipo idrotalcite è necessario partire dalla descrizione dettagliata di quella della brucite, $Mg(OH)_2$, nella quale i cationi Mg^{2+} presentano una coordinazione ottaedrica essendo legati a 6 gruppi OH^- ; questi ottaedri condividono tra loro tre spigoli andando a formare dei fogli infiniti. Questi fogli sono poi impilati gli uni sugli altri e tenuti insieme da ponti a idrogeno (Figura 3-2).

Sostituendo nella struttura della brucite alcuni ioni Mg^{2+} con cationi a carica più alta ma con raggio simile, come Fe^{3+} per la piroaurite e Al^{3+} per l'idrotalcite, si genera nel foglio idrossilico un eccesso di carica positiva che viene compensato dall'inserimento di anioni interstiziali che si inseriscono tra i vari strati (Figura 3-3). Inoltre negli spazi liberi presenti tra i vari strati si posiziona anche l'acqua di cristallizzazione.

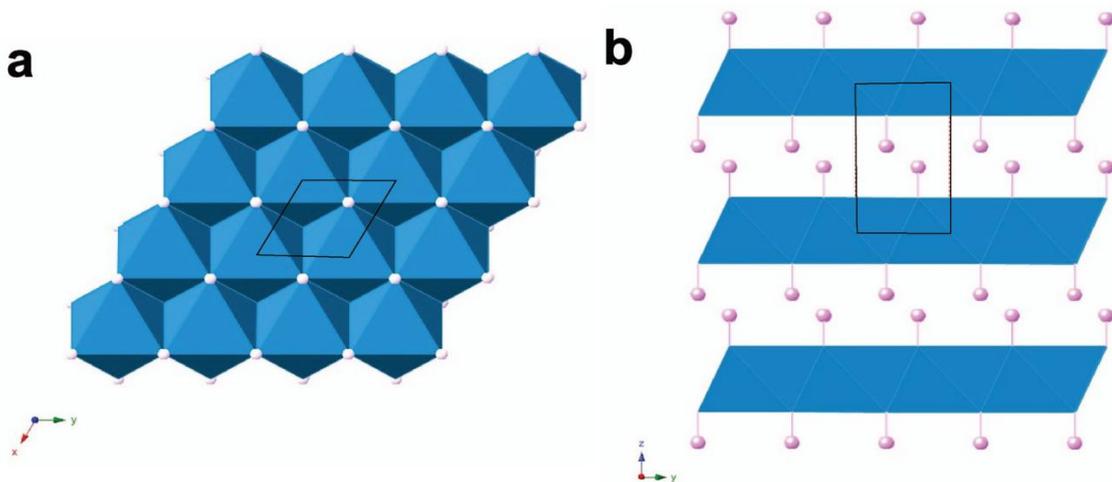


Figura 3-2 Struttura della brucite $Mg(OH)_2$: proiezione lungo l'asse z (a); proiezione lungo l'asse x (b). Sono riconoscibili le strutture ottaedriche e gli atomi di H (piccole sfere) che portano alla formazione dei ponti idrogeno ⁸.

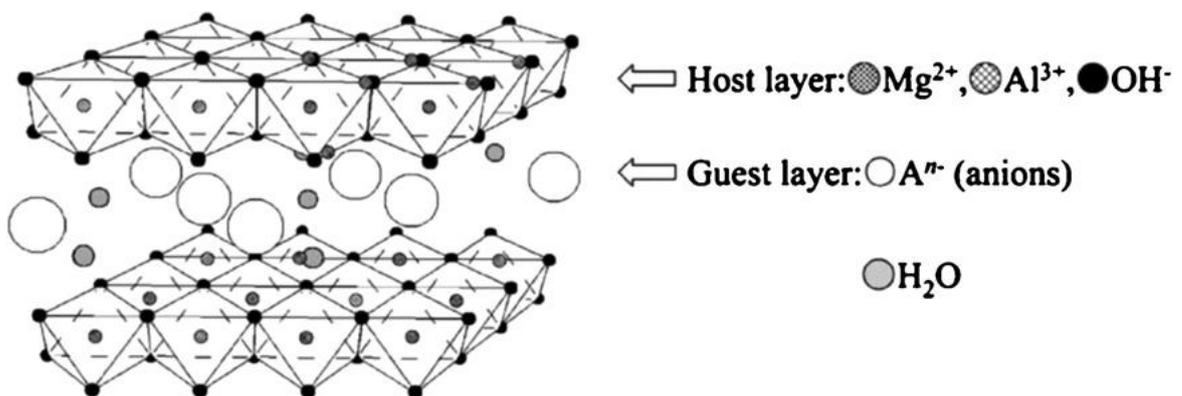


Figura 3-3 Rappresentazione schematica di una struttura tipo idrotalcite ⁹.

I fogli contenenti i cationi presentano una costruzione analoga a quella della brucite. I cationi si distribuiscono casualmente nelle cavità ottaedriche determinate dalla configurazione impaccata degli OH⁻. Gli anioni e l'acqua invece sono localizzati casualmente nell'interstrato e sono inoltre in grado di muoversi rompendo i loro legami e formandone di nuovi. Gli atomi di ossigeno delle molecole d'acqua e dei gruppi CO₃²⁻ sono distribuiti attorno ad assi di simmetria passanti attraverso i gruppi ossidrilici di strati brucitici adiacenti (Figura 3-3). Tre atomi di ossigeno, da tre siti adiacenti, formano un gruppo carbonato con l'atomo di carbonio posto nella posizione centrale. Nel caso dell'acqua invece la molecola può formare legami a idrogeno con atomi di ossigeno o con gruppi OH⁻ degli strati brucitici adiacenti.

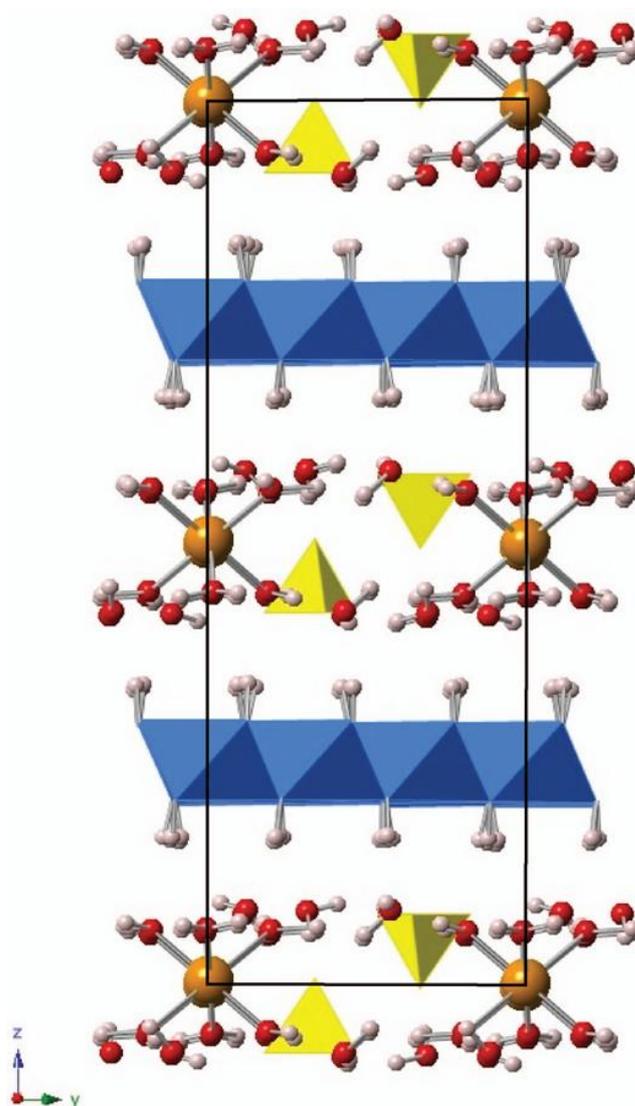


Figura 3-4 Struttura dell'idrotalcite wermalandite: strati di ottaedri blu costituiti da Mg e Al; intercalati tra gli strati sono presenti gruppi (SO₄)²⁻, tetraedri gialli; ioni Ca²⁺ coordinati a molecole d'acqua **8**.

I fogli brucitici possono essere impilati gli uni sugli altri con due differenti simmetrie: romboedrica (3R) o esagonale (2H). Indicando con ABC i tre assi che incrociano i gruppi OH nel foglio di tipo brucite l'impilamento dei diversi strati può avere una sequenza BC-CA-AB-BC, identificando così una cella unitaria romboedrica nella quale sono contenuti tre fogli; oppure BC-CB-BC che identifica invece una cella unitaria a simmetria esagonale con soli due fogli compresi (Figura 3-5).

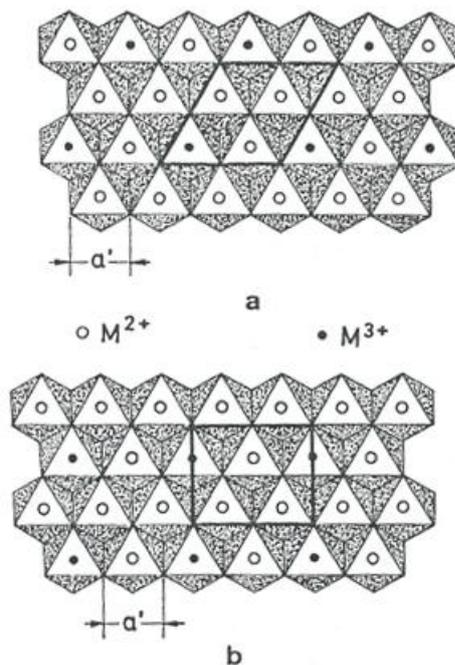


Figura 3-5 Disposizione dei cationi nel foglio tipo brucite: a) cella esagonale; b) cella ortotombica¹⁰.

Il politipo ortorombico è molto diffuso in natura mentre quello esagonale può essere considerato la forma stabile ad alta temperatura di quella romboedrica. Infatti la simmetria esagonale è stata scoperta all'interno dei cristalliti di alcuni minerali mentre il tipo romboedrico era mantenuto nella parte esterna; la trasformazione avviene durante il raffreddamento del minerale ma, a causa della barriera energetica, la forma esagonale non può formarsi a bassa temperatura¹¹.

È infine presente una terza sequenza dei piani che porta ad una terza simmetria denominata 1H attribuita ad una varietà di idrotalciti molto idrate, per esempio quelle aventi anioni solfato; anche questa struttura è presente in minerali naturali.

3.2.3 Proprietà

Le argille anioniche hanno trovato numerose applicazioni pratiche ¹²:

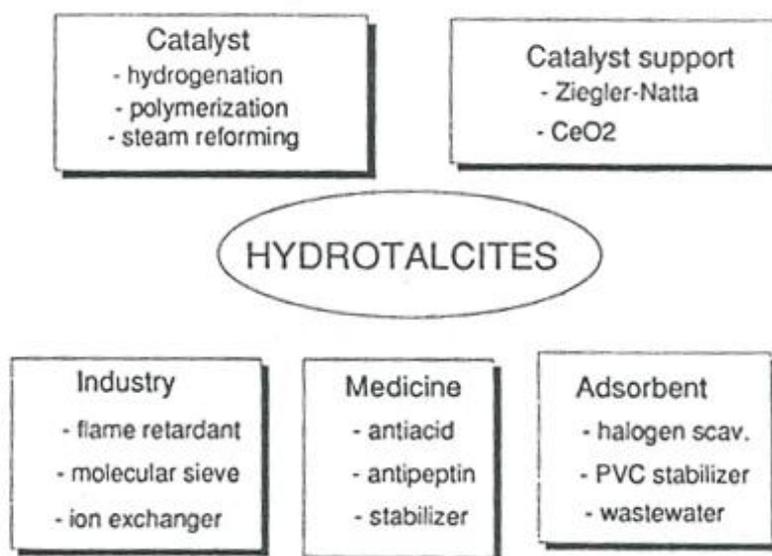


Figura 3-6 Principali applicazioni delle argille anioniche.

Le idrotalciti sono utilizzate come tali o, principalmente, dopo calcinazione. Le proprietà più interessanti degli ossidi misti ottenuti per calcinazione sono le seguenti:

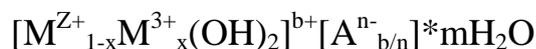
1. Alta area superficiale;
2. Proprietà basiche;
3. Formazione di miscele omogenee di ossidi misti con cristalli di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici e che per riduzione portano alla formazione di cristalliti metallici di piccole dimensioni e termicamente stabili;
4. Effetto “memoria”, che permette la ricostruzione della struttura idrotalcitica originale quando l’ossido è posto in una soluzione acquosa contenente vari anioni.

Le prime tre proprietà vengono sfruttate per applicazioni in catalisi eterogenea come in reazioni di idrogenazione, reforming oppure come supporto per specie attive. Le proprietà 1,2 e 4 sono invece utilizzate nel campo del disinquinamento come il recupero di cloro da correnti organiche e assorbimento di NO_x da gas di scarico.

Quindi le idrotalciti sono precursori di ottimi catalizzatori basici le cui proprietà e applicazioni verranno discusse in seguito.

3.2.4 Composizione chimica

La formula generale che descrive la composizione chimica delle argille anioniche è la seguente:



dove M = metallo, A = anione interstrato e b = x o 2x-1 rispettivamente per z = 2 o 1.

La struttura delle argille anioniche dipende da numerose variabili come la natura e il rapporto dei cationi, la natura dei controione, la quantità di acqua interstrato, la dimensione e la morfologia dei cristalli.

➤ Natura dei metalli

Tutti i cationi divalenti e trivalenti aventi un raggio ionico simile a quello del Mg^{2+} possono occupare i siti ottaedrici negli strati di tipo brucite e formare quindi argille anioniche. In Tabella 3-2 sono riportati i raggi ionici di alcuni ioni bivalenti e trivalenti. Cationi troppo piccoli come Be^{2+} non riescono a dare la coordinazione ottaedrica mentre altri troppo grandi come Ca^{2+} deformano la struttura causando un'apertura del dominio interlamellare e, quindi, una coordinazione 6+1; tuttavia nonostante questa problematica idrotalciti con una piccola frazione di Ca^{2+} sono state sintetizzate. Tutti i metalli bivalenti da Mg^{2+} a Mn^{2+} sono in grado di formare strutture tipo idrotalcite; il Cu^{2+} la forma solamente se è presente un altro catione bivalente in quantità maggiori perché gli ottaedri di Cu sono fortemente distorti per effetto Jahn-Teller e di conseguenza solo con un rapporto tra rame e secondo metallo bivalente minore o uguale a 1 i cationi Cu^{2+} si trovano separati nello strato brucitico assumendo una coordinazione ottaedrica non distorta. Infine anche tutti i cationi trivalenti aventi un raggio ionico compreso tra 0,5 e 0,8 Å possono formare strutture tipo idrotalcite eccetto V^{3+} e Ti^{3+} che non sono stabili all'aria.

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0,50	0,62	0,62	0,63	0,74	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Tabella 3-2 Raggi ionici (Å) di alcuni cationi divalenti e trivalenti.

➤ Valore di x ($= M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$)

Nonostante diverse rivendicazioni sulla possibilità di ottenere strutture tipo idrotalcite per valori di x compresi nell'intervallo $0,1 \div 0,5$, molte indicazioni mostrano la possibilità di ottenere una struttura tipo idrotalcite solo per x compreso tra $0,2$ e $0,33$. Per valori di x al di fuori di questo intervallo è possibile la formazione della struttura idrotalcitica associata agli idrossidi puri o ad altre strutture. Per esempio nel caso di Mg/Al, la precipitazione in eccesso di ioni Al^{3+} porta alla formazione dell'idrotalcite e della fase $Al(OH)_3$ amorfa non rilevabile all'XRD. Nel foglio tipo brucite i cationi Al^{3+} tendono a stare isolati a causa delle repulsioni elettrostatiche. In accordo con quanto descritto da Brindley e Kikkawa¹³, per valori di x più bassi di $0,33$ gli ottaedri di Al si trovano isolati mentre aumentando il valore di x aumenta il numero di ottaedri di Al vicini con conseguente formazione della specie $Al(OH)_3$. Al contrario bassi valori di x indicano un'alta densità di ottaedri Mg^{2+} negli strati tipo brucite che agiscono poi da nuclei per la formazione di $Mg(OH)_2$, impedendo la compenetrazione nella struttura del catione Al^{3+} .

➤ Natura dell'anione

Non vi sono praticamente limitazioni sul tipo di anione che è possibile introdurre nella struttura per compensare le cariche positive degli strati tipo brucite; l'unico problema può essere legato alla difficoltà di avere materiali puri o ben cristallizzati. Ad esempio quando si preparano idrotalciti contenenti anioni differenti dal carbonato è molto difficile evitare la contaminazione da CO_2 .

Sono noti composti tipo idrotalcite contenenti i seguenti anioni:

- Anioni inorganici: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SiO(OH)_3]^-$;
- eteropoliacidi: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ e altri;
- acidi organici: adipico, ossalico, succinico, malonico ed altri.

Il numero, le dimensioni, l'orientazione e la forza dei legami tra gli anioni e i gruppi ossidrilici dello strato brucite determinano lo spessore dell'interstrato. Valori tipici di questo spessore per vari anioni inorganici sono riportati in Tabella 3-3¹⁴.

Anione	Spessore interstrato (Å)
OH ⁻	7,55
(CO ₃) ²⁻	7,65
F ⁻	7,66
Cl ⁻	7,86
Br ⁻	7,95
I ⁻	8,16
(NO ₃) ⁻	8,79
(SO ₄) ²⁻	8,58
(ClO ₄) ⁻	9,20

Tabella 3-3 Valori tipici dello spessore interstrato per alcuni composti tipo idrotalcite ¹⁴.

Lo spessore dell'interstrato varia linearmente con le dimensioni dell'anione anche se, non è possibile spiegare il valore dello spessore tenendo in considerazione solo le dimensioni dell'anione in quanto influisce la forza delle interazioni elettrostatiche che si generano tra lo strato brucitico e l'anione. Per esempio lo spessore osservato in presenza di (SO₄)²⁻ è inferiore a quello osservato con (ClO₄)⁻ nonostante le dimensioni siano molto simili; questo fatto è dovuto alla formazione di legami più forti con l'anione solfato che in quanto divalente può coordinarsi contemporaneamente a due strati tipo brucite. Al contrario invece l'anione (ClO₄)⁻, per compensare la carica, punta verso uno strato brucitico con tre atomi di ossigeno del tetraedro e con solo uno verso lo strato sottostante generando delle interazioni più deboli ^{15, 16, 17}. Le piccole dimensioni dell'interstrato nel caso dell'anione (CO₃)²⁻, paragonabili a quelle osservate in presenza degli alogeni sono dovute ai forti legami idrogeno che si formano ¹⁸. Il basso valore di spessore osservato con l'anione OH⁻ è legato alla somiglianza del suo diametro ionico con quello dell'acqua e ai forti legami a idrogeno che si generano portando ad un migliore impaccamento ¹⁵.

➤ Valore di m

Le molecole di acqua sono localizzate nell'interstrato nei siti non occupati dagli anioni. Generalmente la quantità di acqua viene determinata tramite misure termogravimetriche. Per i composti tipo idrotalcite aventi come controanione (CO₃)²⁻ l'accurata determinazione di m risulta difficile a causa perdita di un terzo

dell'acqua interstrato durante il riscaldamento fino a 100°C¹⁶, perdita che secondo Miyata è dovuta solo all'eliminazione dell'acqua fisisorbita¹⁹. La quantità di acqua presente diminuisce all'aumentare delle dimensioni e della quantità di controanione presente, ma può anche accumularsi nella regione intralamellare su 2 o 3 strati¹⁵.

3.3 Sintesi

Per ottenere la sintesi di argille anioniche tipo idrotalcite è possibile utilizzare differenti metodi, i principali sono:

- Precipitazione: metodo di aumento del pH, coprecipitazione a sovra saturazione bassa o spinta;
- sintesi idrotermale;
- metodi di scambio.

Per ottenere una idrotalcite bisogna innanzitutto avere un rapporto stechiometrico tra i cationi ben preciso, tale da avere un valore di x compreso tra 0,2 e 0,33 che permetta la formazione della struttura stessa.

3.3.1 Sintesi mediante precipitazione

Per avere la precipitazione contemporanea dei due cationi occorre essere in condizioni di sovra saturazione per entrambe; tale condizione può essere ottenuta mediante un trattamento fisico di concentrazione, o chimico mediante un aumento del pH. Solitamente la precipitazione si realizza aumentando il pH oltre quello di precipitazione di quello più solubile. In Tabella 3-4 sono riportati i pH di precipitazione dei più comuni metalli che possono formare idrotalciti; generalmente tra pH 8 e 10 si ha la precipitazione di tutti gli idrossidi.

Catione	pH di precipitazione dell'idrossido	pH di ridissoluzione
Al ³⁺	8	9-12
Mg ²⁺	9,5	12,5
Zn ²⁺	8	14
Ni ²⁺	8,5	
Cu ²⁺	6,5	
Co ²⁺	9	
Mn ²⁺	10	

Tabella 3-4 pH di precipitazione di alcuni idrossidi di M(II) e M(III).

Per il processo di precipitazione è possibile utilizzare differenti metodi:

- Titolazione con NaOH e/o Na₂CO₃: in molti casi con questa tecnica si osserva la precipitazione sequenziale dei cationi ottenendo un precipitato disomogeneo²⁰.
- Coprecipitazione a bassa sovrasaturazione: è il metodo generalmente più utilizzato e porta alla formazione di un precipitato molto cristallino²¹.
- Coprecipitazione ad alta sovra saturazione: si ottiene un precipitato poco cristallino in quanto la velocità di nucleazione è superiore di quella di crescita dei cristalliti²².

3.3.2 Sintesi mediante trattamenti idrotermali

È possibile effettuare i trattamenti idrotermali sugli idrossidi misti precipitati oppure su miscele meccaniche di ossidi in acqua allo scopo di:

- Sintetizzare composti tipo idrotalcite;
- accrescere le dimensioni dei cristalliti, necessario per alcune tipologie di caratterizzazioni;
- trasformare precipitati amorfi in cristallini.

Nello specifico esistono due possibili condizioni nelle quali effettuare questa tipologia di trattamento:

- Alta temperatura e sotto pressione in autoclave; metodo per ottenere la formazione di composti tipo idrotalcite partendo dagli ossidi dei metalli²³;

- temperatura inferiore ai 100°C. in queste condizioni in realtà è più consono parlare di invecchiamento del precipitato e aumentando la durata del trattamento aumentano progressivamente le dimensioni dei cristalliti ²⁴.

3.3.3 Sintesi mediante metodi di scambio

Questo metodo di sintesi nello specifico è rivolto alla sostituzione dell'anione nell'interstrato. Trattando per esempio un'idrotalcite avente come controanione $(\text{CO}_3)^{2-}$ con una soluzione acquosa debolmente acida contenente l'anione che si vuole inserire in struttura si ha, agendo in atmosfera controllata, lo scambio tra i due anioni ²⁵.

3.4 Ossidi misti derivati da precursori tipo idrotalcite

A seguito di processi di calcinazione o di attivazione con gas inerte di composti M(II)M(III)A aventi strutture tipo idrotalcite si ha la formazione di strutture a spinello $\text{M(II)M(III)}_2\text{O}_4$ e di M(II)O libero. Questo fenomeno è stato osservato a temperature di calcinazione comprese tra 600 e 800°C, ovvero temperature di almeno 200°C superiori a quella di decomposizione delle idrotalciti.

Nell'intervallo compreso tra la temperatura alla quale inizia la decomposizione, circa 350°C, e quella alla quale si ha la formazione della fase a spinello si formano una serie di fasi metastabili, sia di tipo cristallino che amorfo.

Le proprietà di queste fasi dipendono da:

- gli elementi costituenti la struttura tipo idrotalcite originale;
- differenze nel tempo di invecchiamento durante la preparazione dei precursori;
- temperatura, durata ed atmosfera nella quale avviene il trattamento termico;
- eventuale presenza di impurezze.

Le principali proprietà dell'ossido misto che si ottiene dopo il trattamento di calcinazione sono:

1. Proprietà basiche
2. Effetto memoria
3. Paracristallinità
4. Formazione di spinelli non stechiometrici

Viene riportato come esempio il sistema idrotalcitico $MgAlCO_3$, per il quale in Figura 3-7 vengono mostrate le variazioni di alcune proprietà come area superficiale, volume dei pori e perdita in peso in funzione della temperatura. Le principali trasformazioni avvengono tra i 300 e 400°C, intervallo di temperatura in cui si ha la comparsa della fase MgO; tra 400 e 500°C invece vengono registrate delle piccole variazioni della porosità e si ha una piccola perdita in peso mentre a temperature più alte non si hanno ulteriori modificazioni significative, segno del fatto che la fase spinello $MgAl_2O_4$ si forma a temperature superiori ai 900°C.

MgO ad alta area superficiale e la fase amorfa contenente gli ioni Al sono i principali prodotti della decomposizione dell'idrotalcite. Reichle riporta che a temperature superiori a 450°C il riscaldamento non causa alcun cambiamento della morfologia dei cristalli e la struttura rimane a strati: si ha la formazione dei micropori a seguito dell'eliminazione di acqua e CO_2 con un corrispondente aumento sia dell'area superficiale che del volume dei pori ^{26, 27, 28}.

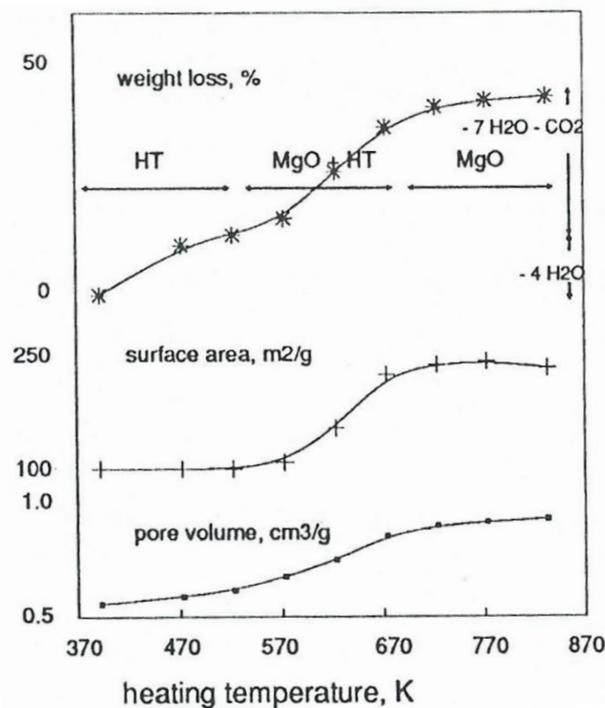


Figura 3-7 Cambiamenti di alcune proprietà delle idrotalciti in funzione della temperatura di calcinazione ²⁶.

Miyata ha studiato i prodotti di decomposizione termica di composti tipo idrotalcite contenenti $MgAlCO_3$ con rapporto Mg/Al = 2,5. Il precursore era stato invecchiato mediante trattamento idrotermale a 200°C e calcinato a varie temperature comprese tra 300 e 900°C. Dopo calcinazione a 300°C per due ore i diffrattogrammi mostrano la

contemporanea presenza sia della struttura idrotalcitica che quella dell'MgO, mentre dopo calcinazione tra i 400 e 900°C soltanto la fase MgO viene rivelata ¹⁹.

3.4.1 Natura delle proprietà basiche

Le proprietà basiche sono state studiate per gli ossidi misti derivanti dalla composizione termica di sistemi idrotalcitici contenenti MgAlCO₃. La basicità dell'ossido puro MgO è stata abbondantemente studiata arrivando ad attribuire i siti basici forti alle specie O²⁻ presenti negli angoli e spigoli della struttura, i siti mediamente forti alle specie O⁻ localizzate vicino ai gruppi ossidrilici e i siti di media forza ai gruppi OH ²⁹.

La presenza di ioni Al³⁺ gioca un ruolo fondamentale per la formazione di siti basici forti, in quanto, la sua carica trivalente provoca la formazione di vacanze cationiche nella struttura dell'MgO e la sua parziale coordinazione tetraedrica aumenta la possibilità di avere atomi di ossigeno come specie O²⁻.

La forza basica è stata valutata mediante varie tecniche come la titolazione con acido benzoico in solvente organico ³⁰, o la valutazione delle selettività nei vari prodotti in reazioni di condensazione ³¹.

Reichle riporta la presenza di siti di media basicità sugli ossidi misti derivati da idrotalciti studiando lo scambio isotopico H-D con molecole di vario tipo come olefine, acetone e toluene. Infatti lo scambio H-D con catalizzatori deuterati è molto diagnostico per valutare la forza dei siti basici dovuti a gruppi ossidrilici. Per esempio sia acetone che toluene sono in grado di scambiare tutti i loro idrogeni con il deuterio presente sul catalizzatore, indicando come questo sia sufficientemente basico da rimuovere un protone del gruppo metilico del toluene (pK_a 35); mentre il fatto che non vi sia scambio con i protoni del cicloesano (pK_a 45) indica che i siti hanno una forza basica con pK_a inferiore a 45.

3.4.2 Effetto memoria

Con il termine effetto memoria si intende la capacità degli ossidi misti, ottenuti per decomposizione termica di precursori tipo idrotalcite, di ricostruire l'originale struttura a strati mediante l'assorbimento di differenti anioni o più semplicemente mediante esposizione all'aria¹⁵.

Questa proprietà è strettamente dipendente dalla temperatura di calcinazione, in quanto scompare per temperature di trattamento superiori ai 450°C e dalla composizione³². Durante il riscaldamento fino a 200°C, come è già stato descritto in precedenza, il solido perde le molecole d'acqua interstiziali, mentre un ulteriore riscaldamento fino a temperature maggiori dei 450°C porta all'eliminazione simultanea dei gruppi ossidrilici e dei gruppi carbonato sotto forma di acqua e anidride carbonica portando quindi alla formazione dell'ossido misto^{26, 15, 33}. Questo ulteriore riscaldamento non provoca però alcuna variazione della morfologia, non si ha esfoliazione della struttura a strati e la ricostruzione è appunto permessa dalla conservazione di tale struttura.

3.4.3 Paracristallinità

Lo stato paracristallino è uno stato intermedio tra quello cristallino e quello amorfo ed è dovuto all'introduzione nel reticolo di ioni o molecole esterne che inibiscono la cristallizzazione (Figura 3-8)³⁴.

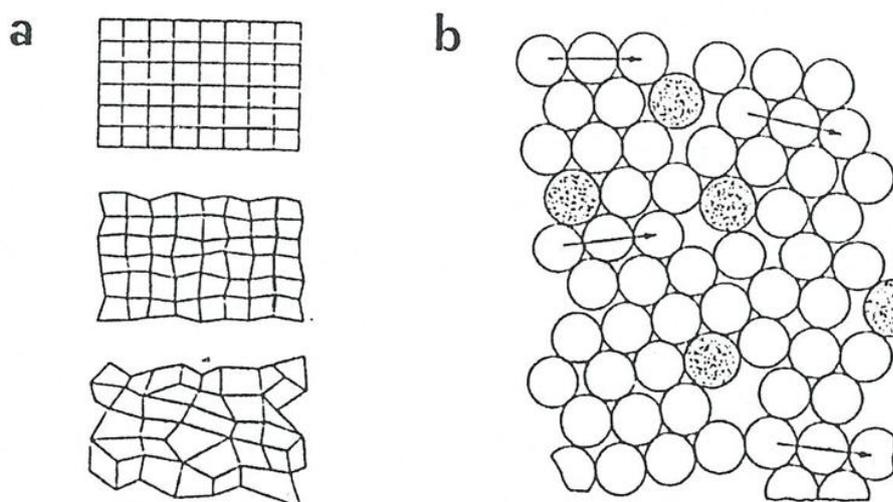


Figura 3-8 a) rappresentazione schematica di un reticolo cristallino, paracristallino e amorfo; b) difetti strutturali causati dall'introduzione di cationi trivalenti³⁴.

Questa proprietà per esempio viene sfruttata per la preparazione di catalizzatori per il reforming catalitico basati sulla formazione di cristalliti di Ni termicamente stabili. Secondo Puxley et al.^{34,35} dopo la decomposizione si forma una fase metastabile che contiene sia Ni che Al con un impaccamento compatto; dopo riduzione i gruppi alluminato restano intrappolati con i cristalliti di Ni creando i centri reattivi.

3.4.4 Formazione di fasi spinello non stechiometriche

Il termine non stechiometrico è dovuto alla presenza di un eccesso di catione bivalente rispetto alla classica struttura $M(II)_2M(III)_3O_4$. In condizioni di temperatura di calcinazione non elevata l'eccesso di catione bivalente resta intrappolato nella fase spinello che si forma a seguito dell'eliminazione degli ossidrili e dei carbonati. Ad alta temperatura di calcinazione si può invece avere la segregazione della fase dell'anione bivalente con conseguente formazione della fase spinello stechiometrica e di fase $M(II)O$ ³⁶.

3.5 Applicazioni catalitiche

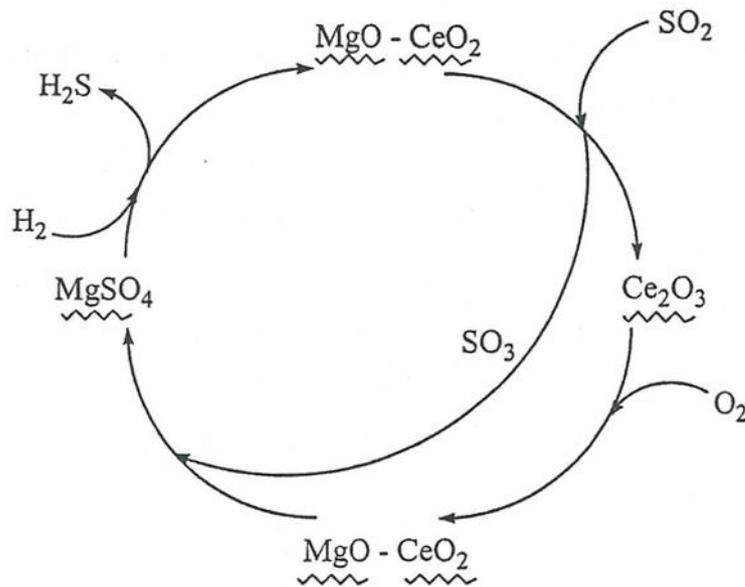
I composti con struttura tipo idrotalcite sono promettenti precursori di catalizzatori multicomponente per diverse reazioni importanti a livello industriale; infatti negli ultimi anni si è avuta una crescita esponenziale delle loro applicazioni catalitiche. Essi sono complementari ai sistemi catalitici derivanti dalle argille cationiche, il cui utilizzo ormai è largamente diffuso. Di seguito sono riportati alcuni dei processi più recenti condotti mediante l'utilizzo di catalizzatori tipo idrotalcite calcinati, la maggior parte dei quali riguardano la chimica fine, l'intermedistica, la decontaminazione di correnti gassose e la conversione del gas naturale.

3.5.1 Decontaminazione di correnti gassose

Composti tipo idrotalcite calcinati sono utilizzati come catalizzatori per reazioni di notevole importanza dal punto di vista ambientale, come la rimozione di SO_x e di NO_x , la decomposizione di N_2O e la combustione di vapori organici.

➤ Abbattimento di SO_x

Diversi ricercatori hanno studiato come ridurre le emissioni di SO_x dalle unità cracking catalitico (FCCU) in quanto queste rappresentano la sorgente di SO_x più rilevante dell'industria petrolchimica e per la quale sono state stabilite severe restrizioni nelle diverse nazioni^{37, 38}. Il catalizzatore deve essere in grado di ossidare SO_2 a SO_3 (CeO_2 o Cu , Fe , Cr , V o Ti possono essere utilizzati come co-catalizzatori) e fissarla come solfato nel rigeneratore; nell'ambiente riducente della zona di cracking il solfato deve poi essere ridotto ad H_2S che viene recuperato con altre tecniche (Schema 3-1).



Schema 3-1 Accoppiamento delle reazioni coinvolte nell'abbattimento di SO_x .

Composti con caratteristiche basiche intermedie come l'ossido misto derivante dall'idrotalcite Mg/Al rappresentano il migliore compromesso tra adsorbimento di SO_x e rigenerabilità^{37, 38}. Catalizzatori ricchi di Al^{3+} presentano un limitato assorbimento di SO_x mentre quelli ricchi di Mg^{2+} mostrano una scarsa rigenerabilità^{38, 39}. Particolarmente studiato è l'ossido misto contenente $Cu/Mg/Al$ ottenuto tramite trattamento termico dell'idrotalcite e impregnato con il 5% di CeO_2 in quanto mostra le migliori capacità di adsorbimento e rigenerabilità.

Le idrotalciti $Cu/Mg/Al$ calcinate a $750^\circ C$ per 3 ore e attivati in idrogeno a $550^\circ C$ portano in presenza di un eccesso di $O_2 < 0,6\%$ alla contemporanea riduzione di SO_x e NO_x ⁴⁰. Il centro attivo è stato identificato nelle specie Cu^0 o Cu^+ ed è stato inoltre osservato che l'attività catalitica è indipendente dalla presenza di coke o dalla formazione di solfuri di rame.

➤ Riduzione di NO

Sistemi Cu/Mg/Al derivanti dalla decomposizione termica di idrotalciti sono stati utilizzati anche per la riduzione selettiva di NO con NH₃ (impianti SCR)⁴¹. Questi catalizzatori sono più attivi di quelli ottenuti mediante impregnazione di idrotalciti Mg/Al in quanto si ottiene una migliore dispersione del Cu e sono inoltre meno costosi dell'alternativa costituita dai sistemi Cu-zeolite⁴². La reazione avviene tra NO in fase gas e NH₃ fortemente adsorbita sulla fase contenente Cu e/o i suoi cluster di CuO altamente dispersi⁴³. Il precursore Cu/Mg/Al, contenente il 9% in peso di CuO, calcinato e attivato in idrogeno a 500°C per 30 minuti è in grado di catalizzare sia la decomposizione di NO che la sua riduzione con propano⁴⁴. Nella decomposizione di NO l'elevata conversione iniziale (95%) decresce rapidamente con il tempo di contatto e con la temperatura del letto catalitico in quanto la reazione è esotermica e quindi a temperature più alte la resa diminuisce per limitazioni termodinamiche. Al contrario nella riduzione con propano la conversione totale di NO viene ottenuta a temperature > 600°C, indicando che non sono presenti limitazioni termodinamiche.

➤ Decomposizione di N₂O

Composti tipo idrotalcite sono stati studiati per la decomposizione di N₂O, un agente inquinante circa 270 volte più dannoso della CO₂ a parità di peso, che contribuisce alla distruzione dello strato di ozono in atmosfera. Il suo aumento è legato alla coltivazione dei terreni, alla combustione di biomasse e carburanti e ad alcuni processi industriali come la produzione di acido adipico. Le uniche emissioni che possono essere ridotte sono quelle dovute alla combustione e ai processi chimici. Tra i catalizzatori studiati da Kannan et al.^{45,46} e da Centi et al.⁴⁷ il sistema più attivo è quello costituito da un ossido misto derivante dalla decomposizione di un'idrotalcite Mg/Al contenente inoltre un piccolo quantitativo di Rh, sistema che porta al 90% di conversione di N₂O.

Perez-Ramirez et al. hanno inoltre proposto un sistema a doppio letto catalitico per la riduzione simultanea di NOx e N₂O dai gas di scarico in condizioni di combustione magra del motore a scoppio. NOx viene rimosso nel primo stadio mediante SCR con propano con un catalizzatore a base di Pt supportato su carbone attivo. Nel secondo stadio invece si ha la decomposizione di N₂O in azoto e ossigeno utilizzando sistemi a base di ossidi misti Co/Rh/Al e Co/Pd/La/Al ottenuti per decomposizione termica di idrotalciti⁴⁸.

3.5.2 Conversione del gas naturale

L'utilizzo del gas naturale rappresenta uno dei più importanti obiettivi della ricerca sia industriale che accademica. L'attivazione del CH₄, componente principale del gas naturale è il fattore chiave per promuoverne l'utilizzo; attualmente questo viene effettuato attraverso la sua trasformazione in gas di sintesi o la sua ossidazione parziale a metanolo o coupling ossidativo per dare etano^{49, 50}.

Numerosi processi richiedono l'utilizzo di gas di sintesi, con differenti rapporti tra CO e H₂, come la produzione di ammoniaca, reazioni di idroformilazione, produzione di metanolo e acido acetico, processo Fisher-Tropsch.

Le tecnologie di produzione del gas di sintesi come steam reforming, reforming autotermico, reforming combinato e ossidazione parziale non catalitica sono ben note e presentano elevate efficienze termiche, richiedono però ingenti capitali di investimento e elevate quantità di energia; proprio per questo motivo sono continuo oggetto di studio e miglioramento. Il processo catalitico opera a temperature più basse dell'ossidazione parziale non catalitica ed i catalizzatori contenenti Ni preparati utilizzando precursori tipo idrotalcite sono stati ampiamente utilizzati. La maggiore attività ed un più duraturo tempo di vita rispetto ai normali catalizzatori di Ni supportato deriva dal fatto che le particelle del metallo sono circondate da cristalliti di fase spinello, e ciò riduce la possibilità di sintering e di formazione di coke aumentando la vita del catalizzatore^{51, 52, 53, 54, 55}.

L'interesse verso la reazione di ossidazione parziale catalitica è aumentato dopo le alte rese di CO e H₂ che sono state ottenute ad alti valori di GHSV (10^5 - 10^6 h⁻¹), in assenza di vapore nella corrente di alimentazione⁵⁶. Rispetto alle tecnologie attuali questo permetterebbe l'utilizzo di reattori più piccoli, ulteriormente riducibili lavorando sotto pressione, e condizioni di reazione più vantaggiose. Anche in questo caso i catalizzatori a base di Ni/Mg/Al ottenuti dalla decomposizione termica di idrotalciti sono ampiamente utilizzati per le loro proprietà specifiche. In queste condizioni maggiore è il contenuto di Ni meno drastiche sono le condizioni di attivazione anche se risulta essere più rapida la disattivazione⁵⁷. Utilizzando un catalizzatore con basso contenuto di Ni si osserva il massimo dell'attività in condizioni di alta temperatura, prossime all'equilibrio termodinamico. Ad alti valori di GSHV le migliori prestazioni catalitiche sono date da catalizzatori derivanti da idrotalciti contenenti piccole quantità di metalli nobili^{58, 59, 60}.

I composti tipo idrotalcite sono anche precursori di catalizzatori per la conversione di gas di sintesi in intermedi o molecole piattaforma importanti per l'industria chimica come metanolo, alcoli superiori e carburanti ⁶¹.

La sintesi di metanolo può avvenire in condizioni di alta temperatura e pressione (623 K, 35 MPa) oppure in condizioni di bassa temperatura e pressione (523 K, 5 MPa). Per il primo processo vengono utilizzati ossidi misti contenenti Zn-Cr e introducendo piccole quantità di metalli alcalini come potassio viene variata la selettività verso alcoli superiori ⁶², dando luogo a miscele utilizzate come additivi per variare il numero di ottano dei carburanti. Per il processo operante in condizioni blande invece vengono utilizzati catalizzatori a base di Cu-M(II)-M(III) selettivi verso alcoli a basso peso molecolare e catena lineare.

Infine l'ultimo esempio di utilizzo del gas di sintesi ottenuto dal gas naturale riguarda il processo Fisher-Tropsch, mediante il quale con catalizzatori derivanti da idrotalciti è possibile ottenere la produzione di idrocarburi taglio benzina. Fornasari et al. hanno studiato numerosi sistemi con diversi componenti ⁶³, il catalizzatore più attivo è risultato essere quello costituito da quantità equimolari di Co e Cu grazie all'effetto sinergico creato dai due elementi.

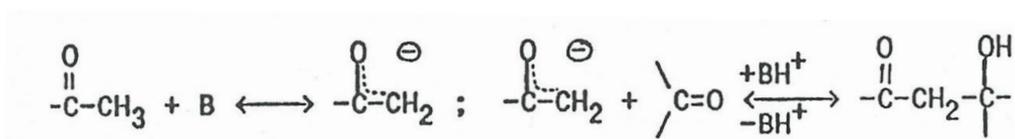
3.5.3 Applicazione in chimica fine e degli intermedi

L'utilizzo di catalizzatori eterogenei aventi caratteristiche basiche permetterebbe la sostituzione dei catalizzatori omogenei, o specie basiche come ammoniaca, ammine, soluzioni alcaline, utilizzati attualmente nei processi industriali riducendo i problemi ambientali ed economici legati al recupero e smaltimento. È possibile modulare il numero dei siti e la loro forza basica variando la composizione del precursore tipo idrotalcite ^{64, 65, 66}. I principali parametri attraverso i quali si può modificare l'attività catalitica sono:

- natura del metalli bivalente;
- natura del metallo trivalente;
- rapporto M(II)/M(III);
- natura dell'anione;
- temperatura di calcinazione e di attivazione.

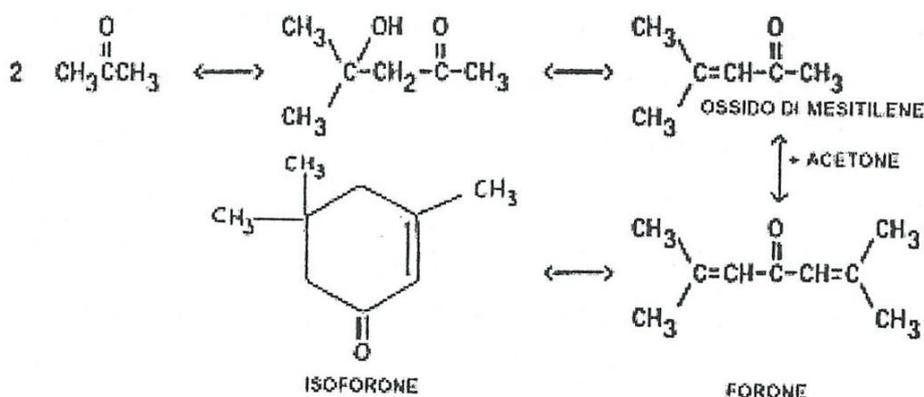
➤ Reazioni di condensazione

Le reazioni di condensazione sono quelle maggiormente studiate e più promettenti per l'utilizzo di catalizzatori eterogenei derivanti da idrotalciti. Il catalizzatore basico è in grado di strappare il protone in α al gruppo carbonilico generando il corrispondente enolato che attacca poi il gruppo carbonilico di un'altra molecola. Infine la base ridona il protone per formare il β -idrossichetone o la β -idrossialdeide.



Schema 3-2 Meccanismo di reazione generale di una reazione di condensazione catalizzata da una specie basica.

A livello industriale la più importante reazione di condensazione è quella dell'acetone per produrre **ossido di mesitilene (MO)** e **isoforone (IP)** (Schema 3-3). L'addotto che si ottiene dalla condensazione, nelle condizioni di reazione, disidrata rapidamente per dare il composto α - β insaturo. Questi prodotti sono largamente utilizzati come solventi, lubrificanti o come intermedi per la produzione di pesticidi; i sottoprodotti della sintesi sono invece mesitilene, isossilitoni e tetrametiltetralone.



Schema 3-3 Meccanismo della reazione di condensazione aldolica dell'acetone.

Reichle ha preparato catalizzatori basici derivanti dalla decomposizione di idrotalciti con lo scopo di sostituirli ai tradizionali catalizzatori solidi eterogenei come Li_3PO_4 o KOH ^{67, 68, 69, 70}. Questi catalizzatori preparati per poter essere migliori dei classici devono soddisfare le seguenti caratteristiche:

- maggiore stabilità e vita (la disattivazione deriva dalla formazione di pesanti sulla superficie);
- alta selettività verso i due prodotti di interesse, MO e IP;

- alto rapporto IP/MO per rispondere alle esigenze di mercato;
- migliore riproducibilità nella produzione dei catalizzatori.

Reichle ha investigato il comportamento degli ossidi misti provando diversi cationi, anioni e differenti rapporti tra i due cationi inseriti in struttura. Tutti i precursori sono stati calcinati per 18 ore a 450°C. Le prove catalitiche sono state effettuate alimentando acetone in un reattore a pulso; con questa strategia però vengono ricavate informazioni solo sull'attività iniziale del catalizzatore e non sulla sua disattivazione. In ogni modo il catalizzatore più attivo è risultato quello derivante dall'idrotalcite Mg-Al-CO₃, con un'alta selettività in IP (Tabella 3-5). Con catalizzatori contenenti altri cationi varia la distribuzione dei prodotti con un progressivo aumento della quantità di MO. Questo può essere spiegato considerando la bassa attività mostrata da questi sistemi che si traduce in una conversione più bassa e di conseguenza minori quantità di IP prodotte in quanto si tratta del prodotto consecutivo derivante dal MO. L'elevata quantità di mesitilene ottenuta invece con catalizzatori contenenti Ni deriva dalle proprietà deidrogenanti e dealchilanti di questo metallo.

Metalli nell'idrotalcite	Conversione acetone (%)	MO/IP, wt/wt
Mg, Al	40	0,06
Ni, Cr	20	20 [#]
Ni, Mg, Al	37	0,29
Mg, Al, Cr	30	1,30
Ni, Al	35	1,30 [#]
Zn, Cr	10	7,50
Co, Cr	14	Solo MO
Zn, Cr*	11	55,0
Co, Al	21	7,10

Tabella 3-5 Attività catalitica dei vari catalizzatori derivanti da idrotalciti nella condensazione aldolica dell'acetone. $M(II)/M(III) = 3$, temperatura di reazione = 300°C. Legenda: (#) alte quantità di mesitilene formate; (*) nella sintesi utilizzato solo Na₂CO₃ come base⁶⁷.

Considerando invece gli anioni (Tabella 3-6) il massimo di selettività in IP è stato trovato per i precursori contenenti CO_3^{2-} in quanto occorre un anione volatile per ottenere prodotti di decomposizione termica che durante la calcinazione portino alla formazione di ossidrili, i reali centri attivi del catalizzatore. Con anioni derivanti da acidi organici è infatti necessario un pretrattamento sotto flusso di aria per favorirne l'ossidazione.

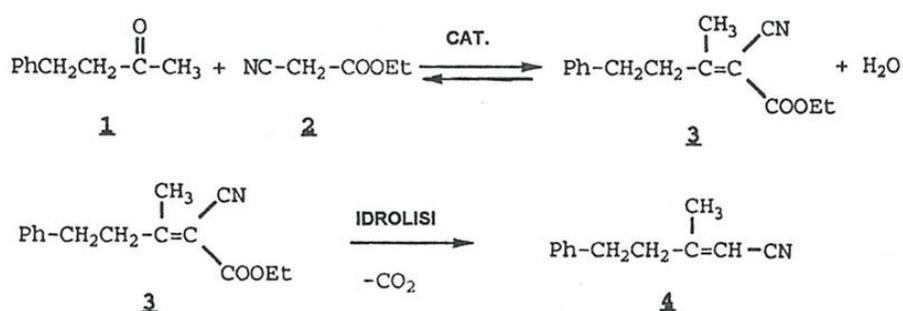
Anione nell'idrotalcite	Conversione acetone (%)	MO/IP, wt/wt
Carbonato	36	0,125
Ossalato	45	0,056
Valerato	44	-
Cloruro	10	-
Solfato	Molto bassa	-
Cromato	Molto bassa	-
1,12-dodecandicarbossilato	56	0,010
1,10-decandicarbossilato	45	0,028
adipato	29	0,160

Tabella 3-6 Effetto dell'anione nel precursore idrotalcitico MgAlA sull'attività catalitica nella reazione di condensazione dell'acetone⁶⁷.

La selettività è influenzata anche dal valore del rapporto Mg/Al; infatti partendo dal catalizzatore costituito dall'ossido puro MgO si ottiene come unico prodotto di reazione l'MO, a causa dell'elevata densità di anioni O^{2-} fortemente basici sulla superficie. Aggiungendo poi piccole quantità di Al ($\text{Mg/Al} > 5$) viene notata una drastica diminuzione della velocità di reazione a causa della formazione della fase AlO_y sulla superficie che provoca una diminuzione dei siti O^2 . Aumentando progressivamente il contenuto di Al ($1 < \text{Mg/Al} < 5$) viene riscontrato un aumento della conversione dovuto al recupero della densità dei siti basici in quanto l'alluminio entra nella struttura dell'MgO aumentandone inoltre il numero dei difetti strutturali. Sono stati inoltre studiati sistemi molto ricchi in Al ($\text{Mg/Al} < 1$) che mostrano un'elevata attività probabilmente a causa dell'ottimale combinazione tra siti acidi e basici che è noto siano entrambe in grado di catalizzare le reazioni di condensazione aldolica⁷¹.

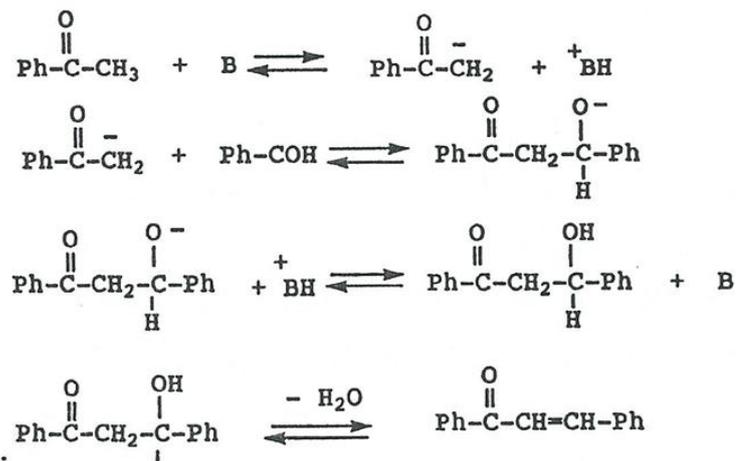
Altre reazioni di condensazione che possono essere eseguite utilizzando come catalizzatori prodotti derivanti dalla decomposizione termica di idrotalciti sono:

- **Condensazione di Knoevenagel:** reazione che permette di produrre alcheni da molecole contenenti gruppi carbonilici, attraverso la condensazione di molecole aventi gruppi metilenici attivati. Industrialmente è sfruttabile per ottenere citronitrile (5-fenil-3-metil-2-pentenitrile) prodotto di chimica fine di interesse nell'industria dei profumi e dei detergenti. Corma et al. hanno studiato l'utilizzo in questa reazione di ossidi misti derivanti da idrotalciti variando il catione bivalente ⁷². I risultati ottenuti mostrano che la reazione di condensazione è catalizzata in modo ottimale dal sistema catalitico derivato da un'idrotalcite costituita da Ca/Al.

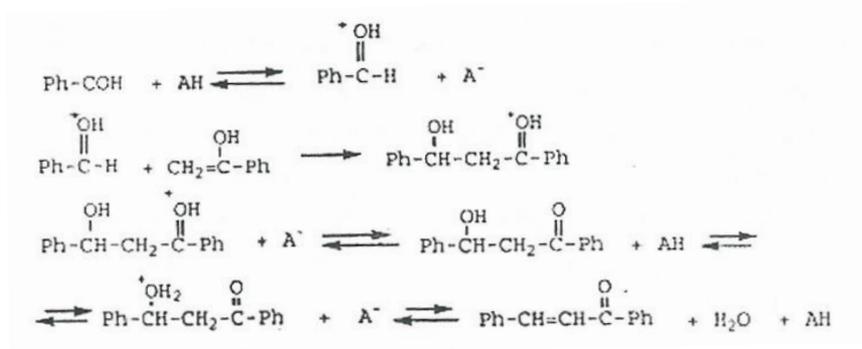


Schema 3-4 Meccanismo di reazione per la produzione di citronitrile.

- **Condensazione di Claisen-Schmidt:** reazione che avviene tra acetofenoni sostituiti e benzaldeide sostituita per dare chetoni α - β insaturi. L'interesse per la produzione di calconi e flavoni, intermedi per la produzione di flavonoidi, composti importanti per la produzione antiparassitari per le piante. La reazione può essere catalizzata sia da basi che da acidi. Il catalizzatore derivato dall'idrotalcite Mg/Al, in rapporto 3 a 1, è più attivo di quello acido in quanto quest'ultimo protona anche il gruppo carbonilico dell'acetofenone, riducendo la quantità di intermedio in grado di portare poi al prodotto desiderato ⁷³.

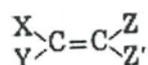


Schema 3-5 Condensazione di Claisen-Shmidt base-catalizzata.



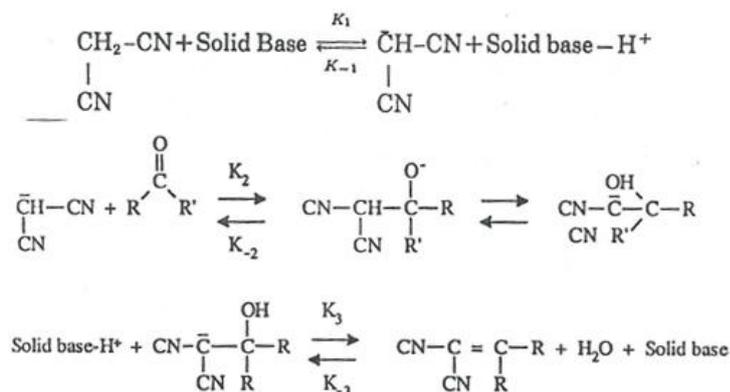
Schema 3-6 Condensazione di Claisen-Shmidt acido-catalizzata.

- **Condensazione di chetoni e malonitrile** per produrre monomeri che in condizioni di polimerizzazioni anionica danno origine a polimeri omogenei e lineari. Questi polimeri trovano applicazione in vari settori industriali: materie plastiche, fibre sintetiche, e polimeri utilizzati nella preparazione di cristalli liquidi, materiali ultratenaci e farmaci a dosaggio controllato. A questo scopo occorrono gruppi elettronattrattori che stabilizzino la carica negativa sia durante la sintesi del monomero sia nella fase di polimerizzazione.


 Figura 3-9 Struttura del monomero di tipo A, dove: X, Y = R, Ar e Z, Z' = CN, COOEt, CONH₂.

Questa reazione richiede siti basici di media forza; Corma et al. hanno studiato la possibilità di ottenere monomeri di tipo A utilizzando catalizzatori basici eterogenei derivanti da idrotalciti Mg/Al⁷⁴. Il meccanismo procede mediante l'estrazione di un protone dalla molecola di malonitrile da parte del catalizzatore basico; il carbanione che si origina da luogo a un'addizione nucleofila al gruppo carbonilico del chetone e la

reazione infine termina mediante il passaggio del protone dal catalizzatore al prodotto formatosi, il quale per disidratazione forma il doppio legame (Schema 3-7).



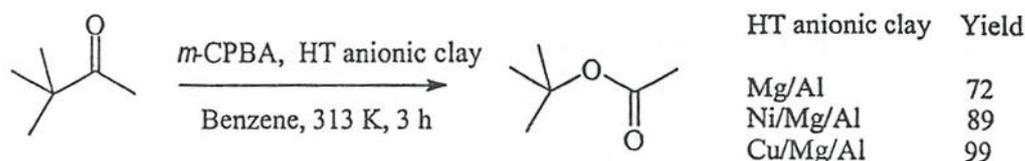
Schema 3-7 Meccanismo di reazione per la formazione del monomero di tipo A.

➤ Reazioni di transesterificazione

Nuove applicazioni industriali riguardano la produzione di monogliceridi, utilizzati come emulsionanti per alimenti, mediante reazione di transesterificazione tra glicerolo e trigliceridi, utilizzando MgO o ossidi misti Mg/Al ottenuti da idrotalciti. Ottimizzando il rapporto glicerolo/olio è possibile ottenere alte rese e selettività in monogliceridi, con un notevole risparmio sui trattamenti di separazione successivi rispetto alle usuali vie di sintesi ⁷⁵.

➤ Reazioni di ossidazione

Kaneda et al. hanno utilizzato argille anioniche tipo idrotalcite nella reazione di ossidazione di Bayer-Williger su vari chetoni utilizzando ossigeno molecolare e benzaldeide come sistema ossidante ^{76, 77}. Sistemi multicomponente derivanti da idrotalciti drigati con Fe, Ni o Cu portano ad elevate rese e questo fatto è dovuto alla cooperazione tra i siti basici e il metallo di transizione (Schema 3-8).

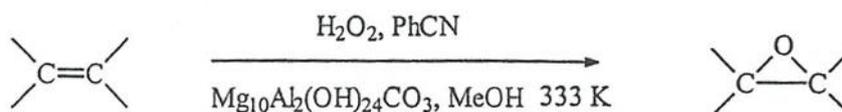


Schema 3-8 Ossidazione del t-butilmethylchetone.

Sono state inoltre pubblicate da Mayoral et al. ⁷⁸ e da Choudary et al. ⁷⁹ applicazioni di ossidi misti derivanti da idrotalciti in reazioni di ossidazione di composti organici per sintetizzare intermedi o prodotti di chimica fine.

➤ Reazioni di epossidazione

Ueno et al.⁸⁰ riportano la possibilità di utilizzare argille anioniche contenenti Mg/Al come catalizzatori basici nell'eossidazione di olefine a bassa temperatura utilizzando H₂O₂ in presenza di benzonitrile e metanolo come solvente.

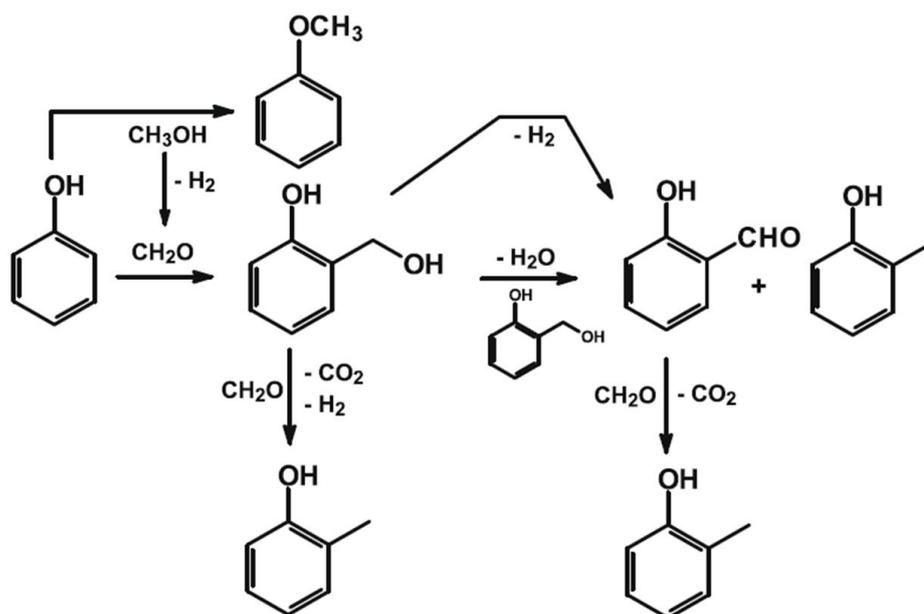


Schema 3-9 Reazione di epossidazione.

➤ Reazioni di alchilazione

Un'altra ampia classe di reazioni in cui sono presenti gli ossidi misti, derivanti da decomposizione termica di precursori tipo idrotalcite, come catalizzatori sono i processi di alchilazione del fenolo e dei suoi derivati con metanolo per produrre additivi per benzine e soprattutto intermedi chimici. I prodotti di alchilazione infatti sono intermedi per la sintesi di resine, novolacche, antisettici, antiossidanti, vitamine e additivi per l'industria alimentare.

Cavani et al.^{81, 82} hanno dimostrato come ossidi misti Mg/M/O (M = Al, Fe, Cr) derivanti da idrotalciti sono attivi in questo processo di alchilazione. In realtà la reazione di alchilazione è stata dimostrata essere un processo di idrossialchilazione, ovvero i catalizzatori utilizzati sono in grado di attivare il metanolo deidrogenandolo a idrogeno e formaldeide; quest'ultima effettua poi un attacco elettrofilo all'anello aromatico del fenolo, attivato anch'esso nella forma di fenato grazie alle interazioni con i siti basici del catalizzatore. Il prodotto di idrossialchilazione attraverso più vie può poi essere trasformato nel prodotto alchilato desiderato (Schema 3-10).



Schema 3-10 Meccanismo di alchilazione del fenolo con metanolo attraverso idrossialchilazione

82.

➤ Reazioni di riduzione

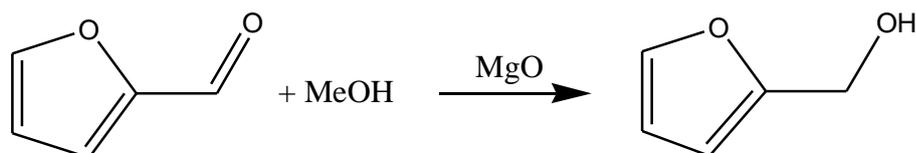
Sempre nel campo della chimica fine un importante impiego dei catalizzatori derivanti da idrotalciti è la riduzione di composti carbonilici mediante il meccanismo di Meerwein-Ponndorf-Verley utilizzando iso-propanolo come donatore di idrogeno⁸³. L'attività dell'ossido misto derivante da idrotalcite con rapporto Mg/Al = 3 è superiore a quella dell'allumina e dei silico-alluminati grazie alla sinergia tra siti acidi e basici.

Ossidi misti multicomponente possono essere utilizzati anche per l'idrogenazione di nitrili, in questo caso il sistema catalitico sfrutta l'effetto sinergico tra metallo di transizione (effetto sull'attività) e proprietà acido-base (effetto sulla selettività)^{84, 85}. Questo effetto può essere finemente modulato variando il tipo e la quantità di metallo inserito e le condizioni di attivazione del catalizzatore.

Alte attività e selettività sono state riscontrate per gli ossidi misti derivanti da idrotalciti Mg/Fe nella riduzione di nitro composti aromatici in presenza di idrazine idrate e in condizioni blande⁸⁶.

Infine un'altra applicazione molto interessante è quella messa a punto recentemente dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro per la presente tesi. È stato infatti

dimostrato come un catalizzatore a base di MgO ricavato per trattamento termico del precursore idrotalcitico brucite, permetta di effettuare il processo di riduzione della furfurale a alcol furfurilico in fase liquida utilizzando metanolo come fonte alternativa di idrogeno mediante un meccanismo di H-transfer (Schema 3-11). Con questo catalizzatore è stato possibile ottenere una conversione totale del substrato e una selettività totale nel prodotto di interesse, utilizzando un agente riducente non convenzionale e catalizzatori non a base di metalli nobili ⁸⁷.



Schema 3-11 Riduzione selettiva della FU a FAL in fase liquida con catalizzatore a base di MgO e MeOH come fonte di idrogeno ⁸⁷.

- ¹ W Feitknecht; *Helv. Chim. Acta*; **1942**, 25, 131
- ² W Feitknecht; *Helv. Chim. Acta*; **1942**, 25, 555
- ³ R Allmann; *Acta Crystallogr.*; **1986**, 24, 972
- ⁴ H. Taylor; *Mineral Mag*; **1969**, 37, 338
- ⁵ L. Fouden, R.M. Barrer; “*Clay Minerals: Their structures, Behaviour and Use*”; The Royal Society, London, **1984**
- ⁶ A. Decarreau; “*Materiaux Argileux*”; Societè Francaise de Mineralogìe et cristallographie, **1990**
- ⁷ V. A. Drits, T. N. Sokolova; *Clays Clay Miner.*; **1987**, 35, 401
- ⁸ S. J. Mills et al.; *Mineralogical Magazine*; **2012**, 76, 1289
- ⁹ S.J. Palmer et al.; *Coordination Chemistry Reviews*; **2009**, 253, 250
- ¹⁰ C. J. Serna et al.; *Clays Clay Miner.*; **1982**, 30, 180
- ¹¹ C. Frondel; *Amer. Min.*; **1941**, 26, 295
- ¹² F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari; *Catal. Today*; **1991**, 11, 173
- ¹³ G. W. Brindley, S. Kikkawa; *Amer. Min.*; **1979**, 64, 836
- ¹⁴ S. Miyata, T. Kumura; *Chem. Letter.*; **1973**, 843
- ¹⁵ S. Miyata; *Clays Clay Miner.*; **1975**, 23, 369
- ¹⁶ G. W. Brindley, S. Kikkawa; *Clays Clay Miner.*; **1980**, 28, 87
- ¹⁷ S. Miyata, A. Okada; *Clays Clay Miner.*; **1977**, 25, 14
- ¹⁸ D. L. Bish; *Bull. Min.*; **1980**, 103, 170
- ¹⁹ S. Miyata; *Clays Clay Miner.*; **1980**, 28, 50
- ²⁰ G. J. Ross, H. Kodama; *Amer. Mn.*; **1967**, 52, 1037
- ²¹ P. Courty, D. Durand, E. Freund, A. Sugier; *J. Mol. Catal.*; **1982**, 17, 241
- ²² A. J. Marchi et al.; *Int. Simp. On Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*; **1986**
- ²³ D. M. Roy et al.; *Amer. J. of Science*; **1953**, 251, 337
- ²⁴ G. Mascolo, O. Marino; *Miner. Mag.*; **1980**, 43, 619
- ²⁵ D. L. Bish, G. W. Brindley; *Amer. Min.*; **1977**, 62, 458
- ²⁶ W. T Reichle; *Chemtech*; **1986**, 16, 58
- ²⁷ W. T Reichle et al.; *J. Catal.*; **1986**, 101, 352
- ²⁸ P. G. Rouxhet, H. F. W. Taylor; *Chimia*; **1969**, 23, 480
- ²⁹ S. Malinowski et al.; *J. Catal.*; **1967**, 7, 67
- ³⁰ S. Miyata et al.; *Nippon Kagaku Zasshi*; **1971**, 92, 514
- ³¹ W. T. Reichle; *J. Catal.*; **1985**, 94, 547
- ³² D. L. Bish, A Livingstone; *Miner. Mag.*; **1981**, 44, 339
- ³³ G. Mascolo, O. Marino; *Thermoch. Acta*; **1980**, 35, 93
- ³⁴ D. C. Puxley et al.; *Preparation of Catalysts*; **1983**, 237
- ³⁵ D. C. Puxley et al.; *J. Catal.*; **1982**, 78, 257
- ³⁶ H. Nielsen; *Nature*; **1977**, 267, 822
- ³⁷ A.A. Bhattacharyya, G. M. Woltermann, J. S. Yoo; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1988**, 27, 1356
- ³⁸ J. S. Yoo et al.; *Appl. Catal. B*; **1992**, 1, 169
- ³⁹ A. Corma et al.; *Appl. Catal. B*; **1994**, 4, 29

- ⁴⁰ A. Corma et al.; *J. Catal.*; **1997**, 170, 140
- ⁴¹ T. Lojewski, R. Chyzy, A. Vaccari, B. Montanari; *Polish J. Environm. Studies*; **1997**, 6, 71
- ⁴² B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, H. Papp, J. Pasel, R. Dziembaj, W. Makowski, T. Lojewski; *Appl. Catal. B*; **1997**, 13, 205
- ⁴³ M. Trombetta, G. Ramis, G. Busca, B. Montanari, A. Vaccari; *Langmuir*; **1997**, 13, 4628
- ⁴⁴ G. Centi, A. Galli, B. Montanari, A. Vaccari; *Catal. Today*; **1997**, 35, 113
- ⁴⁵ S. Kannan et al.; *Appl. Catal. B*; **1994**, 3, 109
- ⁴⁶ S. Kannan et al.; *Catal. Today*; **1999**, 53, 725
- ⁴⁷ G. Centi et al.; *Catal. Today*; **1997**, 35, 113
- ⁴⁸ J. Perez-Ramirez et al.; *Appl. Catal. B*; **2000**, 25, 191
- ⁴⁹ M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, A. T. Taylor; *Catal. Today*; **1993**, 18, 325
- ⁵⁰ J. J. Spivey et al.; *Catal. Today*; **2000**, 58, 231
- ⁵¹ A. Bhattacharyya et al.; Us. Patent 5, 439, 861 (**1995**) to AMOCO Co.; A. Bhattacharyya et al.; Us. Patent 5, 354, 932 (**1994**) to AMOCO Co.
- ⁵² A. Bhattacharyya et al.; PCT WO 14, 700 (**1994**) to AMOCO Co.; A. Bhattacharyya et al.; Us. Patent 5, 339, 537 (**1995**) to AMOCO Co.
- ⁵³ A. Bhattacharyya et al.; Us. Patent 5, 591, 238 (**1997**) to AMOCO Co.
- ⁵⁴ A. Bhattacharyya et al.; Us. Patent 5, 653, 774 (**1997**) to AMOCO Co.
- ⁵⁵ A. Bhattacharyya et al.; Us. Patent 5, 767, 040 (**1997**) to AMOCO Co.
- ⁵⁶ V. R. Choudhary et al.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1992**, 31, 1189-1190
- ⁵⁷ F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari; *J. Catal.*; **1998**, 173, 247
- ⁵⁸ L. Basini, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari; *Eur. Pat. Appl.*; 101, 059 (**1996**) to Snamprogetti Spa
- ⁵⁹ F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari; *J ChemSoc., Chem. Commun.*; **1996**, 2436
- ⁶⁰ F. Basile, G. fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari; *Appl. Clay Sci.*; **2000**, 16, 185
- ⁶¹ E. Errani, F. Trifirò, A. Vaccari; *Catal. Letters*; **1989**, 3, 65.72
- ⁶² V. Fattore et al.; Italian Patent 25390 (**1981**) to Snamprogetti Spa
- ⁶³ G. Fornasari et al.; *I&E.C. Research.*; **1987**, 26, 1500
- ⁶⁴ A.L McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis; *J. Catal.*; **1992**, 138, 547
- ⁶⁵ A. Corma et al.; *J. Catal.*; **1994**, 148, 205
- ⁶⁶ J. Shen, J. M. Kobe, Y. Chen, J. A. Dumesic; *Langmuir*; **1994**, 10, 3902
- ⁶⁷ W. T reichle; *J. Catal.*; 1985, 94, 547
- ⁶⁸ W. T reichle; *J. Catal.*; 1980, 63, 295
- ⁶⁹ W. T reichle; Eur. Patent 95, 783 (1983) to Union Carbide Co.
- ⁷⁰ W. T reichle; Us. Patent 4, 165, 339 (1979) to Union Carbide Co.
- ⁷¹ K. Tanabe et al.; *New Solid Acids and Bases*, Elsevier, **1989**
- ⁷² A. Corma et al.; *Appl. Catal.*; **1994**, 114, 215
- ⁷³ A. Corma et al.; *J. Catal.*; **1995**, 151, 60
- ⁷⁴ A. Corma et al.; *Appl. Catal.*; **1993**, 105, 271
- ⁷⁵ A. Corma et al.; *J. Catal.*; **1998**, 173, 315
- ⁷⁶ K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka; *J. Mol. Catal.: A*; **1995**, 102, 135

- ⁷⁷ K. Kaneda, T. Yamashita; *Tetrahedron Lett.*; **1996**, 37, 4555
- ⁷⁸ J. A. Mayoral et al.; *Catal. Today*; **2000**, 57, 3
- ⁷⁹ B. M Choudary et al.; *Catal. Today*; **2000**, 57, 17
- ⁸⁰ S. Ueno et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1998**, 295
- ⁸¹ N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, S. Rovinetti; *J. of Catal.*; **2008**, 256, 215
- ⁸² F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J. A. Lercher; *J. of Catal.*; **2010**, 269, 340
- ⁸³ P. S. Kumbhar et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1998**, 535
- ⁸⁴ F. Medina Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N. T. Dung; *J. Catal.*; **1997**, 167, 142
- ⁸⁵ N. T. Dung, D. Tichit, B. H. Chicle, B. Coq; *Appl. Catal. A*; **1998**, 169, 179
- ⁸⁶ P. S. Kumbar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras; *Tetrahedron Lett.*; **1998**, 39, 2573
- ⁸⁷ T. Pasini; A. Lolli; S. Albonetti; F. Cavani; M. Mella; *J. Catal.*; **2014**, 317, 206

CAPITOLO 4

Parte sperimentale

4.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi descrive l'ottimizzazione del processo di riduzione in fase gas della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MFU), utilizzando metanolo come fonte alternativa di idrogeno tramite un meccanismo H-transfer. In particolare il lavoro è stato improntato sulla valutazione e sul confronto dell'attività catalitica di due sistemi, il MgO e l'ossido misto Mg/Fe/O. Gli ossidi sono stati ottenuti mediante calcinazione dei rispettivi precursori tipo idrotalcite, sintetizzati attraverso la tecnica di precipitazione/co-precipitazione e caratterizzati mediante differenti tecniche:

- XRD (X-Ray Diffraction), sia sul precursore idrotalcitico che sull'ossido ottenuto a seguito della calcinazione per valutare l'effettiva formazione della fase dell'ossido;
- misure di area superficiale sfruttando la teoria BET;
- spettroscopia Raman, sia sui catalizzatori freschi che scaricati dopo le prove catalitiche, per ricavare informazioni riguardanti depositi di prodotti pesanti che si formano sulla superficie durante la reazione;
- analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA-DTA), sia sui catalizzatori freschi che scaricati dopo le prove catalitiche, per ricavare informazioni riguardanti la quantità di prodotti depositatisi durante la reazione.

4.2 Materie prime utilizzate

In Tabella 4-1 si riporta l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzati nella sintesi dei sistemi catalitici MgO e Mg/Fe/O e nell'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Mg(NO₃)₂ * 6 H₂O_n	Solido bianco	256	98	Alfa Aesar
Fe(NO₃)₃ * 9 H₂O	Solido marroncino	404	98	Sigma-Aldrich
Na₂CO₃ * 10 H₂O	Solido bianco	286	99	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets bianchi	40	98	Sigma-Aldrich
HNO₃	Liquido incolore	63	Soluzione al 65%	Fluka
2-furaldeide (FU)	Liquido giallo paglia	96	99	Sigma-Aldrich
Alcol furfurilico (FAL)	Liquido ambrato	98	99	Sigma-Aldrich
Metilfurano (MFU)	Liquido giallo	82	99	Sigma-Aldrich
Metanolo	Liquido incolore	32	100	VWR Chemicals
Ciclopentanone (CP)	Liquido incolore	84	99	Sigma-Aldrich
Acetonitrile	Liquido incolore	41	99	VWR Chemicals
1-esanolo	Liquido incolore	102	98	Sigma-Aldrich

Tabella 4-1 Caratteristiche generali delle materie prime utilizzate.

4.3 Sintesi dei catalizzatori

Mediante la tecnica di precipitazione/co-precipitazione sono stati preparati i precursori tipo idrotalcite; nel caso della sintesi dell'ossido puro MgO l'idrotalcite ottenuta è la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mentre nel caso della preparazione dell'ossido misto Mg/Fe/O viene ottenuta un'idrotalcite con un rapporto molare $\text{Mg}/\text{Fe} = 2$.

Per la preparazione sono stati utilizzati i sali nitrati dei cationi, nello specifico magnesio nitrato esaidrato $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ e nitrato di ferro nonaidrato $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$, in quanto gli anioni nitrato sono facilmente rimuovibili mediante calcinazione. Una soluzione circa 1M di questi sali viene preparata e introdotta in un imbuto separatore per poter essere aggiunta goccia a goccia alla soluzione degli anioni sotto agitazione magnetica (Figura 4-1). Questa soluzione anionica contiene gli anioni interstrato che hanno lo scopo di bilanciare l'eccesso di carica positiva che si genera nei fogli idrotalcitici quando viene aggiunto un catione trivalente; nello specifico si tratta di una soluzione 1M di carbonato di sodio $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$. Durante lo sgocciolamento della soluzione cationica in quella anionica, il pH viene continuamente monitorato utilizzando un pHmetro dotato di elettrodo a vetro e mantenuto costante al valore di 10,5 mediante l'aggiunta di NaOH 3M. Questo valore di pH è stato scelto in quanto è quello ottimale per garantire la precipitazione degli idrossidi dei metalli coinvolti. La temperatura durante tutta la durata della sintesi viene mantenuta costante attorno ai 55°C .

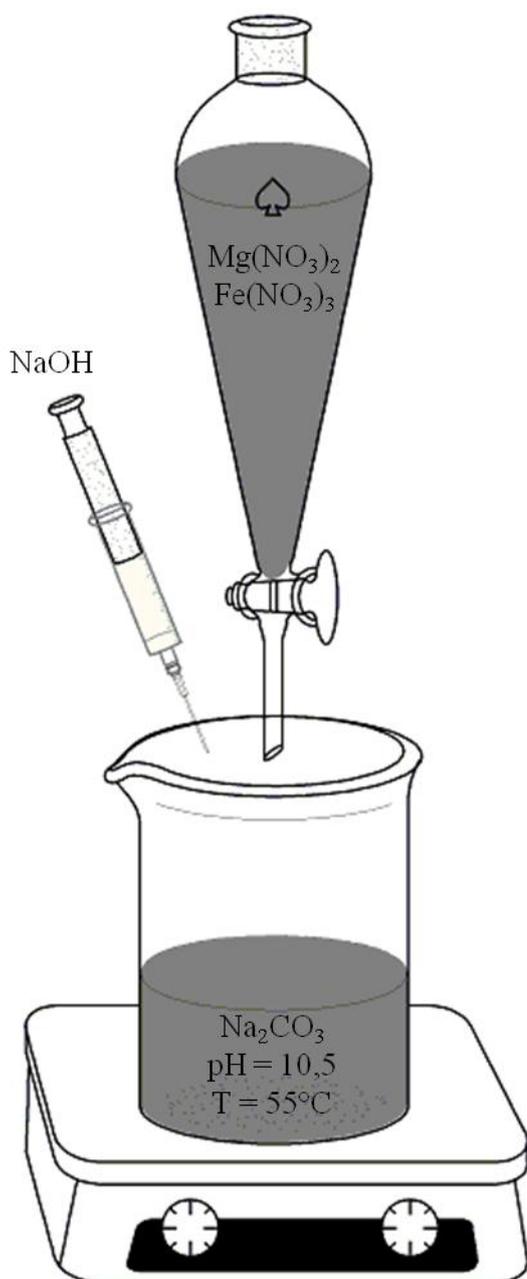


Figura 4-1 Schema generale del metodo di sintesi di idrotalciti per co-precipitazione.

Al termine dello sgocciolamento il precipitato che si ottiene viene invecchiato per un'ora nelle stesse condizioni di temperatura e pH della sintesi. Il solido viene quindi filtrato e lavato con H_2O tiepida in modo tale da rimuovere tutti gli ioni in eccesso, CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , Na^+ ; per questa operazione in particolare sono necessari in media 3,5 l di acqua per 10 g di ossido ottenuto dopo calcinazione. Il solido viene poi essiccato per tutta la notte in stufa a $70^\circ C$; infine l'ossido viene ottenuto a seguito di calcinazione a $450^\circ C$ per 5h.

4.4 Caratterizzazione dei catalizzatori

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

4.4.1 Diffrattometria a raggi X (XRD)

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

Quest'analisi permette di determinare:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

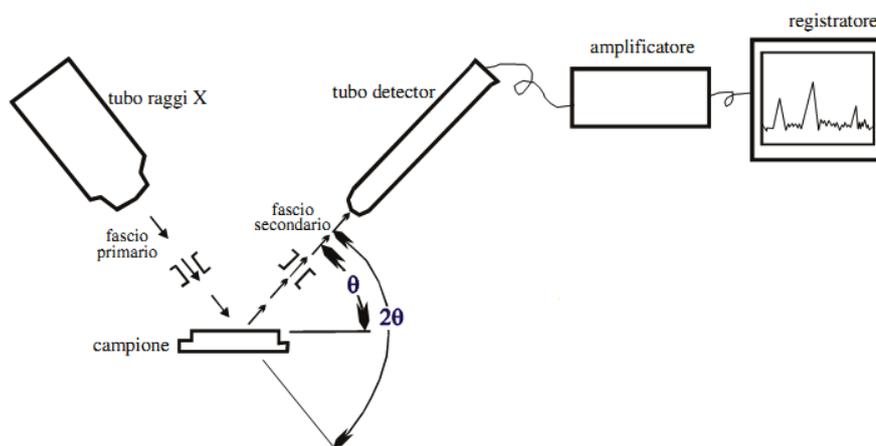


Figura 4-2 Schema di un diffrattometro a raggi X.

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

Preparazione dei campioni

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

4.4.2 Determinazione dell'area superficiale

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

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

L'area superficiale viene misurata tramite la determinazione della quantità di gas (solitamente N₂ a 77 K) che viene adsorbito fisicamente come strato monomolecolare, conoscendo la sezione della molecola di N₂ (0,162 nm²). Si ricorre a questo processo poiché:

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

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

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

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

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

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

Si tratta dell'equazione di una retta dove:

V=volume totale adsorbito;

V_m=volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P=pressione del gas adsorbito;

P₀=pressione di saturazione del gas;

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

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

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

V_0 =volume molare del gas;

N_A =numero di Avogadro;

A_{N_2} =sezione della molecola N_2 ;

g =massa del campione analizzato.

Preparazione dei campioni

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

4.4.3 Analisi termogravimetrica e termica differenziale (TGA/DTA)

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

In funzione della temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso e in base alle informazioni della DTA è possibile ipotizzare che tipologia di evento termico sia avvenuto nel campione analizzato.

Lo strumento utilizzato per le analisi TGA/DTA è un SDT Q 600 e i vari campioni sono stati analizzati con la medesima programmata termica: riscaldamento 10°C/min da temperatura ambiente a 900°C in aria.

Preparazione dei campioni

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

4.4.4 Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman sono stati registrati utilizzando lo strumento Renishaw Sistema 1000, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x, 50x a lunga focale, videocamera a colori CCD, porta campioni motorizzato XYZ con risoluzione fino a 5µm, laser a diodo 514 nm (verde). Per tutti i campioni sono stati registrati gli spettri con laser a diodo (514 nm), obiettivo 50x e 100% potenza di irraggiamento del laser. Gli spettri sono stati registrati nella finestra spettrale 500-2000 cm⁻¹.

4.5 Purificazione della furfurale

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

La FU presente in laboratorio è di colore nero, infatti le prime prove di alimentazione effettuate in impianto hanno portato ad avere grosse problematiche in quanto dopo

pochi minuti dall'inizio dell'alimentazione le linee vengono completamente bloccate mandando in pressione il sistema. Per cercare di rimediare a questa problematica è quindi stato deciso di purificare la FU tramite distillazione in modo tale da eliminare tutte le impurezze e gli oligomeri che possono creare problemi durante lo svolgimento delle prove catalitiche. Come riportato nel paragrafo 1.4.2 due dei metodi principali che vengono utilizzati anche a livello industriale per purificare la FU sono tramite distillazione azeotropica con acqua, o per distillazione normale se miscelata con un solvente organico.

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

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

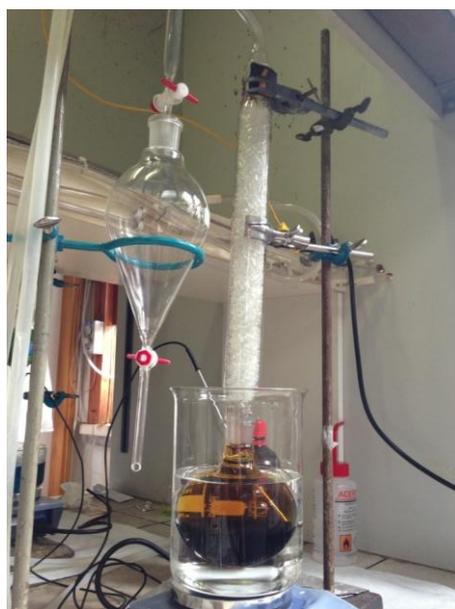


Figura 4-3 Sistema utilizzato per effettuare la distillazione azeotropica della FU.

4.6 Test catalitici

In questa sezione verrà descritto nei minimi dettagli l'impianto di laboratorio utilizzato per effettuare i test catalitici di riduzione in fase gas della FU a FAL e MFU, utilizzando metanolo come fonte alternativa di idrogeno, e come catalizzatori gli ossidi a base di MgO e Mg/Fe/O sintetizzati per decomposizione termica dei precursori tipo idrotalcite. Verranno poi anche descritte le metodologie di analisi effettuate e il metodo di elaborazione dei risultati.

4.6.1 Caratteristiche dell'impianto da laboratorio

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

L'impianto schematizzato in Figura 4-4 può essere suddiviso in tre zone:

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

Zona di alimentazione

Nella zona di alimentazione sono posti tutti i dispositivi necessari per l'invio e il controllo del flusso dei reagenti. L'alimentazione gassosa è costituita da azoto puro, la cui portata volumetrica viene regolata e mantenuta costante utilizzando un mass-flow-meter, tarato mediante un flussimetro a bolle situato a monte dell'impianto. Subito dopo il regolatore di flusso viene posto un manometro, necessario per avere sempre un'indicazione della pressione di esercizio all'interno dell'impianto e essere quindi in grado di rilevare nel minor tempo possibile eventuali problematiche di intasamento delle linee di alimentazione.

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

Zona di reazione

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

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

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

Zona di raccolta

All'uscita del reattore sono posizionati tre gorgogliatori montati in serie ed immersi in un bagno di glicole raffreddato alla temperatura di -26°C con un criostato contenente una miscela di glicole etilico: $\text{H}_2\text{O} = 1:1$; il primo di questi è riempito circa per metà con acetonitrile da HPLC, il secondo e il terzo sono invece pieni di corpi di riempimento come graniglia e palline di vetro. Il compito dei gorgogliatori è quello di bloccare e raccogliere tutti i prodotti organici che escono dal reattore in modo tale da poter poi effettuare le analisi.

A valle dei gorgogliatori sulla linea che porta la corrente gassosa al vent, è posizionato un setto attraverso il quale è possibile effettuare i prelievi per l'analisi della corrente gassosa.

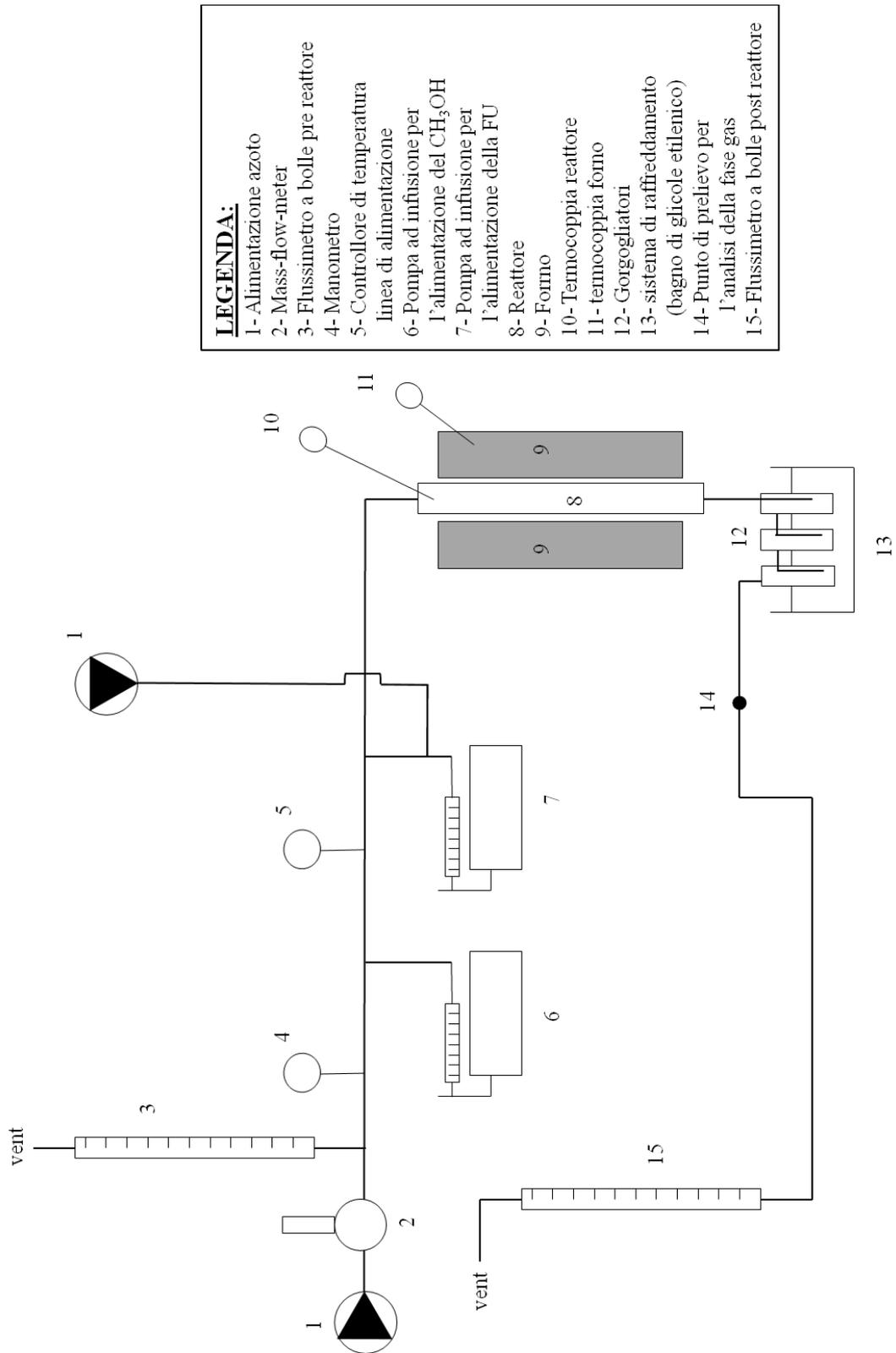


Figura 4-4 Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per la conduzione delle prove catalitiche.

4.6.2 Condizioni operative

- Rapporto molare FU:CH₃OH = 1:10;
- Composizione dell'alimentazione: 5% mol FU, 50% mol CH₃OH, 45% N₂;
- Portata volumetrica sul letto catalitico = 60 ml/min;
- P = 1 Atm;
- Temperatura di reazione = 200÷500°C;
- Tempo di contatto $\tau = 0,1\div 1,1$ s; variato mantenendo costante la portata volumetrica totale sul letto catalitico e variando il volume di catalizzatore caricato;
- Tempo di reazione = 1÷3 h.

4.6.3 Analisi della miscela di reazione

I gas in uscita dal reattore vengono convogliati nel primo gorgogliatore contenente acetonitrile ed immerso nel bagno di glicole a -26°C , in modo tale da permettere la condensazione di tutte le specie organiche e il loro trattenimento nella soluzione organica. Tale soluzione viene poi analizzata tramite HPLC e GC, per ricavare la conversione dei reagenti e determinare la quantità di prodotti ottenuti, e GC-MS per monitorare l'eventuale formazione di sottoprodotti. La corrente gassosa viene poi fatta passare attraverso gli altri due gorgogliatori contenenti i corpi di riempimento, in maniera tale da bloccare quella frazione di acetonitrile che viene strappata dal gas mentre attraversa il primo gorgogliatore. Il tempo standard di ogni accumulo è di un'ora.

4.6.3.1 Analisi HPLC

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C-18 (core shell) Agilent POROshell 120 4.6x50mm ideale per la separazione composti organici. Nello specifico tale analisi viene effettuata per quantificare la furfurale non reagita e i prodotti di riduzione di questa, alcol furfurilico e metilfurano. L'analisi viene condotta con un'eluizione a gradiente utilizzando acqua e acetonitrile come solventi di eluizione. L'eluizione viene condotta per i primi 4 minuti con una miscela acqua:acetonitrile 90:10; dopo 4 minuti tale composizione passa a 50:50 ed

infine dopo 8 minuti viene portata a 30:70. Complessivamente in tempo di eluizione è di 10 minuti, a seguito dei quali viene effettuata un'operazione di postrun che consiste nel far eluire in colonna una miscela che gradualmente ritorna al rapporto iniziale per far sì che la colonna non subisca repentini sbalzi di pressione. In Figura 4-5 è riportato un tipico cromatogramma (acquisito a $\lambda=253$ nm e 215 nm) per l'analisi della FU, FAL e MFU. Per la quantificazione di questi composti è stata eseguita una taratura utilizzando standard commerciali. Le aree dei prodotti vengono misurate alla lunghezza d'onda massima di assorbimento tipica di ciascun composto, ovvero rispettivamente a 253 nm per la FU e 215 nm per il FAL e il MFU.

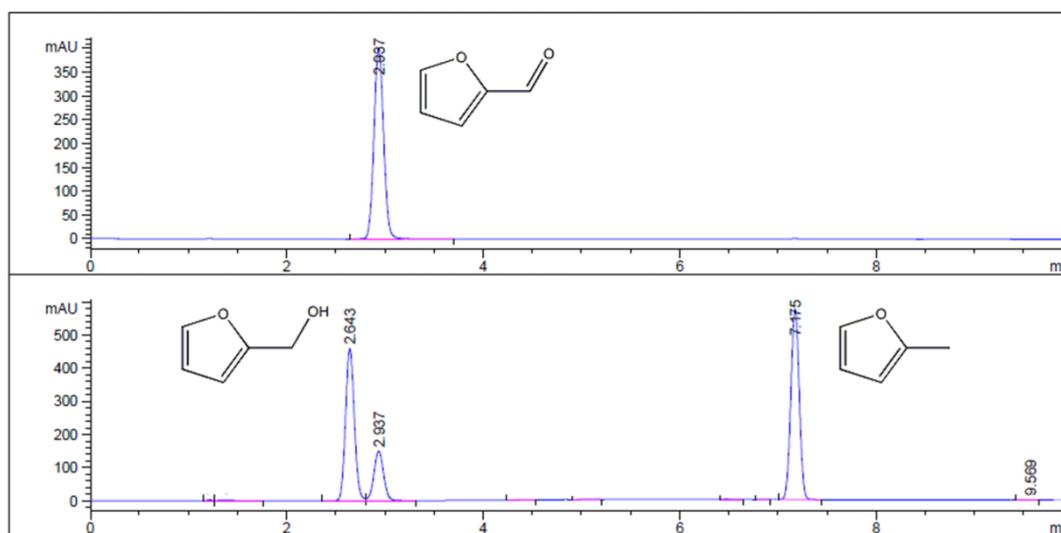


Figura 4-5 Esempio di cromatogramma HPLC (acquisito a 253 nm e 215 nm) con picchi e tempi di ritenzione dei composti aromatici:

- FU: $t_{rit} = 2,907$ min a 253 nm;
- FAL: $t_{rit} = 2,643$ min a 215 nm;
- MFU: $t_{rit} = 7,175$ min a 215 nm.

Il principio di funzionamento che permette di ottenere l'ottima separazione tra le molecole iniettate è quello della cromatografia a fase inversa, ovvero avere una colonna con una fase stazionaria apolare e quindi affine con i composti organici ed utilizzare una fase mobile polare che fa correre più velocemente in colonna i composti più polari. Nel nostro caso la fase stazionaria della colonna è costituita da sferette di piccole dimensioni di silice sulla cui superficie viene legata una catena alchilica costituita da 18 atomi di carbonio (C-18). L'eluente è invece costituito da una miscela di acqua e acetonitrile a composizione variabile nel tempo. Con questa tecnica i primi composti ad uscire in colonna quelli più polari in quanto generano le interazioni più deboli con la fase

stazionaria e parallelamente quelle più forti con l'eluente polare. L'uscita dei nostri composti dalla colonna è in accordo con quanto detto poichè il primo prodotto che è eluito è il FAL, il secondo la FU ed infine esce il MFU, il meno polare di tutti.

Preparazione del campione

Il contenuto del primo gorgogliatore viene trasferito in un matraccio da 50 ml insieme all'aliquota di acetonitrile utilizzata per lavare i riempimenti del secondo e del terzo; il tutto viene quindi portato a volume con acetonitrile da HPLC. Inseguito 1 ml della soluzione viene prelevato e introdotto in un matraccio da 25 ml e portato a volume dopo l'aggiunta di 100 µl di esanolo (standard interno per analisi GC). L'inserimento dello standard, non necessario per l'analisi HPLC viene inserito a questo punto poiché lo stesso campione è analizzato anche in GC, per stimare la quantità di metanolo residuo. Infine la miscela di reazione diluita è stata iniettata, mediante auto-campionatore, in HPLC. Si è risaliti alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura mediante soluzioni standard a concentrazione nota.

4.6.3.2 Analisi GC

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento Perkin Elmer Clarus 500 dotato di una colonna HP-FFAP lunga 50 m e avente diametro di 0,32 mm e di un detector FID (flame ionization detector). Durante le analisi l'iniettore viene mantenuto alla temperatura di 250°C per permettere l'immediata vaporizzazione degli analiti. La programmata di temperatura del forno prevede il mantenimento alla temperatura di 90°C per 4,5 minuti e il successivo incremento fino a 150°C (20°C/min) con mantenimento finale a tale temperatura per 3 minuti. Nello specifico tale analisi viene effettuata per quantificare il metanolo non reagito e quindi calcolarne la conversione; mediante la stessa analisi vengono poi identificati e quantificati alcuni dei sottoprodotti di reazione.

L'identificazione dei prodotti è stata effettuata mediante il confronto con i tempi di ritenzione degli standard. Per l'analisi quantitativa invece è stato utilizzato il metodo dello standard interno. Sono state effettuate tarature mediante l'utilizzo di soluzioni a concentrazione nota di metanolo con una quantità fissa e nota di uno standard interno,

100 µl di 1-esanolo. Per la determinazione del fattore di risposta viene sfruttata la seguente relazione:

$$\frac{Area_{analita}}{Area_{STD}} = F * \frac{moli_{analita}}{moli_{STD}}$$

dove F rappresenta il fattore di risposta dell'analita.

Preparazione del campione

La preparazione del campione per la determinazione del metanolo non convertito è la stessa che viene eseguita per le analisi HPLC.

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

La quantificazione di questi composti viene effettuata in maniera analoga a quanto descritto in precedenza, ovvero mediante la costruzione di curve di calibrazione. La differenza in questo caso sta nel fatto che gli analiti sono gassosi e quindi invece che utilizzare delle soluzioni a concentrazione nota viene utilizzata una miscela gassosa con una composizione nota.

Preparazione del campione

Per analizzare i leggeri la procedura consiste nel prelevare, con una siringa da gas, dalla linea uscente dal sistema dei gorgogliatori un volume di gas compresso tra i 100 e i 500 µl.

4.6.3.3 Analisi GC-MS

La miscela di reazione viene anche analizzata tramite GC-MS per monitorare l'eventuale formazione di sottoprodotti di reazione. Nello specifico lo strumento utilizzato per queste analisi è un Agilent serie 6890N dotato di una colonna HP5 lunga 30 m e con diametro di 0,25 mm. Durante le analisi l'iniettore viene mantenuto alla temperatura di 250°C per permettere l'immediata vaporizzazione degli analiti. La programmata di temperatura del forno prevede il mantenimento alla temperatura di 50°C per 5 minuti e il successivo incremento fino a 250°C (10°C/min) con mantenimento finale a tale temperatura per 1 minuto.

L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma è effettuata tramite il software dello strumento, che confronta gli spettri di massa del campione con quelli presenti nella libreria NIST.

4.6.4 Catalisi eterogenea e fenomeni di diffusione

Analizzando nello specifico l'atto catalitico si possono presentare due differenti fenomeni di diffusione, quello di diffusione dei reagenti dal cuore della fase fluida omogenea alla superficie del catalizzatore attraverso il film stagnante e quello di diffusione interna al poro del catalizzatore (Figura 4-6).

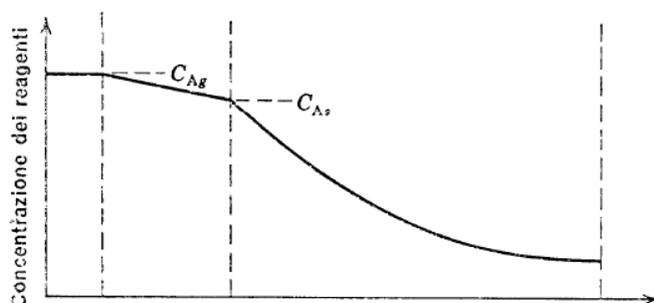
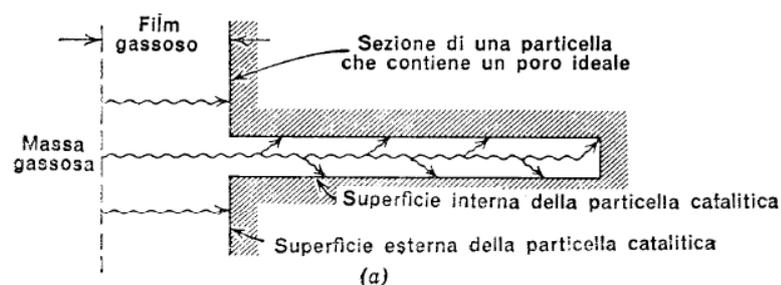


Figura 4-6 Fenomeni diffusionali, resistenze coinvolte nell'atto catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei (sopra) e profilo di concentrazione dei reagenti nella particella di catalizzatore (sotto).

• **Resistenza alla diffusione esterna nel film stagnante:**

La resistenza alla diffusione esterna nel film stagnante è un fenomeno di diffusione delle molecole di reagente dalla fase omogenea gassosa, dove per ipotesi le concentrazioni sono costanti a causa di moti turbolenti che causano una omogeneizzazione del fluido, alla superficie esterna del catalizzatore. Possono essere identificati tre tipologie di regimi cinetici che descrivono la reazione catalitica in caso di una problematica di questo genere. Nel primo regime la resistenza alla diffusione esterna è trascurabile e di conseguenza si può ipotizzare che la concentrazione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore sia la stessa della fase gassosa omogenea. In questo caso la velocità della reazione osservata e di conseguenza la conversione non dipendono dalla diffusione esterna che non è quindi lo stadio determinante, ma dalla combinazione di fenomeni che avvengono all'interno dei pori del catalizzatore come la resistenza alla diffusione interna e la resistenza a fenomeni superficiali, ovvero la reazione vera e propria sulla superficie. Nel secondo caso la resistenza alla diffusione esterna non è trascurabile ed è comparabile con quella alla diffusione interna e alla reazione superficiale; si tratta del caso più complicato in quanto tutti e tre i fenomeni devono essere considerati ed influiscono sulla velocità di reazione osservata. Nel terzo caso la resistenza alla diffusione esterna non può essere trascurata ed ha un valore molto superiore rispetto a quella della diffusione interna e della reazione superficiale; questo implica che tra i tre fenomeni coinvolti nell'atto catalitico quello più lento e quindi determinante per la velocità di reazione osservata risulti essere la diffusione esterna. Analizzando nello specifico il fenomeno di diffusione esterna si può esprimere il trasporto di un generico reagente A dalla fase fluida omogenea attraverso il film stagnante presente sulla superficie della particella di catalizzatore come:

$$n_{A,Int} = k_f * (C_{AF} - C_{AS}) * S_{ext}$$

dove:

- k_f = coefficiente di scambio di materia nel film stagnante;
- C_{AF} = concentrazione nella fase fluida omogenea;
- C_{AS} = concentrazione sulla superficie della particella di catalizzatore;
- S_{ext} = superficie totale esterna della particella di catalizzatore.

Una prima ipotesi che è stata fatta per cercare di spiegare l'andamento costante della conversione in funzione di un aumento della temperatura, come già anticipato, è che nelle condizioni nelle quali vengono eseguiti i test catalitici ci si trovi in regime diffusivo esterno.

Per valutare sperimentalmente se l'ipotesi fatta risulti essere fondata è stato deciso di effettuare dei test catalitici nelle stesse condizioni di quelli che portano all'andamento costante della conversione introducendo però del materiale inerte all'interno del reattore e posizionato sopra il letto catalitico. In questa maniera, mantenendo costante la portata volumetrica della miscela reagente e a parità di dimensioni del reattore, introducendo un inerte diminuisce lo spazio libero in cui il gas può passare e quindi aumenta la velocità con cui la corrente dei reagenti scorre attraverso il letto catalitico. Questo aumento di velocità può porre rimedio alla problematica della diffusione esterna o limitarne l'influenza in quanto influisce sul coefficiente di scambio di materia nel film stagnante; infatti tale coefficiente k_f può essere reperito in forma di correlazioni adimensionali semi-empiriche:

$$Sh = 2 + K * Re^\alpha * Sc^\beta$$

relazione nella quale:

$$Re = n^\circ \text{ di Reynolds} = \frac{v * \rho_f * d}{\mu_f}$$

$$Sc = n^\circ \text{ di Schmidt} = \frac{\mu_f}{\rho_f * D}$$

$$Sh = n^\circ \text{ di Sherwood} = \frac{k_f * d}{D}$$

nei quali:

v = velocità del fluido;

ρ_f = densità del fluido;

μ_f = viscosità del fluido;

D = coefficiente di diffusione;

k_f = coefficiente di scambio di materia nel film stagnante.

A parità degli altri parametri coinvolti nelle relazioni appena riportate infatti un aumento della velocità della miscela gassosa dei reagenti comporta un aumento del n° di Reynolds e di conseguenza del n° di Sherwood; dalla definizione di quest'ultimo si può però ricavare che il coefficiente di scambio di materia k_f corrisponde a:

$$k_f = \frac{Sh * D}{d}$$

e dedurre facilmente che l'aumento della velocità provoca un incremento del coefficiente di scambio di materia nel film stagnante con una implicita diminuzione della resistenza alla diffusione in quanto questa corrisponde al reciproco (resistenza = $1/k_f$).

L'aumento della velocità contribuisce ad aumentare il coefficiente di scambio di materia anche in un altro modo in quanto anche il coefficiente di diffusione D dipende dalla velocità; infatti è noto che vi sia una relazione di proporzionalità diretta tra D e l'energia cinetica ($E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2$).

Tenendo conto di tutto questo quindi se il sistema si trova in regime di diffusione esterna introducendo un inerte nel reattore si dovrebbe ottenere come risultato un aumento della conversione; nei test catalitici eseguiti per dimostrare se si tratti di un problema di questo tipo si è deciso di utilizzare differenti tipologie di inerti come steatite, palline di vetro, graniglia di quarzo inseriti nel reattore in differenti quantità.

- **Resistenza alla diffusione interna ai pori:**

La resistenza alla diffusione interna ai pori consiste in un fenomeno di diffusione delle molecole di reagente all'interno dei pori del catalizzatore dalla superficie della particella; tale fenomeno nella classica descrizione dell'atto catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei avviene contemporaneamente alla reazione chimica superficiale. Anche in questo caso a seconda della velocità relativa con la quale avvengono i due fenomeni (diffusione interna e reazione superficiale) si possono identificare due regimi cinetici. Nel primo caso la resistenza alla diffusione nei pori è trascurabile se confrontata con quella ai fenomeni superficiali e si può quindi ipotizzare che la concentrazione delle specie reagenti sia costante in tutta la lunghezza del poro; di conseguenza la velocità di reazione osservata e la conversione in questo caso dipenderebbero solo dalla resistenza ai fenomeni superficiali. Nel secondo caso la resistenza alla diffusione nei pori non è trascurabile, la velocità della reazione superficiale e della diffusione sono comparabili e quindi all'interno del poro la concentrazione delle specie reagenti non è costante ma vi è un profilo; in questo caso la velocità di reazione osservata e la conversione sono dipendenti da entrambe i fenomeni. In questo caso è però possibile riferirsi al regime in cui la resistenza alla diffusione è trascurabile mediante la definizione di un parametro chiamato Modulo di Thiele:

$$\varphi = L * \sqrt{\frac{k}{D}}$$

dove L rappresenta la lunghezza massima che il fenomeno della diffusione dei reagenti deve coprire all'interno del poro del catalizzatore, k è la costante cinetica e D il coefficiente di diffusione.

Una volta definito il modulo di Thiele si può introdurre il fattore di efficienza η tramite il quale, tenendo conto della non trascurabilità della resistenza alla diffusione con conseguente profilo di concentrazione dei reagenti nel poro e quindi velocità osservata di reazione non costante, si può paragonare e riferire il comportamento del sistema affetto da diffusione interna a quello non influenzato da tale fenomeno:

$$\eta = \frac{\tanh\varphi}{\varphi}$$

Per valutare se l'ipotesi fatta risulti fondata, ovvero che il sistema sia affetto da problematiche di diffusione interna alla particella di catalizzatore, è stato deciso di effettuare delle prove nelle stesse condizioni nelle quali si ottiene l'andamento costante della conversione in funzione dell'aumento della temperatura, andando però ad utilizzare dei pellets di catalizzatore di dimensioni inferiori.

Diminuendo le dimensioni delle particelle infatti si ottiene una diminuzione della lunghezza dei pori (parametro L nella definizione del modulo di Thiele), di conseguenza a parità degli altri parametri si ha una diminuzione del modulo di Thiele e a cascata un aumento dell'efficienza η ; l'aumento di quest'ultima dovrebbe far avvicinare il sistema al comportamento che si ha in assenza di resistenza alla diffusione interna ovvero verso una concentrazione dei reagenti costante e mediamente più alta all'interno del poro e quindi una velocità media di reazione osservata e conversione più alte. Se si tratta realmente di un problema di diffusione interna la diminuzione delle dimensioni dei pellets di catalizzatore, a parità di condizioni operative, dovrebbe comportare un aumento della conversione.

Nei test che sono stati effettuati per cercare di dimostrare se si trattasse di un problema di questo genere sono state utilizzate tre dimensioni di pellets differenti: 30-60 mesh, 40-60 mesh e 80-120 mesh.

CAPITOLO 5

Risultati e discussione

5.1 Introduzione

L'obiettivo della prima parte di questo lavoro di tesi è stato quello di produrre ossidi puri (MgO) e misti (Mg/Fe/O) attraverso la formazione di precursori di tipo idrotalcitico, i quali per calcinazione in aria alla temperatura di 450°C portano all'ottenimento della fase attiva. Nello specifico tali precursori vengono ottenuti partendo da una soluzione acquosa cationica contenente $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in quantità tali da ottenere, nel caso della preparazione dell'ossido misto Mg/Fe/O, un rapporto Mg/Fe pari a 2; e una soluzione anionica contenente Na_2CO_3 .

La formazione dell'idrotalcite avviene secondo il processo di precipitazione descritto nel dettaglio nella parte sperimentale.

Il processo in breve prevede di unire per sgocciolamento la soluzione cationica a quella anionica sotto vigorosa agitazione controllando e mantenendo costante sia la velocità di aggiunta che il pH. In questo modo si ottiene la formazione e la precipitazione dell'idrotalcite che viene poi lavata, filtrata, essiccata e trattata termicamente a 450°C in aria per portare alla formazione dell'ossido. Il controllo dei parametri operativi sopra citati è molto importante in quanto influenzano direttamente alcune delle caratteristiche, come l'area superficiale, degli ossidi che vengono ottenuti.

La caratterizzazione è stata effettuata sia sulle idrotalciti che sugli ossidi.

I sistemi catalitici così ottenuti sono stati utilizzati per lo studio della reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MFU) utilizzando CH_3OH come fonte alternativa di idrogeno e sfruttando quindi un meccanismo di H-transfer.

5.2 Caratterizzazione dei sistemi catalitici

In questa sezione del lavoro vengono riportate le caratterizzazioni XRD effettuate sia sui precursori tipo idrotalcite che sugli ossidi ottenuti per decomposizione termica. In Figura 5-1 viene riportato a titolo di esempio il diffrattogramma della brucite (idrotalcite $Mg(OH)_2$ precursore dell'ossido MgO) e dell'ossido stesso.

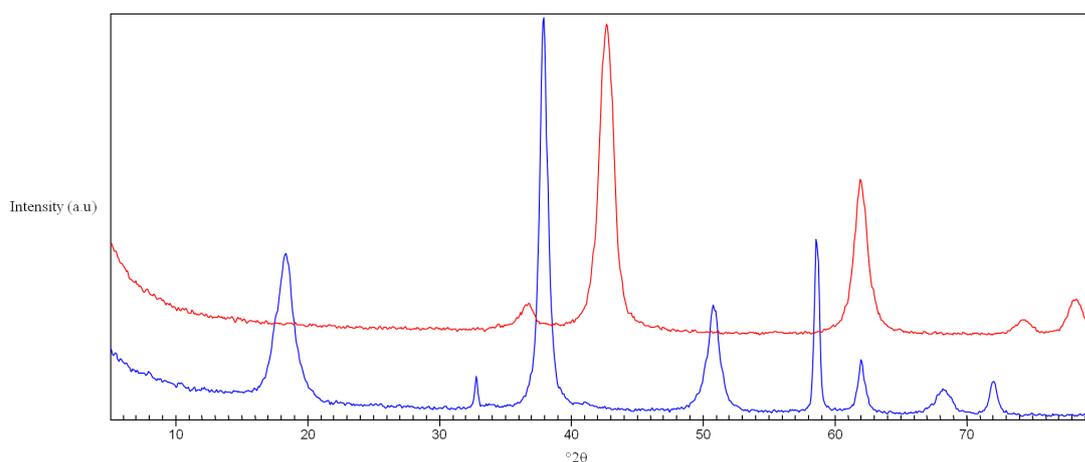


Figura 5-1 Diffrattogrammi della brucite (—) e dell'ossido MgO (—) ottenuto per decomposizione termica.

Indici di Miller

Riflesso	h	k	l	D (Å)	2θ	I(%)
1	0	0	1	4,75	18,7	90
2	0	1	1	2,35	38,2	100
3	0	1	2	1,79	51,1	50
4	1	1	0	1,57	59,0	27
5	1	1	1	1,49	62,4	14
6	0	1	3	1,37	68,6	16
7	0	2	1	1,30	72,5	10

Tabella 5-1 Informazioni relative ai riflessi identificati nel diffrattogramma della Brucite: indici di Miller dei piani reticolari, distanza tra i differenti piani e angolo 2θ al quale si ha il riflesso relativo allo specifico piano.

Indici di Miller						
Riflesso	h	k	l	D (Å)	°2θ	I(%)
1	1	1	1	2,44	36,8	12
2	0	0	2	2,11	42,8	100
3	0	2	2	1,50	62,1	47
4	1	1	3	1,27	74,4	5
5	2	2	2	1,22	78,3	11

Tabella 5-2 Informazioni relative ai riflessi identificati nel diffrattogramma dell'ossido MgO: indici di Miller dei piani reticolari, distanza tra i differenti piani e angolo 2θ al quale si ha il riflesso relativo allo specifico piano.

I dati ricavati dal diffrattogramma e riportati in Tabella 5-1 e il confronto effettuato con il database inserito nel programma di elaborazione ci permettono di verificare l'avvenuta formazione della fase della brucite. Nello specifico la formazione di tale composto, oltre che dal confronto con il database, è confermata dalla presenza di riflessi caratteristici dei composti idrotalcitici come quelli situati a angoli 2θ di circa 18°, 38°, 59° e 62°¹.

La trasformazione della fase idrotalcitica della brucite in quella dell'ossido MgO per trattamento termico a 450°C viene confermata dallo spostamento o dalla scomparsa di alcuni riflessi. Come si può notare dal diffrattogramma riportato in Figura 5-1, rispetto alla brucite, nello spettro ottenuto dall'analisi dell'ossido sono scomparsi i picchi situati ad angolo 2θ pari a 18°, 51° e 59°; mentre il riflesso incentrato ad angolo 2θ di 38° subisce uno spostamento. Queste variazioni e il confronto effettuato con il database permettono di confermare la formazione della fase dell'ossido puro MgO a seguito della variazione della struttura cristallina.

La stessa tipologia di caratterizzazione è stata effettuata sul precursore e sull'ossido misto derivante dalla decomposizione termica anche per l'ossido misto Mg/Fe/O.

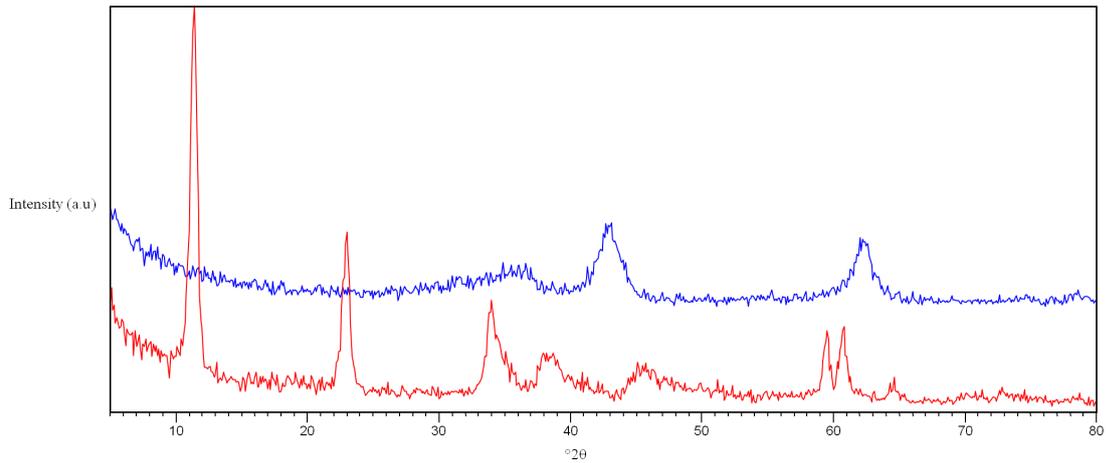


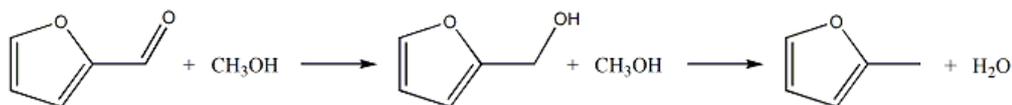
Figura 5-2 *Diffratogrammi precursore idrotalcitico Mg/Fe/CO₃ (—) e dell'ossido misto Mg/Fe/O (—) ottenuto per decomposizione termica.*

In maniera analoga a quanto descritto in precedenza, anche in questo caso, mediante il confronto effettuato con il database inserito nel programma di elaborazione e grazie all'identificazione di riflessi caratteristici come quelli situati ad angoli 2θ di circa 10° , 59° e 60° è possibile confermare la formazione della struttura idrotalcitica per il precursore Mg/Fe/CO₃. È inoltre possibile confermare la variazione della struttura cristallina e quindi la formazione della fase dell'ossido misto Mg/Fe/O in quanto confrontando i due diffratogrammi riportati in Figura 5-2 è possibile notare come alcuni riflessi scompaiano, per esempio quelli ad angoli 2θ di 12° , 22° e 34° .

5.3 Prove catalitiche

5.3.1 Introduzione

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per la reazione di riduzione della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MFU) in fase gas utilizzando CH_3OH come fonte di idrogeno (Schema 5-1).



Schema 5-1 Schema di riduzione della FU a FAL e MFU via H-transfer in presenza di CH_3OH .

Inizialmente sono state effettuate delle prove in bianco, in assenza di catalizzatore all'interno del reattore, per verificare che nelle condizioni di reazione nelle quali vengono poi svolti i test catalitici il sistema non presenti alcuna "attività" verso il substrato, attività che se presente porterebbe ad una conversione della FU in assenza dei sistemi catalitici. Queste prove sono importanti anche per valutare la stabilità termica della FU nelle condizioni operative di reazione ($T = 250\div 500^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h). I test eseguiti aumentando progressivamente la temperatura hanno portato ad una conversione nulla della FU (Figura 5-3), confermandone la stabilità nelle condizioni studiate.

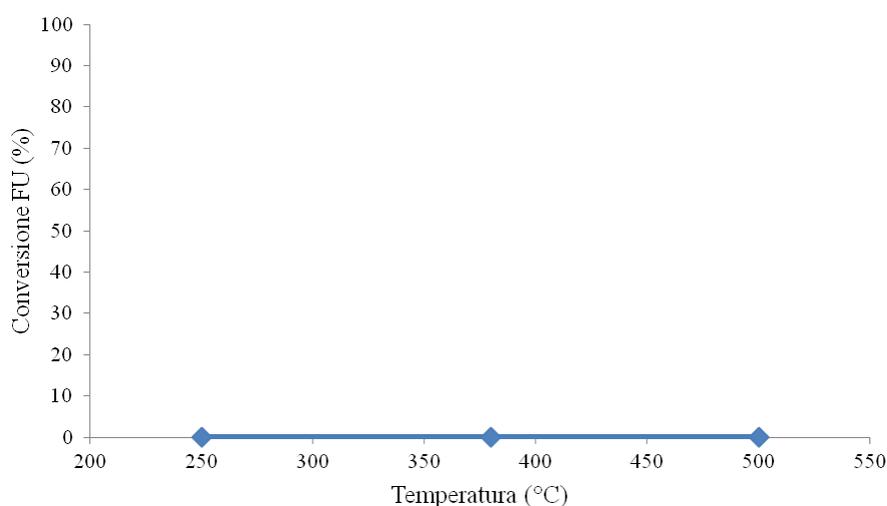


Figura 5-3 Andamento della conversione della FU in funzione della temperatura. Condizione di reazione: no catalizzatore, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h.

Dopo il monitoraggio dell'effetto della temperatura sulla FU, sono state eseguite altre prove in bianco necessarie per effettuare la taratura della pompa di alimentazione del substrato in modo da determinarne la quantità precisa che viene alimentata durante il tempo di reazione. Tale quantità, identificata come le moli calcolate in uscita, viene ricavata tramite analisi HPLC della soluzione contenuta nell'accumulo post reattore dove vengono raccolti la FU e gli eventuali prodotti di reazione; questa risulta essere leggermente differente dalla quantità di FU ricavata per pesata della siringa con la quale viene alimentata la FU, che pesata prima e dopo il test dovrebbe permettere di identificare le moli alimentate ma, come si nota in Tabella 5-3, risulta affetta da un errore.

n° bianco	mol teoriche	mol calcolate FU (da differenza di massa)	mol FU calcolate in uscita (da analisi HPLC)	Differenza %
1	7,35E-03	6,64E-03	6,28E-03	6
2	7,35E-03	6,52E-03	6,07E-03	7
3	7,35E-03	6,75E-03	6,22E-03	8

Tabella 5-3 Dati relativi alla differenza tra le moli reali e teoriche di FU alimentate durante la taratura del sistema di alimentazione.

Infatti, come si può notare in Tabella 5-3 vi è una differenza tra le moli calcolate in uscita e quelle calcolate dalla differenza di massa; in particolare queste ultime sono sempre maggiori e ciò probabilmente è dovuto al sistema di alimentazione della FU, che provoca piccole perdite di substrato durante le operazioni di fissaggio e rimozione della siringa. Tenendo conto di questi risultati per diminuire gli errori di calcolo su conversione, selettività e bilancio al carbonio è stata fatta una media dei valori reali di FU alimentata e preso questo valore come quantità fissa che viene alimentata in impianto durante i test catalitici.

5.3.2 Attività catalitica dell'ossido puro MgO

In questa parte del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica del sistema costituito dall'ossido puro MgO in funzione della temperatura di reazione, tempo di reazione e tempo di contatto. Nelle condizioni ottimali di esercizio è stata poi valutata anche la stabilità del sistema catalitico mediante prove di riutilizzo a seguito di rigenerazione in aria; sempre in queste condizioni di temperatura e tempo di contatto sono state effettuate prove, alimentando possibili intermedi e prodotti, per determinare il possibile meccanismo di reazione e di formazione dei sottoprodotti.

Ogni prova è stata eseguita nelle seguenti condizioni operative:

- Rapporto molare FU:CH₃OH = 1:10;
- Composizione dell'alimentazione: 5% mol FU, 50% mol CH₃OH, 45% N₂;
- Portata volumetrica sul letto catalitico = 60 ml/min;
- P = 1 Atm;
- T = 200÷500°C;
- Tempo di contatto $\tau = 0,1\div 1,1$ s;
- Tempo di reazione = 1÷3 h.

Per tutti i test catalitici eseguiti utilizzando come sistema catalitico l'ossido puro MgO, composto che presenta spiccate caratteristiche basiche, è necessario effettuare un processo di pre-trattamento termico a 450°C in aria in maniera tale da rimuovere l'eventuale CO₂ adsorbita sulla superficie del catalizzatore. Questo trattamento è necessario in quanto, in lavori precedenti, è stato dimostrato che il catalizzatore presenta prestazioni differenti se sottoposto o meno a de carbonatazione.

5.3.2.1 Effetto della temperatura

Lo studio dell'effetto della temperatura è stato eseguito nelle condizioni operative sopra riportate utilizzando un tempo di contatto pari a 0,5 s inizialmente ottenuto con pellets di dimensioni 30-60 mesh e variando la temperatura di reazione nell'intervallo 200÷500°C.

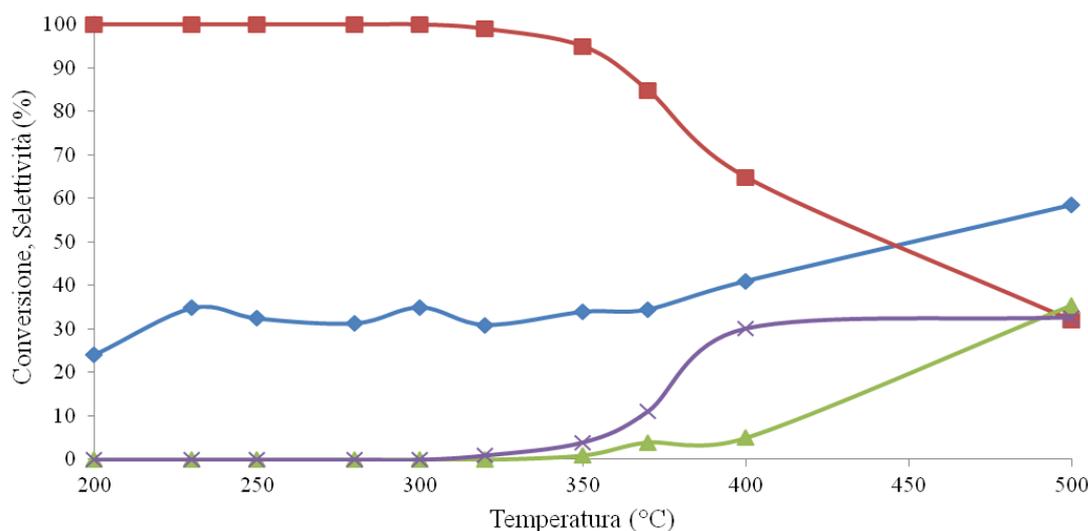


Figura 5-4 Andamento di conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: $5\% \text{ mol}$, $\text{CH}_3\text{OH}: 50\% \text{ mol}$, $\text{N}_2: 45\% \text{ mol}$, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h .

Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \times C-loss.

Il grafico in Figura 5-4 mostra che il catalizzatore a base di MgO è attivo nella riduzione della FU in fase gas utilizzando CH_3OH come fonte di idrogeno. A bassa temperatura, fino a 300°C , l'unico prodotto di riduzione ottenuto è il FAL con selettività del 100%; aumentando progressivamente la temperatura si osserva una diminuzione della selettività in FAL dovuta a reazioni di degradazione del substrato e reazioni parassite che portano alla formazione di sottoprodotti non desiderati; ma anche alla formazione di MFU, prodotto di idrogenolisi consecutiva dell'alcol furfurilico. Quest'ultima diventa rilevante a temperature superiori ai 400°C , permettendo di ottenere a 500° una selettività del 36% in MFU.

I prodotti di degradazione e i sottoprodotti, nel grafico in Figura 5-4, possono essere stimati dal bilancio al carbonio (C-loss) effettuato sulla componente organica aromatica alimentata in impianto; come si può facilmente notare aumentando la temperatura la mancanza di chiusura o meno di tale valore diventa sempre più importante fino a raggiungere alle temperature di 400 e 500°C il 30%. Per identificare gli eventuali sottoprodotti e l'eventuale formazione di oligomeri e composti pesanti sulla superficie del catalizzatore sono state eseguite differenti tipologie di analisi e caratterizzazioni sia sui catalizzatori scaricati a fine reazione come, TGA, Raman, sia sulle soluzioni degli accumuli post reattore (GC-MS).

Un'altra problematica rilevante che è possibile ricavare dall'analisi del grafico in Figura 5-4 e dalla seconda colonna riportata nella Tabella 5-4, è quella relativa all'andamento della conversione della FU. Questa, come si può notare, presenta un andamento praticamente costante in un intervallo di temperatura molto ampio, in quanto a 250°C si ha una conversione del 35%, valore che a 400 °C aumenta solo fino al 41%. Questi valori, considerando un errore di circa il 5% sulle analisi, possono essere considerati praticamente lo stesso numero e possono portare ad ipotizzare che il sistema nelle condizioni nelle quali sono state effettuate le prove si trovi in regime diffusivo.

Temperatura (°C)	Conversione, Selettività (%)			
	FU	FAL	MFU	C-loss
200	24	100	0	0
230	35	100	0	0
250	32	100	0	0
280	31	100	0	0
300	35	100	0	0
320	31	99	0	1
350	34	95	1	4
370	35	85	4	11
400	41	65	5	30
500	59	32	35	33

Tabella 5-4 Conversione della FU e selettività nei diversi prodotti in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

Identificazione dei sottoprodotti

In questa parte del lavoro l'obiettivo è stato quello di effettuare analisi GC-MS sulle soluzioni degli accumuli post reattore per verificare l'eventuale presenza di sottoprodotti. Queste analisi in particolare hanno permesso di confermare la presenza di sottoprodotti per le prove eseguite a temperature superiori ai 350°C e di identificarli come dei ciclopentanoni più o meno alchilati e con diversi gradi di insaturazione (Figura 5-5).

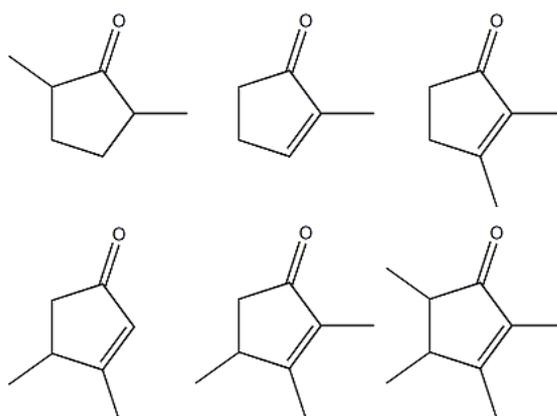
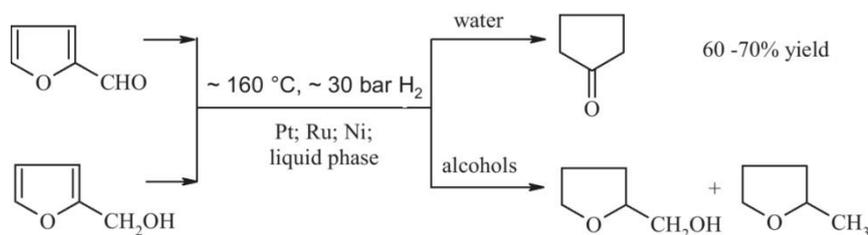


Figura 5-5 Principali sottoprodotti di reazione formati per temperature di reazione maggiori i 350°C.

Ricerche in letteratura hanno confermato la validità dei risultati ottenuti in quanto è noto e riportato in diversi casi che la FU in presenza di H₂ e di catalizzatori a base di metalli nobili come Pt, Ru o Ni subisce un riarrangiamento che la trasforma in ciclopentanone. Per esempio Hronec et al. sono stati in grado di ottenere, in fase liquida e con catalizzatori a base di Pt, Ru, Ni, rese del 60-70% in ciclopentanone alla temperatura di 160°C e 30 bar di H₂ (Schema 5-2)².



Schema 5-2 Schema del riarrangiamento attraverso il quale la FU viene convertita a ciclopentanone con catalizzatori a base di Pt, Ru o Ni 2.

Sempre il gruppo di ricerca di Hronec è stato in grado di ottenere rese maggiori del 70% in ciclopentanone partendo da FU con sistemi a base di Pt/C a 160°C e con 80 bar di H₂³.

Nel nostro caso è molto interessante il fatto che si vengano ad ottenere questi prodotti nonostante la reazione venga effettuata in condizioni molto differenti rispetto a quelle di letteratura, ovvero utilizzando CH₃OH come fonte di idrogeno e non H₂ molecolare e catalizzatori non a base di metalli nobili ma capaci di attivare il metanolo per reazioni di H-transfer; questo in particolare ci permette di poter affermare che tale riarrangiamento nel nostro caso avviene sì per riduzione ma attraverso un meccanismo di H-transfer.

Una volta scoperta la presenza di tali sottoprodotti si è cercato di quantificarli per valutare quale fosse la loro influenza sul bilancio al carbonio in quanto in prima analisi sono stati inclusi nel C-loss. Le analisi eseguite sottolineano che l'MgO è in grado di catalizzare le reazioni parassite che portano alla formazione dei ciclopentanoni a temperature superiori ai 350°C ma questi vengono prodotti in quantità molto basse, infatti come riportato nella colonna n° 5 della Tabella 5-5 si ottiene come valore massimo una selettività del 7% a 500°C. La quantificazione di questi sottoprodotti permette di ridurre, anche se in minima parte, la mancanza di chiusura del bilancio al carbonio.

Conversione, Selettività (%)					
Temperatura (°C)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
200	24	100	0	0	0
230	35	100	0	0	0
250	32	100	0	0	0
280	31	100	0	0	0
300	35	100	0	0	0
320	31	99	0	0	1
350	34	95	1	0	4
370	35	85	4	2	9
400	41	65	5	3	27
500	59	32	35	7	26

Tabella 5-5 Conversione della FU e selettività nei diversi prodotti dopo la quantificazione dei ciclopentanoni in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: P = 1 atm, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto τ = 0,5 s, tempo di reazione 1 h.

Caratterizzazione sui catalizzatori scaricati

In questa parte del lavoro di tesi verranno descritte le caratterizzazioni eseguite sui catalizzatori scaricati a fine reazione con l'intento di cercare di capire a cosa sia dovuta la mancanza di chiusura del bilancio al carbonio in funzione dell'aumento della temperatura di reazione (Figura 5-4); in particolare l'attenzione è stata focalizzata sulla possibilità di ricavare delle informazioni utili a questo scopo mediante l'utilizzo di analisi termogravimetriche e termiche differenziali (TGA-DTA) e spettroscopia Raman.



Figura 5-6 Catalizzatore a base di MgO: a sinistra campione fresco, a destra campione scaricato dalla prova catalitica effettuata a 500°C.

La prima ipotesi per spiegare questo andamento è che sulla superficie del catalizzatore durante la reazione vengano a formarsi dei depositi carboniosi tipo coke perché, come si può vedere in Figura 5-6 il catalizzatore fresco è bianco mentre quello scaricato dalla prova eseguita a 500°C è nero. Per cercare di valutare la quantità di composti carboniosi depositati sulla superficie del catalizzatore sono state eseguite analisi TGA e DTA sul campione fresco calcinato alla temperatura di 450°C e sui campioni scaricati dalle prove catalitiche effettuate alle diverse temperature, in modo tale da verificare se fosse possibile instaurare una relazione tra l'eventuale perdita in peso e la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio.

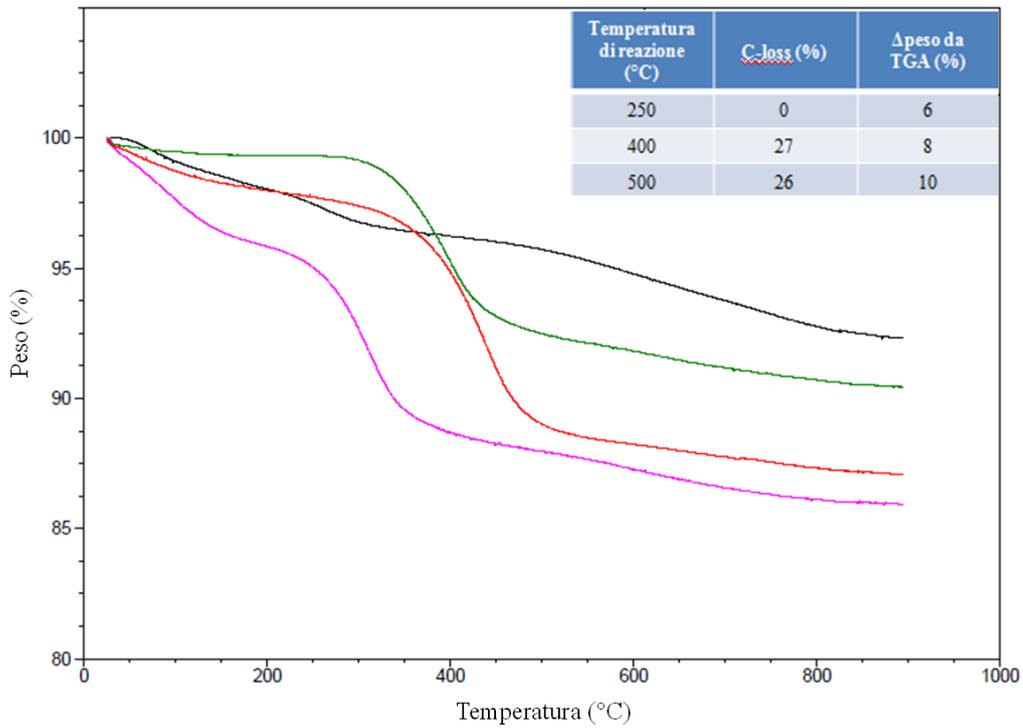


Figura 5-7 Analisi TGA eseguita in aria: (—) TGA campione fresco calcinato a 450°C, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a 500°C, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a 400°C, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a 250°C.

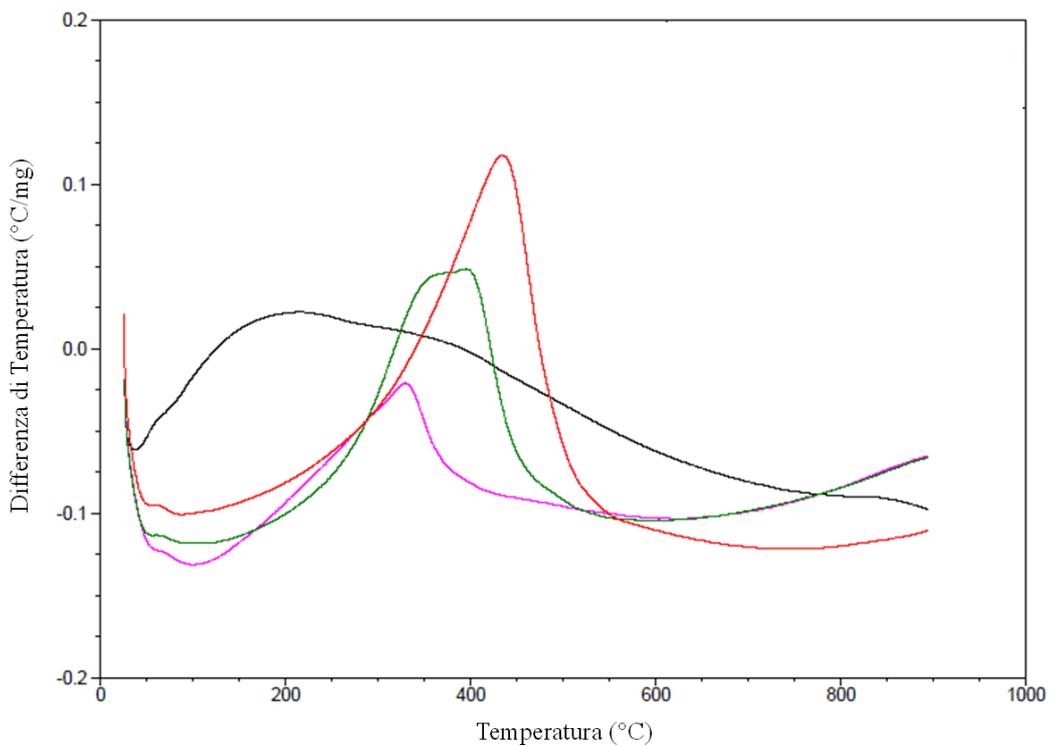


Figura 5-8 Analisi DTA eseguita in aria: (—) TGA campione fresco calcinato a 450°C, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a 500°C, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a 400°C, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a 250°C.

Come si può notare dalla Figura 5-7 dall'analisi termogravimetrica eseguita sui campioni utilizzati in reazione a 250, 400 e 500°C per un'ora viene registrata una perdita in peso rispettivamente del 6%, 8% e 10% circa. Tale perdita viene calcolata dal punto di flesso che precede la perdita a quello che la segue. Questo fenomeno è associato ad un picco esotermico (Figura 5-8) indice del fatto che questa perdita di peso è associabile alla combustione che subiscono i depositi carboniosi; nello specifico come si può notare anche dalla tabella riportata nel termogramma l'aumento della perdita di peso subita dal catalizzatore che viene registrata in funzione dell'aumento della temperatura di reazione è in accordo con il progressivo aumento che subisce la mancanza al bilancio al carbonio. In modo analogo si può spiegare anche la maggiore differenza di temperatura registrata dalla DTA (Figura 5-8), questa infatti aumenta all'aumentare della temperatura di reazione ed è in accordo con la combustione di una maggiore quantità di pesanti che si sono formati sulla superficie del catalizzatore. Un'ulteriore informazione interessante che è possibile ricavare dall'analisi dei termogrammi è che all'aumentare della temperatura di reazione si verifica un progressivo incremento della temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso, segno che probabilmente le specie carboniose che si vengono a formare sulla superficie del catalizzatore assumono progressivamente una struttura più ordinata e più stabile dal punto di vista termico.

Ipotizzando che questa perdita sia dovuta a specie di coke di tipo grafítico o diamante è stato effettuato un calcolo per stimare quanto questi depositi influenzino il bilancio al carbonio. Per fare questo in particolare la perdita in peso è stata convertita in moli di carbonio:

$$\text{moli } C_{da\ TGA} = \frac{\Delta m}{PM_C}$$

Confrontando quindi le moli di carbonio ottenute secondo questa ipotesi con quelle mancanti per chiudere il bilancio si può ipotizzare che le specie che si depositano non siano costituite ne da coke di tipo grafítico ne di tipo diamante in quanto le moli trovate sono molto superiori di quelle mancanti.

Un'ipotesi che può essere fatta è che sulla superficie del catalizzatore si vengano a formare delle specie oligomeriche derivanti da fenomeni di condensazione o polimerizzazione che avvengono tra le specie furaniche coinvolte nella reazione, in

particolare la FU e il FAL. Risultati che supportano questa ipotesi sono presenti anche in letteratura. Ad esempio Hronec et al. riportano come la formazione di catene polimeriche derivanti dalla polimerizzazione del FAL sia in grado di modificare la selettività del processo con il quale la FU subisce il riarrangiamento per formare ciclopentanone, processo che viene eseguito in fase acquosa utilizzando classici sistemi catalitici di riduzione come Pt/C e Pd/C a temperature comprese tra i 150 e 175°C con pressione di H₂ pari a 30÷80 bar ⁴.

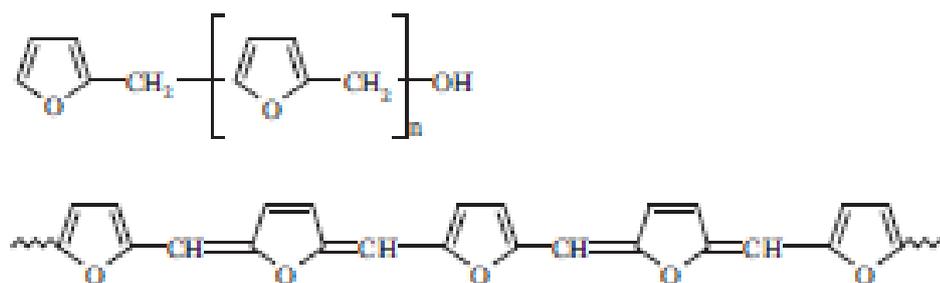


Figura 5-9 Struttura dei polimeri di natura furanica che si ipotizza vengano a formarsi sulla superficie del catalizzatore **4**.

In Figura 5-9 sono riportate le due possibili strutture di questi polimeri che è inoltre noto che si vengono a formare in acqua a temperature maggiori dei 130°C in condizioni debolmente acide ⁵.

Rodriguez et al. si sono invece occupati della sintesi e della caratterizzazione di polimeri derivanti dal FAL e aventi struttura analoga a quello riportato nella parte alta della Figura 5-9; in particolare analisi termogravimetriche e termiche differenziali eseguite in aria riportano che tali specie polimeriche subiscono una perdita in peso associata ad un picco esotermico a temperature prossime ai 330°C ⁶.

Un'ulteriore prova è stata riscontrata nel lavoro di Kikhtyanin et al. i quali riportano come la formazione di pesanti sulla superficie del catalizzatore ne provochi una rapida disattivazione in processi eseguiti in fase liquida con zeoliti e volti allo studio della reazione di condensazione aldolica tra la FU e acetone; analisi termogravimetriche eseguite in aria sui catalizzatori utilizzati in queste prove riportano perdite in peso a temperature comprese tra i 380 e i 460°C ⁷.

Come riportato in precedenza le analisi termogravimetriche e termiche differenziali eseguite sui campioni scaricati dalle prove catalitiche effettuate a 400 e 500°C presentano una perdita in peso tra i 350 e i 450°C associata ad un picco esotermico; mettendo quindi insieme tutte le informazioni in nostro possesso, sia sperimentali che di

letteratura, possiamo quindi confermare che sulla superficie del catalizzatore non si vengono a formare depositi carboniosi di tipo coke grafite o diamante ma più plausibilmente delle specie oligomeriche simili ai polimeri furanici riportati in Figura 5-9 in quanto dalle analisi termogravimetriche le temperature alle quali vengono registrate le perdite di peso, dovute alla combustione dei pesanti, sono leggermente superiori rispetto a quelle eseguite sui polimeri furanici ma neanche associabili alla combustione di coke di tipo grafite.

Avendo trovato numerose prove che avvalorano l'ipotesi secondo la quale sulla superficie del catalizzatore si vengono a formare dei composti oligomerici pesanti è stato effettuato un calcolo per stimare quanto questi influenzino il bilancio al carbonio; per fare questo la perdita in peso registrata è stata convertita in moli di unità strutturale considerando come peso molecolare quello dell'unità ripetitiva del composto riportato nella parte alta della Figura 5-9, ovvero 80g/mol:

$$\text{moli unità ripetitiva} = \frac{\Delta m_{TGA}}{PM_{\text{unità ripetitiva}}}$$

Come viene riportato in Tabella 5-6 le moli ricavate dall'analisi termogravimetrica sono confrontabili con quelle mancanti al bilancio e calcolando una ipotetica selettività in composti pesanti che si formano sul catalizzatore si riesce a ottenere un miglioramento del bilancio.

Δm TGA (g)	moli unità ripetitiva da TGA	moli FU mancanti al bilancio
0,0285	3,563 E-4	1,30 E-3

Tabella 5-6 Confronto tra le moli di pesanti ricavate dall'analisi termogravimetrica e le moli mancanti al bilancio al carbonio.

Infine sulla base del ragionamento appena fatto si è riusciti ad effettuare una stima dell'influenza che la formazione di questi composti pesanti ha nelle prove che sono state eseguite nello studio di temperatura effettuato e come anticipato, rispetto ai dati riportati in Tabella 5-4, si riesce parzialmente a migliorare il bilancio al carbonio (Tabella 5-7). Questi dati mostrano come la quantità di pesanti che si formano sul catalizzatore aumenta all'aumentare della temperatura prova del fatto che le reazioni parassite che

portano alla condensazione e alla formazione delle specie oligomeriche sono favorite ad alte temperature.

Temperatura (°C)	Conversione, Selettività (%)					
	FU	FAL	MFU	CP	Pesanti	C-loss
200	24	100	0	0	0	0
230	35	100	0	0	0	0
250	32	100	0	0	0	0
280	31	100	0	0	0	0
300	35	100	0	0	0	0
320	31	99	0	0	0	1
350	34	95	1	0	0	4
370	35	85	4	2	1	8
400	41	65	5	3	4	23
500	59	32	35	7	5	21

Tabella 5-7 Dati relativi a conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione, considerando la formazione dei pesanti per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1$ atm, rapporto molare FU: $CH_3OH = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5$ s, tempo di reazione 1 h.

Ulteriori prove che permettono di supportare l'ipotesi secondo la quale sulla superficie del catalizzatore si vengano a formare dei depositi carboniosi pesanti derivanti dalla condensazione delle specie furaniche coinvolte nella reazione è stato cercato di ottenerle mediante spettroscopia Raman in quanto è noto in letteratura che questa tecnica permette di identificare la tipologia di coke e di depositi pesanti che si vengano a formare grazie alla presenza di bande specifiche (Tabella 5-8)⁸.

Tipo banda	Raman shift (cm ⁻¹)	Specie carboniosa
G1	1580	Grafite cristallina: banda dovuta allo stretching di atomi di C sp ² tipici della grafite
D1	1350	Carbonio diamante: banda dovuta a atomi di C sp ³ presenti nella forma allotropica Diamante, ma anche in difetti in una struttura sp ²
D2	1620	Presente come spalla della banda G e dovuta a moti vibrazionali di fasi grafite
D3	1500	Banda dovuta alla presenza di carbonio amorfo presente in molecole organiche
D4	1200	Banda attribuita a moti vibrazionali di strutture grafitiche disordinate

Tabella 5-8 Bande raman caratteristiche delle specie carboniose che si possono formare sulla superficie del catalizzatore. Il segnalibro non è definito..

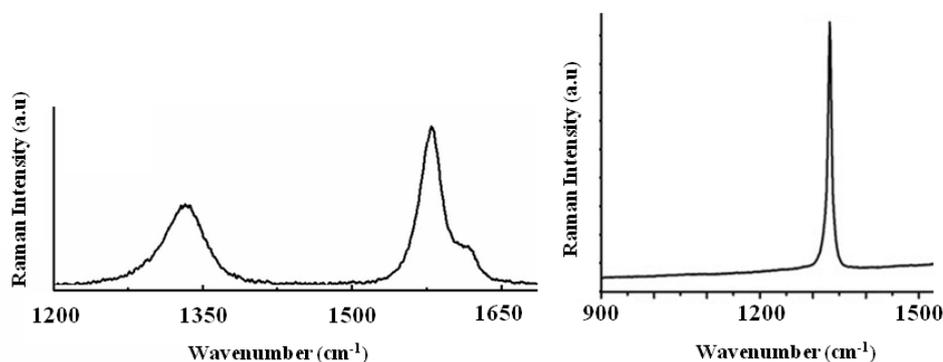


Figura 5-10 Esempio di spettro Raman eseguito su grafite (a sinistra) e su diamante (a destra) ^{9,10}

Tenuto conto di quanto riportato in letteratura è stato deciso di iniziare ad effettuare le analisi Raman sul campione utilizzato nella prova eseguita a 500°C in quanto è quella temperatura alla quale viene registrata una perdita del 33% al bilancio al carbonio; lo spettro ottenuto è riportato in Figura 5-11 e come si può notare nella finestra compresa tra i 2000 cm⁻¹ e i 900 cm⁻¹ presenta due bande caratteristiche e attribuibili a depositi carboniosi presenti sulla superficie. La prima è incentrata circa a 1600 cm⁻¹ e può essere identificata come la banda che in letteratura viene denominata G1 e dovuta allo stretching di atomi di C sp² tipici di una struttura aromatica come potrebbe essere quella di una specie di tipo grafitico; la seconda è invece centrata circa a 1350 cm⁻¹ e in

letteratura viene identificata come banda D1 e dovuta ad atomi di C sp^3 presenti in una struttura di tipo diamante ma anche a difetti presenti in strutture con atomi di C sp^2 .

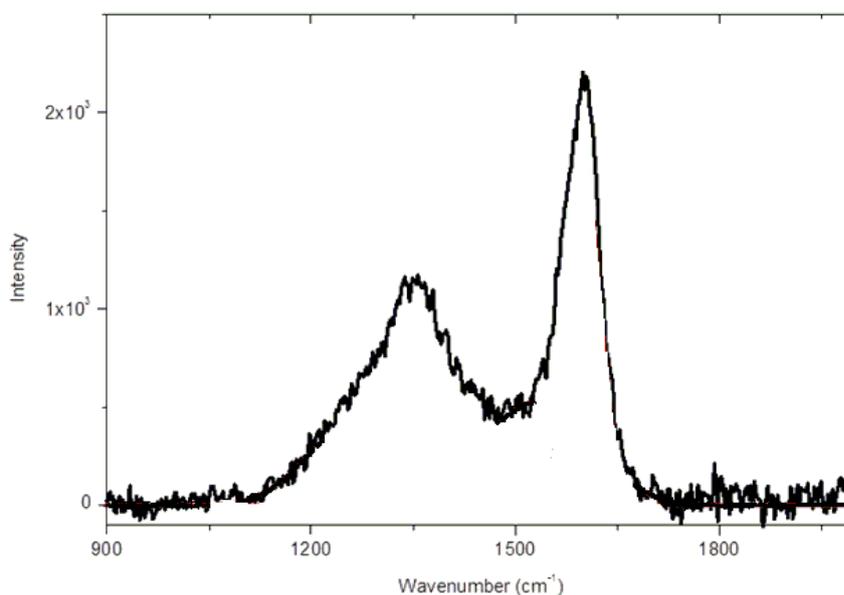


Figura 5-11 Spettro Raman del catalizzatore utilizzato nella prova catalitica eseguita a 500°C.

La presenza di queste bande permette di confermare che nelle condizioni di reazione utilizzate all'aumentare della temperatura si vengono a formare dei depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore; confrontando però lo spettro ottenuto dalle analisi sui sistemi scaricati con quello riportato in Figura 5-10 relativo ad analisi eseguite su grafite cristallina e carbonio diamante si può notare come ci siano delle differenze tra le forme dei picchi registrati, sintomo del fatto che le specie che si sono formate sulla superficie hanno una struttura prevalentemente amorfa invece che cristallina e ordinata come sono grafite e diamante. Bisogna inoltre riportare altre due considerazioni interessanti relative alle analisi Raman: la prima è relativa all'intensità delle bande che sono presenti nello spettro in Figura 5-11 che come si può notare è molto bassa e una spiegazione potrebbe essere che la quantità di depositi pesanti aventi una struttura ordinata e quindi responsabili della formazione del segnale è molto limitata rispetto alla totalità dei depositi che si formano, ma questo è un'ulteriore prova del fatto che ciò che si viene a formare sulla superficie del catalizzatore abbia una struttura prevalentemente amorfa. La seconda informazione è relativa agli Spettri Raman eseguiti sui campioni scaricati da prove catalitiche eseguite a temperature più basse di 500°C, per esempio a 370°C, che portano mancanze al bilancio al carbonio più basse rispetto alla prova effettuata a 500°C ma comunque abbastanza rilevanti e che al Raman non permettono di ricavare

informazioni utili in quanto danno problematiche di fluorescenza e non presentano le caratteristiche bande attribuibili a depositi ordinati come visto sopra per il campione a 500°C. Questa però è un'informazione importante in quanto ci permette di poter affermare che la struttura dei depositi che si vengono a formare sul catalizzatore dipende dalla temperatura di reazione e in particolare aumentando questa si ottengono progressivamente delle strutture più ordinate riscontrate dalla formazione delle bande Raman. Queste ipotesi sono anche in accordo con l'evidenza sperimentale registrata dalle analisi termogravimetriche secondo la quale aumentando la temperatura di reazione aumenta anche la temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso del catalizzatore, sintomo del fatto che i depositi assumono, con l'aumento della temperatura, una struttura progressivamente più ordinata e di conseguenza più stabile dal punto di vista termico.

Concludendo quindi questa parte del lavoro relativa alla caratterizzazione dei sistemi scaricati siamo in grado di poter affermare, grazie a prove sperimentali ricavate da analisi TGA e DTA e spettroscopia Raman, che aumentando la temperatura di reazione la mancanza di chiusura del bilancio al carbonio che viene registrata è dovuta alla formazione di composti pesanti derivanti dalla condensazione di unità furaniche. Le analisi effettuate hanno permesso di escludere che tali depositi siano costituiti da coke di tipo grafitico o di tipo diamante e neanche da composti aventi una struttura identica ai polimeri furanici riportati in Figura 5-9 in quanto in entrambe i casi il confronto delle moli di questi composti con quelle mancanti al bilancio al carbonio porta a risultati non convincenti. Nel primo caso le moli identificate risultano molto maggiori di quelle mancanti mentre nel secondo caso minori; questo ci permette di ipotizzare che le specie che si formano sul catalizzatore abbiano una struttura intermedia e che vadano a coprire completamente la mancanza al bilancio al carbonio che viene registrata anche perché, come riportato in Figura 5-7, dall'analisi TGA si registra un progressivo aumento della perdita di peso in funzione di un aumento della temperatura di reazione, stesso andamento che presenta la curva del C-loss.

Conversione, selettività (%)					
Temperatura (°C)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
200	24	100	0	0	0
230	35	100	0	0	0
250	32	100	0	0	0
280	31	100	0	0	0
300	35	100	0	0	0
320	31	99	0	0	1
350	34	95	1	0	4
370	35	85	4	2	9
400	41	65	5	3	27
500	59	32	35	7	26

Tabella 5-9 Dati relativi a conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione, includendo i pesanti nella curva del C-loss per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1$ atm, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5$ s, tempo di reazione 1 h.

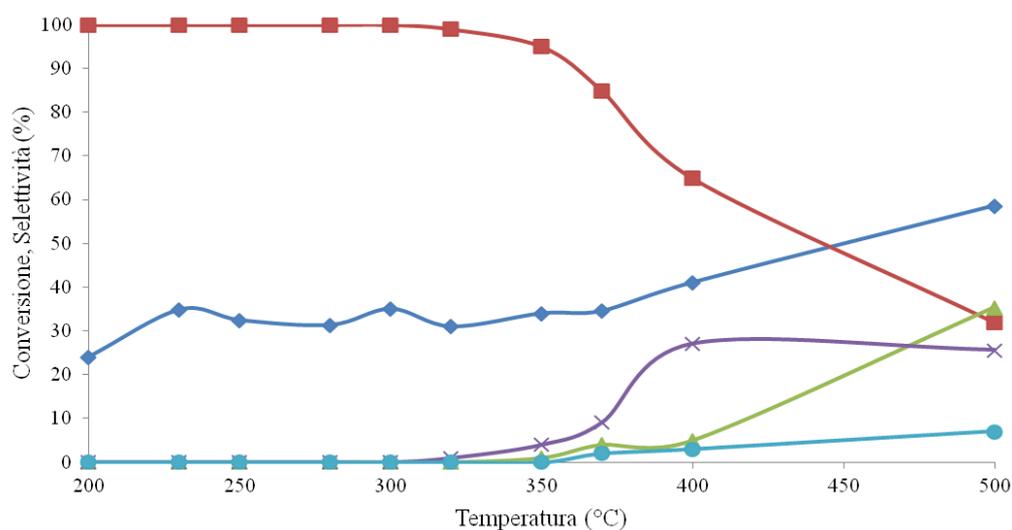


Figura 5-12 Andamento di conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione, includendo i pesanti nella curva del C-loss per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1$ atm, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5$ s, tempo di reazione 1 h. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Verifica della presenza di regime diffusivo

Dall'analisi del grafico riportato in Figura 5-12 si può notare come in un ampio intervallo di temperatura la conversione della FU rimanga più o meno costante quando invece ci si aspetterebbe un suo progressivo aumento; come anticipato in precedenza un'ipotesi fatta per cercare di spiegare questo risultato sperimentale è quella che il sistema nelle condizioni nelle quali sono stati eseguiti i test catalitici possa trovarsi in regime diffusionale. Tale condizione porterebbe ad avere una velocità di reazione osservata e quindi di conseguenza anche una conversione non dipendenti dalla cinetica della trasformazione ma da un fenomeno fisico di diffusione dei reagenti sulla particella di catalizzatore.

In realtà analizzando nello specifico l'atto catalitico si possono presentare due differenti problematiche di diffusione in quanto bisogna considerare sia il fenomeno di diffusione dei reagenti dal cuore della fase fluida omogenea alla superficie del catalizzatore attraverso il film stagnante sia la diffusione interna al poro del catalizzatore (Figura 5-13).

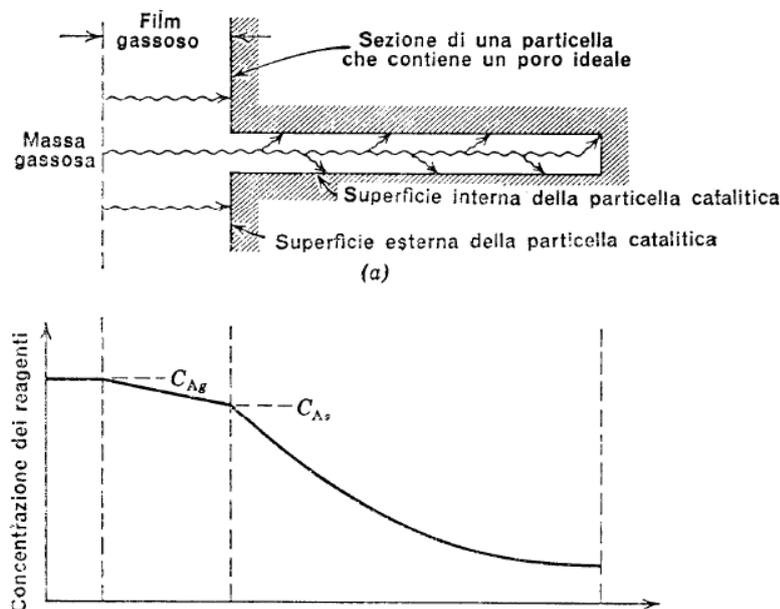


Figura 5-13 Fenomeni diffusionali, resistenze coinvolte nell'atto catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei (sopra) e profilo di concentrazione dei reagenti nella particella di catalizzatore (sotto).

Come descritto in precedenza nella parte sperimentale (4.6.4) basandosi sulla teoria che descrive il fenomeno catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei è possibile eseguire delle prove che permettano di discriminare ed eventualmente confermare la tipologia di fenomeno diffusivo che affligge il sistema.

• **Resistenza alla diffusione esterna nel film stagnante:**

In base a quanto riportato nella parte sperimentale (4.6.4) per verificare se il sistema sia affetto da problematiche di diffusione esterna è necessario effettuare delle prove catalitiche introducendo un inerte nel reattore sopra al letto catalitico mantenendo costanti gli altri parametri di reazione, in particolare la temperatura oppure aumentando la portata volumetrica dei reagenti mantenendo costante anche il tempo di contatto. Infatti se il sistema si trova in regime di diffusione esterna introducendo un inerte nel reattore o aumentando la portata si dovrebbe ottenere come risultato un aumento della conversione; nei test catalitici eseguiti per dimostrare se si tratti di un problema di questo tipo si è deciso di utilizzare differenti tipologie di inerti come steatite, palline di vetro, graniglia di quarzo e con differenti quantità.

Tipo di inerte	Conversione, Selettività (%)			
	FU	FAL	MFU	C-loss
<i>No inerte</i>	33	95	0	5
<i>Steatite (1 cm)</i>	35	97	0	3
<i>Graniglia di quarzo (metà reattore)</i>	35	96	0	4
<i>Graniglia di quarzo (reattore pieno)</i>	33	100	0	0
<i>Palline di vetro (reattore pieno)</i>	34	100	0	0
<i>No inerte ma Portata Volumetrica doppia</i>	32	100	0	0

Tabella 5-10 Conversione e selettività in funzione della tipologia di inerte inserito nel reattore per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 320^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

In Tabella 5-10 sono riportati i risultati ottenuti e come si può visualizzare più facilmente nel grafico riportato in Figura 5-14 le prove eseguite introducendo l'inerte all'interno del reattore non portano ad ottenere l'ipotizzato aumento di conversione e quindi questo ci porta a poter concludere che il sistema nelle condizioni di reazione non sia affetto da problematiche di diffusione esterna. Per avere un'ulteriore conferma del

fatto che il sistema non sia affetto da questa problematica si è deciso di eseguire una prova nelle stesse condizioni operative utilizzate in precedenza, in particolare temperatura e tempo di contatto, ma aumentando la portata volumetrica della corrente che fluisce all'interno del sistema che nello specifico è stata raddoppiata passando da 60 a 120ml/min; per mantenere lo stesso tempo di contatto avendo raddoppiato la portata è stata raddoppiata anche la quantità di catalizzatore che viene caricata nel reattore. L'aumento della portata volumetrica a parità di dimensioni del reattore provoca un aumento della velocità con cui la miscela gassosa fluisce attraverso il letto catalitico con conseguente perturbazione dell'eventuale regime diffusivo esterno. Anche in questo caso la prova non ha portato all'ipotizzato aumento di conversione che rimane invece sugli stessi valori riscontrati in tutte le altre prove eseguite nelle stesse condizioni operative permettendo quindi di escludere che il sistema sia affetto da una problematica di diffusione esterna.

Avendo dimostrato che non si tratta di un problema di questo tipo la seconda ipotesi che è stata effettuata è che si possa trattare di problematiche di diffusione dei reagenti all'interno dei pori del catalizzatore. Nonostante questo i test effettuati in queste condizioni permettono di dimostrare ulteriormente come questo sistema catalitico a bassa temperatura sia totalmente selettivo nell'idrogenazione selettiva della FU a FAL mediante un meccanismo di H-transfer.

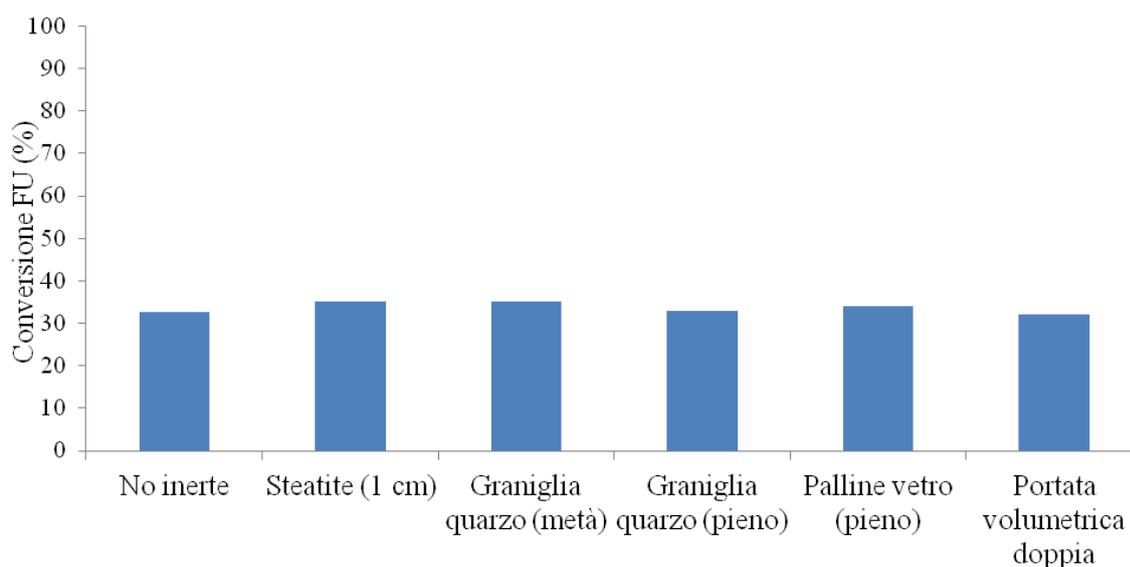


Figura 5-14 Conversione della FU in funzione della tipologia di inerte inserito nel reattore per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 320^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

• **Resistenza alla diffusione interna ai pori:**

In base a quanto riportato nella parte sperimentale (4.6.4) per verificare se il sistema sia affetto da problematiche di diffusione interna alla particella del catalizzatore è necessario effettuare delle prove catalitiche diminuendo progressivamente le dimensioni dei pellets che vengono caricati all'interno del reattore. Infatti se il sistema si trova in regime di diffusione interna la diminuzione delle dimensioni dei pellets di catalizzatore, a parità di condizioni operative, dovrebbe comportare un aumento della conversione.

Nei test che sono stati effettuati per cercare di dimostrare se si trattasse di un problema di questo genere sono state utilizzate tre dimensioni di pellets differenti: 30-60 mesh (500÷250 μm), 40-60 mesh (353÷250 μm) e 80-120 mesh (178÷125 μm).

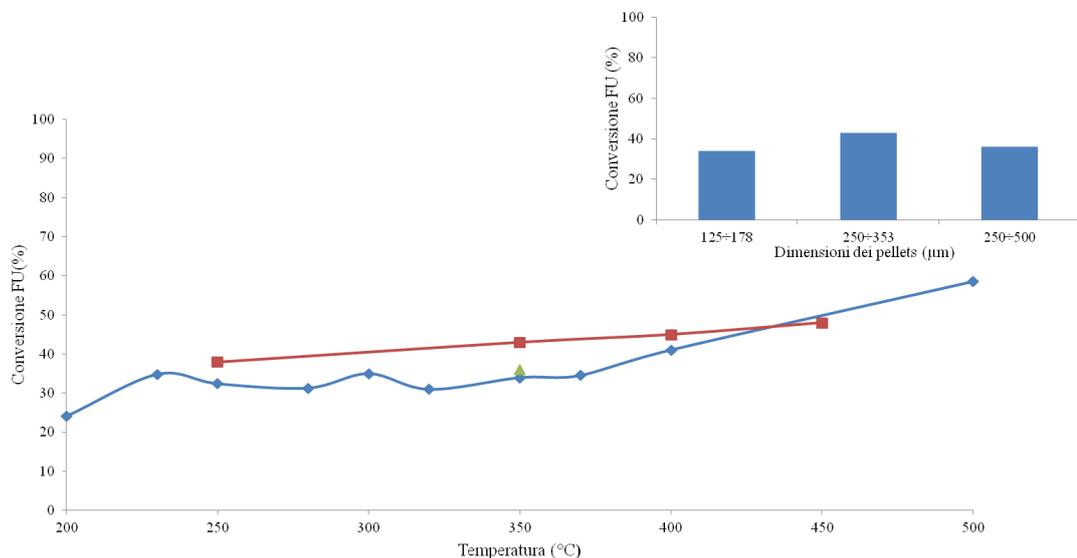


Figura 5-15 Conversione della FU in funzione della temperatura di reazione e pellets di catalizzatore di dimensioni differenti per il sistema MgO. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h. Legenda: ◆ conversione FU (pellets 30-60 mesh), ■ conversione FU (pellets 40-60 mesh), ▲ conversione FU (pellets 80-120 mesh). In alto conversione della FU in Funzione della dimensione dei pellets di catalizzatore alla temperatura di 350°C

Come è possibile notare sia dal grafico riportato in Figura 5-15 che dalla Tabella 5-11, i risultati delle prove catalitiche eseguite diminuendo le dimensioni delle particelle di catalizzatore non hanno portato ai risultati ipotizzati; infatti anche con pellets di dimensioni molto più piccole l'andamento della conversione rimane praticamente identico a quello ottenuto nelle prime prove. In base ai risultati ottenuti da queste prove

siamo in grado di escludere che il sistema nelle condizioni operative utilizzate sia affetto da problematiche di diffusione interna al poro.

Conversione, Selettività (%)						
Dimensioni pellets (mesh)	Temperatura (°C)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
30-60	250	32	100	0	0	0
30-60	300	35	100	0	0	0
30-60	350	34	95	10	0	4
40-60	250	38	100	0	0	0
40-60	350	43	94	1	0	5
40-60	400	45	72	4	3	21
40-60	450	48	57	20	2	21
80-120	350	36	94	1	0	5

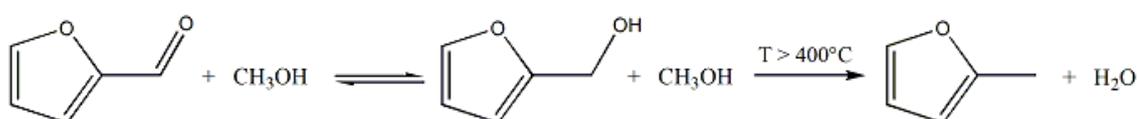
Tabella 5-11 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione e pellets di catalizzatore di dimensioni differenti per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

Avendo escluso con le prove precedenti che il sistema sia affetto da problematiche di diffusione, sia interna che esterna, un'ulteriore ipotesi che è stata fatta per cercare di giustificare l'andamento che presenta la conversione in funzione della temperatura è quella che a bassa temperatura la reazione sia in equilibrio. La riduzione della FU a FAL e MFU nel nostro caso non viene effettuata con H_2 molecolare ma bensì tramite un meccanismo di H-transfer; questo meccanismo di per sé infatti è una reazione di equilibrio che avviene tra un alcol e un composto carbonilico in presenza di un catalizzatore che sia in grado di “trasferire” idrogeno dalla specie alcolica (de-idrogenandola a specie carbonilica) al composto carbonilico che invece viene ridotto ad alcol (Schema 5-3).



Schema 5-3 Meccanismo di riduzione di una specie carbonilica in presenza di un alcol tramite un meccanismo H-transfer.

Come si può notare dallo Schema 5-3 lo stesso catalizzatore può far avvenire la reazione anche in senso opposto. Di conseguenza la conversione costante osservata fino a 350°C potrebbe essere quella di equilibrio per la formazione di FAL.



Schema 5-4 Meccanismo di riduzione della FU a FAL e MFU via H-transfer in presenza di CH₃OH.

Un dato in grado di confermare questa ipotesi è quello che si ottiene quando viene superata la temperatura di 400°C; in queste condizioni infatti il sistema diventa in grado di catalizzare la formazione di MFU e di conseguenza spostare tutto l'equilibrio verso destra con conseguente aumento di conversione permettendo di ottenere a 450°C una conversione del 48% e a 500°C una conversione del 59%. Questa ipotesi è stata poi verificata nelle successive prove catalitiche eseguite a differente tempo di contatto.

5.3.2.2 Effetto del tempo di contatto

Conclusa la parte del lavoro relativa allo studio dell'effetto della temperatura di reazione sulle prestazioni catalitiche del sistema a base di MgO è stato deciso di investigare quale fosse l'effetto del tempo di contatto. In particolare variando il tempo di contatto con il quale vengono eseguite le prove catalitiche l'obiettivo che si vuole raggiungere è quello di ricavare delle informazioni riguardanti il meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU a FAL e MFU; nello specifico le prove catalitiche sono state eseguite alla temperatura di 500°C e variando il tempo di contatto tra 0,1 e 1,1 s. La temperatura di 500°C è stata scelta in quanto è la temperatura alla quale il sistema è in grado di catalizzare la formazione di tutti i prodotti trovati: MFU, CP e pesanti sulla superficie.

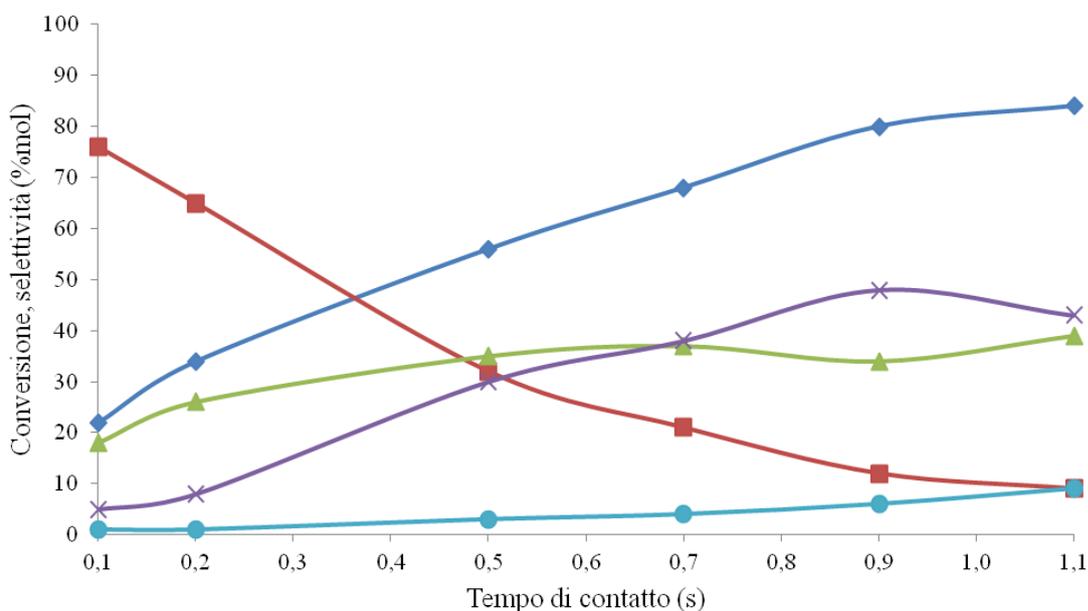


Figura 5-16 Conversione e selettività in funzione del tempo di contatto per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Conversione, Selettività (%)					
Tempo di contatto (s)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss (%mol)
0,1	22	76	18	1	5
0,2	34	65	26	1	8
0,5	56	32	35	3	30
0,7	68	21	37	4	38
0,9	80	12	34	6	48
1,1	84	9	39	9	43

Tabella 5-12 Conversione e selettività in funzione del tempo di contatto per il catalizzatore MgO.
 Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol,
 CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h.

Dall'analisi del grafico riportato in Figura 5-16 e dei valori di conversione e selettività della Tabella 5-12 è possibile dedurre che il FAL è il prodotto primario di riduzione della FU in quanto a tempi di contatto bassi è la specie che viene ottenuta con maggiore selettività, 76% con tempo di contatto pari a 0,1 s, questa tende poi a diminuire progressivamente e in maniera marcata all'aumentare del tempo di contatto fino ad ottenere un valore del 9% a tempo di contatto pari a 1,1 s. Il MFU viene invece identificato come prodotto secondario derivante da un processo di idrogenolisi del FAL in quanto la sua selettività aumenta all'aumentare del tempo di contatto mentre contemporaneamente diminuisce quella in FAL. Per quanto concerne i CP anche loro possono essere considerati prodotti secondari in quanto la loro selettività aumenta, anche se molto poco, all'aumentare del tempo di contatto; in particolare per questi sottoprodotti bisogna ricordare che derivano da un riarrangiamento parassita che avviene, in maniera non discriminata, sulla FU o sul FAL trasformandoli in ciclopentanone il quale nelle condizioni di reazione viene poi alchilato tramite un processo di idrossialchilazione. Infine analizzando la curva del C-loss, nella quale vengono compresi i pesanti, si può osservare come questa tende ad aumentare in maniera significativa all'aumentare del tempo di contatto, segno del fatto che le reazioni

di degradazione che avvengono sulla FU o sui composti furanici e le reazioni che portano alla formazione dei pesanti sono classificabili come reazioni consecutive.

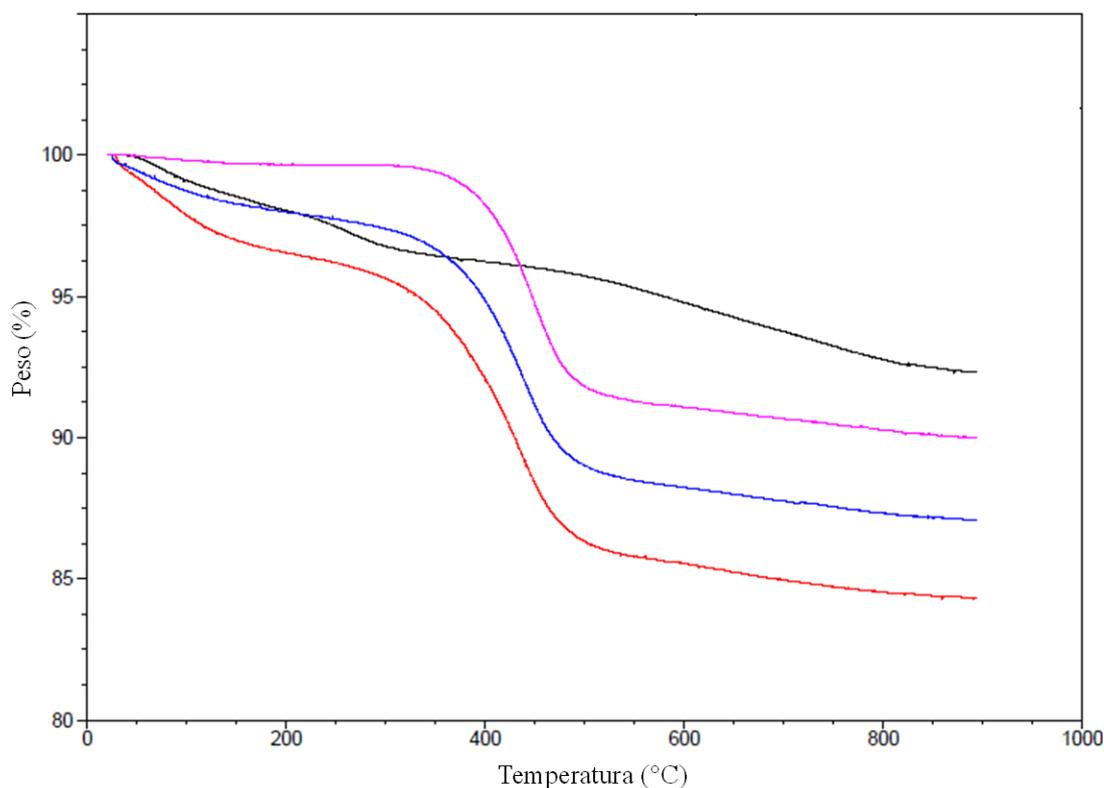


Figura 5-17 Analisi TGA eseguita in aria: (—) TGA campione fresco calcinato a 450°C, (—) TGA e campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 0,1$ s, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 0,5$ s, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 1,1$ s.

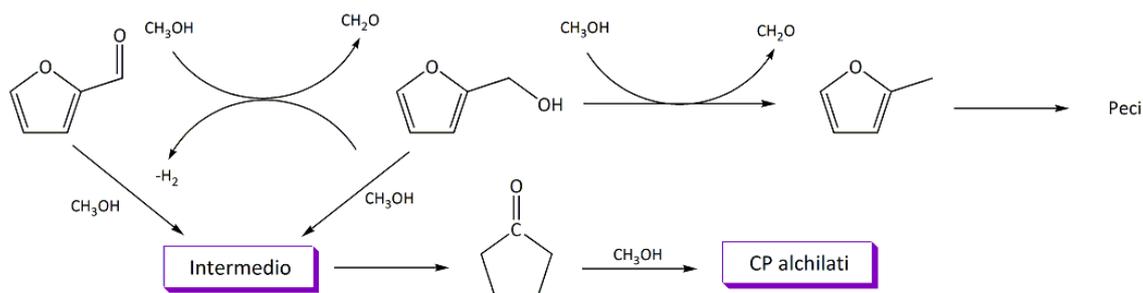
Anche in questo caso la crescente mancanza al bilancio che si registra all'aumentare del tempo di contatto è in accordo con i risultati della analisi TGA eseguite sui campioni scaricati e riportati in Figura 5-17; nello specifico dai termogrammi si nota che la perdita in peso % registrata durante le analisi (considerata tra il punto di flesso precedente la perdita e quello successivo) rimane pressoché costante al diminuire del tempo di contatto su valori di circa il 10%. Questo sembrerebbe in contraddizione con l'andamento della curva C-loss riportata nel grafico in Figura 5-16 anche se in realtà non è così in quanto nelle prove catalitiche la variazione del tempo di contatto è stata ottenuta variando il volume, e quindi la massa, di catalizzatore caricato mantenendo costante la portata volumetrica dei reagenti sul letto catalitico. Tenendo conto di questo si è in grado di convertire la perdita % in perdita netta di peso riferendosi alla massa di catalizzatore caricato in reattore. Nella quarta colonna della Tabella 5-13 viene riportata la perdita in peso globale, considerando tutta la massa di catalizzatore caricato e quindi

dovuta alla rimozione di tutti i pesanti formati durante l'ora di reazione, e come si può notare questa aumenta progressivamente all'aumentare del tempo di contatto in accordo con l'aumento che subisce la mancanza al bilancio, permettendo così di confermare l'ipotesi secondo la quale le reazioni di degradazione e di condensazione che portano alla formazione dei pesanti sono classificabili come consecutive.

τ (s)	m_{cat} caricato (g)	% perdita da TGA	Stima coke formato (g)
0,1	0,0613	10	0,007
0,5	0,3063	10	0,034
1,1	0,6739	10	0,075

Tabella 5-13 Perdita in peso netta, ricavata da analisi TGA, per i catalizzatori utilizzati nelle prove di studio dell'effetto del tempo di contatto.

Mettendo insieme tutte queste informazioni è stato possibile ipotizzare un meccanismo di reazione che permette di considerare tutte le reazioni che sono coinvolte (Schema 5-5).



Schema 5-5 Possibile meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU a FAL e MFU.

Considerazioni analoghe possono essere fatte confrontando i dati delle prove catalitiche eseguite a tempi contatto diversi, 0,5 s e 1,1 s, e stesse temperature (Tabella 5-14).

Conversione, Selettività (%)						
Temperatura (°C)	τ (s)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
250	1,1	54	95	0	0	5
380	1,1	52	75	5	3	17
500	1,1	84	9	39	9	43
250	0,5	32	100	0	0	0
370	0,5	35	85	4	2	9
500	0,5	59	32	35	7	26

Tabella 5-14 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione e tempo di contatto per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1$ atm, rapporto molare FU: $CH_3OH = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h.

A bassa temperatura l'MgO è attivo nella riduzione in fase gas della FU permettendo di ottenere a 250°C il FAL come unico prodotto con selettività prossime al 100% per entrambe i tempi di contatto studiati. Aumentando poi la temperatura si osserva una diminuzione di questa selettività in quanto a partire dai 350°C inizia a formarsi il MFU prodotto di idrogenolisi consecutiva del FAL che si ottiene con selettività del 39% a 500°C e tempo di contatto 1,1 s. Come già ampiamente discusso in precedenza superando la temperatura di 350°C iniziano ad essere catalizzate anche le reazioni parassita che portano alla formazione dei ciclopentanoni come sottoprodotti di reazione, i quali si ottengono con un valore massimo di selettività del 9% alla temperatura di 500°C. Inoltre, al di sopra di questa temperatura iniziano a formarsi i sottoprodotti pesanti derivanti da condensazioni degli anelli furanici ed, anche in questo caso, è stato possibile effettuare una stima della loro quantità mediante analisi termogravimetriche. Come si può notare dai termogrammi riportati in Figura 5-18, aumentando la temperatura di reazione aumenta progressivamente la perdita in peso che subisce il campione arrivando a toccare un massimo del 10% per il catalizzatore scaricato dalla prova eseguita a 500°C. Questo fatto conferma l'ipotesi formulata in precedenza secondo la quale le reazioni che portano alla formazione di questi composti oligomerici

siano favorite ad alte temperature. Inoltre aumentando la temperatura di reazione aumenta anche la temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso sul campione scaricato; questo può essere imputato al fatto che un incremento della temperatura, favorendo le reazioni di condensazione, induce la formazione di composti oligomerici con catene macromolecolari più lunghe e quindi più stabili dal punto di vista termico. Una volta ricavate le perdite in peso da queste analisi è poi stata stimata la quantità di composti pesanti presenti sul catalizzatore in maniera analoga a quanto descritto in precedenza.

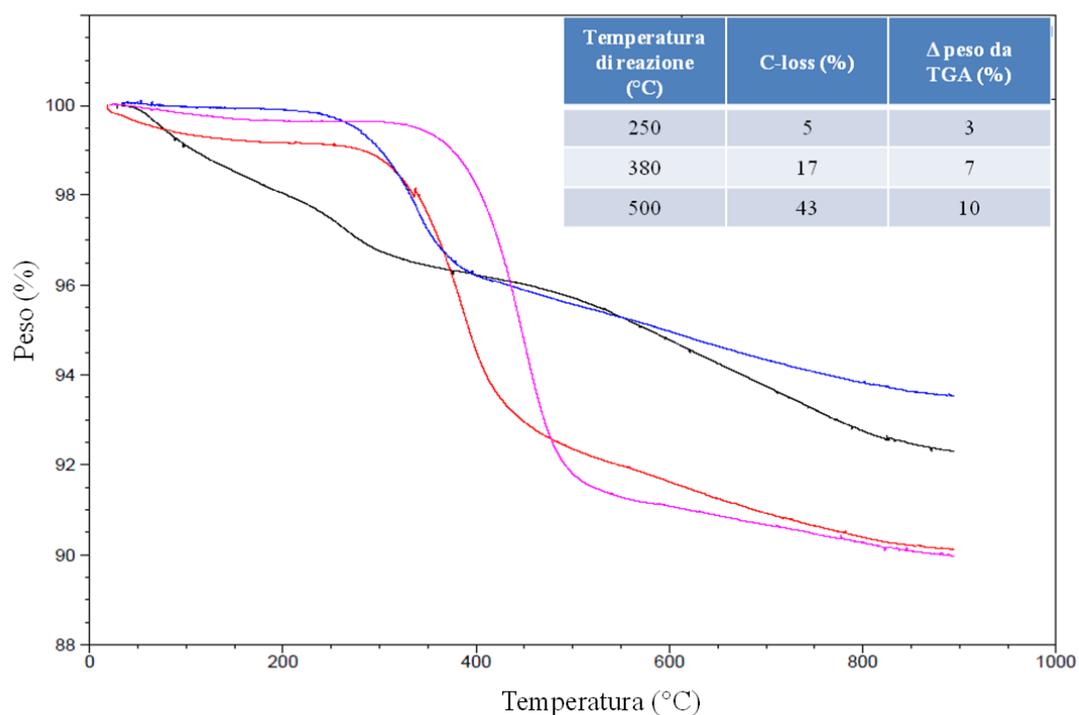


Figura 5-18 Analisi termogravimetrica eseguita in aria: (—) campione fresco calcinato a 450°C, (—) campione utilizzato nella prova catalitica a 500°C, (—) campione utilizzato nella prova catalitica a 380°C, (—) campione utilizzato nella prova catalitica a 250°C.

Infine un'altra informazione che viene confermata da questo studio è quella che vede un aumento della mancanza al bilancio al carbonio sulla componente aromatica all'aumentare della temperatura (colonna 7 Tabella 5-14); questo nonostante la possibilità di quantificare i ciclopentanoni e i pesanti che si formano sulla superficie del catalizzatore raggiunge un valore del 37% per la prova eseguita a 500°C.

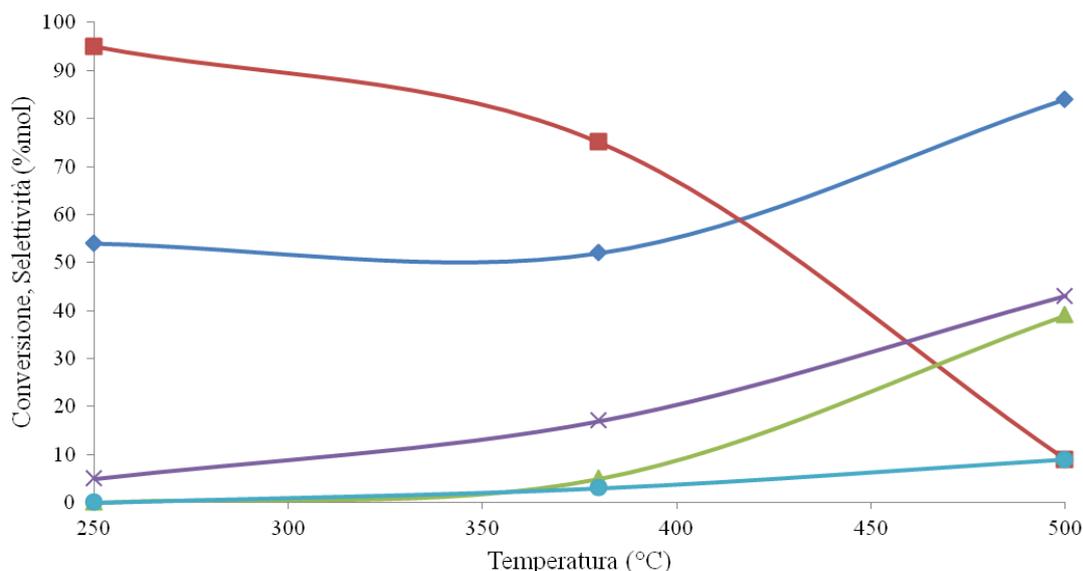
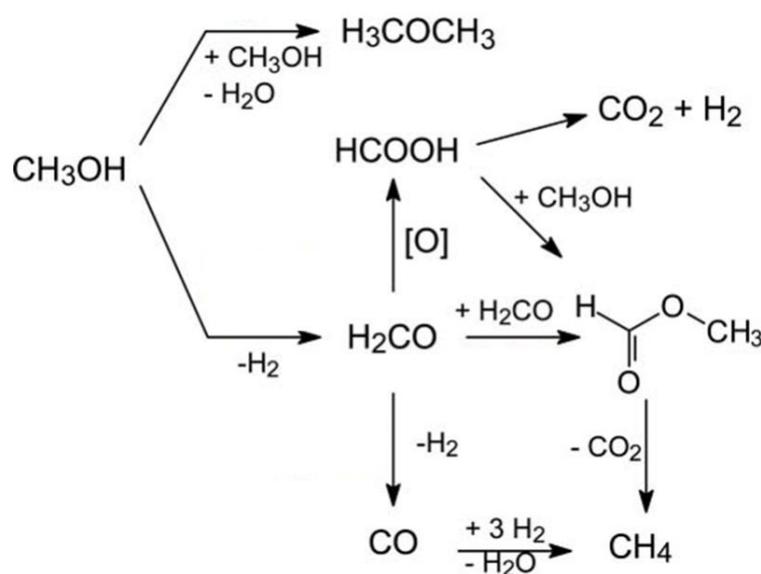


Figura 5-19 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.
 Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Analizzando l'andamento che presenta la conversione della FU ai due tempi di contatto studiati in funzione della temperatura è possibile escludere che il sistema a bassa temperatura raggiunga uno stato di equilibrio. Analizzando infatti il sistema a parità di temperatura e confrontando i valori che assume la conversione della FU all'aumento del tempo di contatto si può dimostrare che il sistema non raggiunge uno stato di equilibrio visto che la conversione, aumentando il tempo di contatto da 0,5 s a 1,1 s, aumenta da valori del 30 al 50%; infatti se il sistema si trovasse in equilibrio e la conversione osservata risultasse quella dell'equilibrio termodinamico aumentando il tempo di contatto la conversione non dovrebbe aumentare bensì rimanere costante.

Un'ulteriore ipotesi che può essere formulata per spiegare l'andamento della conversione a bassa temperatura è che questa rimanga costante a causa di un fenomeno di avvelenamento del catalizzatore a seguito dell'assorbimento di CO_2 . Studi eseguiti sulla reazione di riduzione della FU a FAL in fase liquida con catalizzatori a base di MgO tramite H-transfer utilizzando CH_3OH come fonte alternativa di idrogeno ¹¹, hanno infatti dimostrato come sia necessario per avere delle prestazioni catalitiche costanti effettuare sul catalizzatore un pre-trattamento termico di de-carbonatazione a 450°C in aria prima delle prove catalitiche in modo tale da promuovere il desorbimento dell'eventuale CO_2 adsorbita sulla superficie del catalizzatore. Tale trattamento come

riportato in precedenza viene sempre eseguito anche nel nostro caso, però come si può notare in nello Schema 5-6 il metanolo sulla superficie del catalizzatore può incorrere in numerose e differenti trasformazioni, alcune delle quali portano alla liberazione di CO_2 che può quindi rimanere adsorbita sulla superficie avvelenando il catalizzatore. Ricordiamo che l'elevata affinità tra la CO_2 e il catalizzatore a base di MgO è dovuta alle spiccate caratteristiche basiche che presenta l'ossido puro. Una prova sperimentale che può parzialmente confermare questa ipotesi di avvelenamento consiste nel fatto che la conversione inizia a aumentare una volta che vengono superati i 400°C , ovvero temperatura alla quale la CO_2 inizia a desorbire dalla superficie; infatti il pretrattamento di de-carbonatazione viene effettuato a 450°C per essere sicuri che tutta la CO_2 venga rimossa.



Schema 5-6 Principali reazioni che può subire il CH_3OH sulla superficie del catalizzatore MgO

5.3.2.3 Studio del meccanismo di formazione dei ciclopentanoni

In questa parte del lavoro l'obiettivo è stato quello di ricavare delle informazioni utili allo studio e alla comprensione del meccanismo di reazione con il quale vengono a formarsi i ciclopentanoni, sottoprodotti della reazione di riduzione della FU che è noto in letteratura vengano a formarsi a seguito di un riarrangiamento che subisce la FU in presenza di H₂ e di catalizzatori di riduzione a base di Pt, Ru o Ni 2.

Ciò che però non è ancora chiaro in letteratura è il meccanismo con il quale avviene questo riarrangiamento. Per questo motivo si è deciso di effettuare dei test catalitici in impianto variando le specie organiche alimentate partendo dalla FU, passando poi al FAL ed infine al MFU in presenza o meno di CH₃OH come reagente co-alimentato. Tutti questi test, a parte la tipologia di substrato organico alimentato, sono stati eseguiti nelle medesime condizioni operative.

Prova	Reagenti alimentati	Prodotti di reazioni			
1	FU + CH ₃ OH	FU	FAL	MFU	CP
2	FU	-	-	-	-
3	FAL + CH ₃ OH	FU	FAL	MFU	CP
4	FAL	FU	-	-	-
5	MFU + CH ₃ OH	-	-	-	-
6	MFU	-	-	-	-

Tabella 5-15 Risultati qualitativi delle prove catalitiche effettuate per determinare il possibile meccanismo di reazione che porta alla formazione dei CP. Condizioni operative: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, tempo di contatto $\tau = 0,5 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h ; rapporto molare ORGANICO: CH₃OH = 1:10, ORGANICO: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol nel caso di co-alimentazione di CH₃OH; oppure ORGANICO: 5% mol, N₂: 95% mol nel caso in cui non venga co-alimentato CH₃OH.

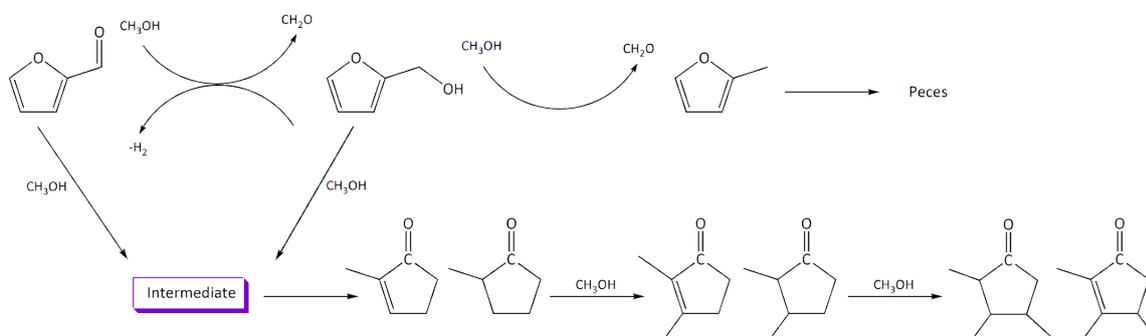
I risultati qualitativi di questi test, ottenuti tramite analisi GC-MS, sono riportati in Tabella 5-15 e hanno permesso di ricavare delle informazioni molto interessanti a proposito del meccanismo che porta alla formazione dei ciclopentanoni:

- Alimentando la FU in presenza di CH₃OH (prova 1), si ottiene la formazione sia dei prodotti di riduzione, FAL e MFU, sia la formazione dei ciclopentanoni;
- Alimentando la FU in assenza di CH₃OH (prova 2) non porta alla formazione di nessun prodotto;
- Alimentando il FAL in presenza di CH₃OH (prova 3) si ottiene sia la formazione di MFU, prodotto di idrogenolisi consecutiva del FAL, sia la formazione dei ciclopentanoni. Le analisi in questo caso evidenziano anche la presenza della FU a fine reazione e una spiegazione per giustificare tale presenza è che, nonostante le condizioni di reazioni prettamente riducenti, il sistema catalitico è in grado di de-idrogenare il FAL e convertirlo a FU;
- Alimentando il FAL in assenza di CH₃OH (prova 4) non porta alla formazione dei prodotti di riduzione né dei ciclopentanoni, però viene identificata anche in questo caso la presenza di FU e questo permette di avvalorare l'ipotesi fatta in precedenza riguardante il fatto che il sistema catalitico sia in grado di de-idrogenare il FAL.
- Alimentando il MFU sia in presenza che in assenza di CH₃OH (prove 5 e 6) invece non porta alla formazione dei ciclopentanoni.

In base a questi risultati è stato possibile concludere che per attivare il riarrangiamento che porta alla formazione dei ciclopentanoni è necessario alimentare CH₃OH, il quale viene attivato per H-transfer dal catalizzatore. Questo è in accordo con quanto riportato in letteratura ² dove la formazione dei ciclopentanoni avviene solo in presenza di idrogeno molecolare. Un'altra informazione molto importante che è stato possibile ricavare è che il MFU nelle condizioni di reazione utilizzate è estremamente stabile, infatti sia in presenza che in assenza di CH₃OH non reagisce in alcun modo e quindi la formazione dei ciclopentanoni non può derivare da sue trasformazioni.

Infine si può anche concludere che i ciclopentanoni si formano partendo sia dalla FU che dal FAL in presenza di CH₃OH, ma non si è in grado di discriminare da quale dei due prodotti parta il riarrangiamento in quanto è stato riscontrato che il sistema catalitico è in grado anche di de-idrogenare il FAL a FU e quindi di conseguenza

alimentando FAL si ha implicitamente anche la FU sul catalizzatore. Mettendo insieme tutte queste informazioni è stato possibile ipotizzare un meccanismo di reazione riportato in Schema 5-7.



Schema 5-7 Possibile meccanismo di reazione con il quale avviene il riarrangiamento della FU per formare i ciclopentanoni.

Un'ulteriore prova eseguita per verificare il meccanismo di alchilazione dei ciclopentanoni è stata quella effettuata alimentando il ciclopentanone stesso al posto della FU o dei suoi derivati, utilizzando le medesime condizioni nelle quali sono stati eseguiti i test precedenti. Analisi GC-MS a fine reazione hanno permesso di identificare che i principali prodotti formati sono quelli riportati in Figura 5-20. Nelle condizioni di reazione utilizzate il substrato non subisce riduzione del gruppo carbonilico, nonostante le condizioni siano favorevoli alla riduzione.

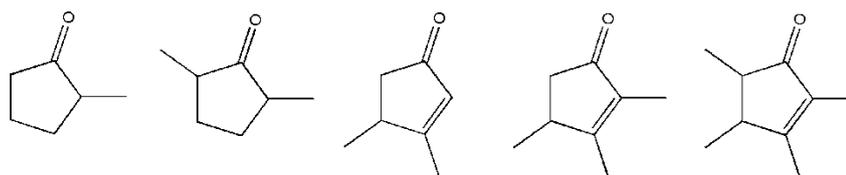
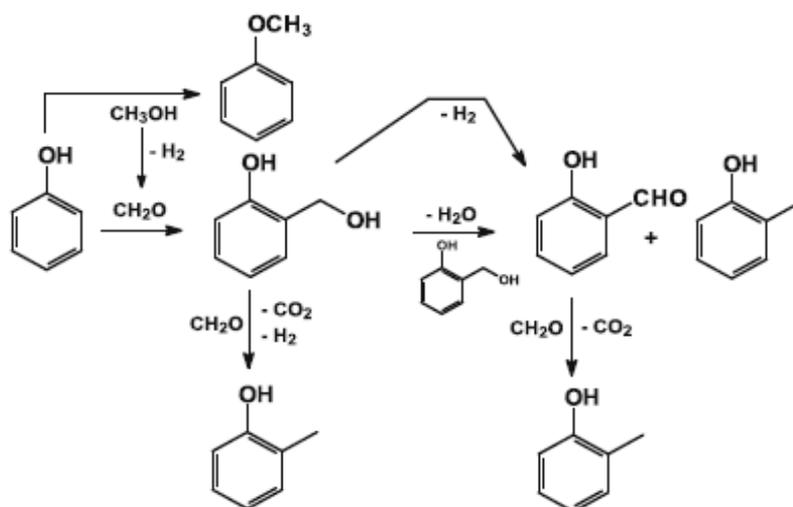


Figura 5-20 Principali prodotti di reazione identificati tramite GC-MS Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h ; rapporto molare CICLOPENTANONE: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, CICLOPENTANONE: $5\% \text{ mol}$, CH_3OH : $50\% \text{ mol}$, N_2 : $45\% \text{ mol}$.

La presenza di ciclopentanoni alchilati, in questa prova, analoghi a quelli che vengono formati durante le prove di riduzione della FU, risulta particolarmente interessante e può indicare che questi prodotti derivino da uno step di idrossialchilazione sul substrato alimentato. In letteratura viene infatti riportata la possibilità di eseguire processi di alchilazione del fenolo utilizzando come catalizzatori sistemi a base di Mg/M/O e

CH_3OH come agente alchilante ¹². Quest'ultimo processo, in particolare, è stato dimostrato avvenire tramite un meccanismo (Schema 5-8) che prevede l'attivazione del CH_3OH da parte del catalizzatore per formare H_2 e CH_2O , quest'ultima poi è in grado di effettuare un attacco elettrofilico all'anello aromatico tramite l'atomo di carbonio elettropositivo portando alla formazione del prodotto di idrossialchilazione che attraverso più vie viene poi convertito a cresolo ¹².



Schema 5-8 Meccanismo di reazione attraverso il quale avviene l'alchilazione del fenolo utilizzando sistemi Mg/M/O e CH_3OH come agente alchilante passando da uno stadio di idrossialchilazione ¹².

Quanto riportato in letteratura sull'alchilazione del fenolo con sistemi catalitici di questo tipo in presenza di CH_3OH può costituire una prova che avvalori l'ipotesi fatta riguardante il fatto che i ciclopentanoni alchilati derivino da uno step di idrossialchilazione sul substrato alimentato in quanto, è vero che ciclopentanone e fenolo sono due specie chimiche differenti, ma si può ipotizzare che presentino una reattività simile a causa delle interazioni che si verificano sulla superficie del catalizzatore. In particolare, viene riportato che il fenolo a causa delle caratteristiche basiche del catalizzatore venga adsorbito sulla superficie nella forma di fenolato (Figura 5-21 a) rendendo così maggiormente attivate le posizioni orto e para per reazioni di sostituzione elettrofila aromatica come risulta essere l'attacco da parte della formaldeide.

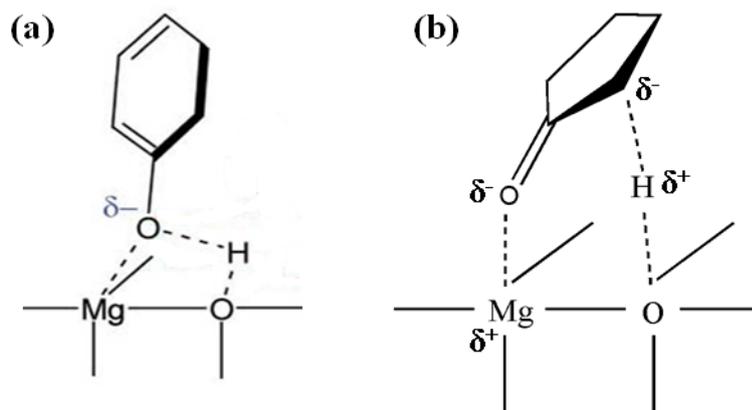
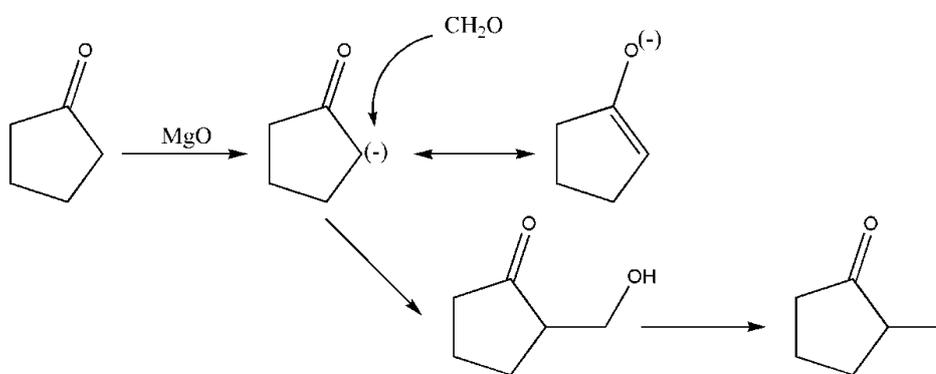


Figura 5-21 Attivazione di fenolo (a) e del ciclopentanone (b) sulla superficie del sistema catalitico MgO.

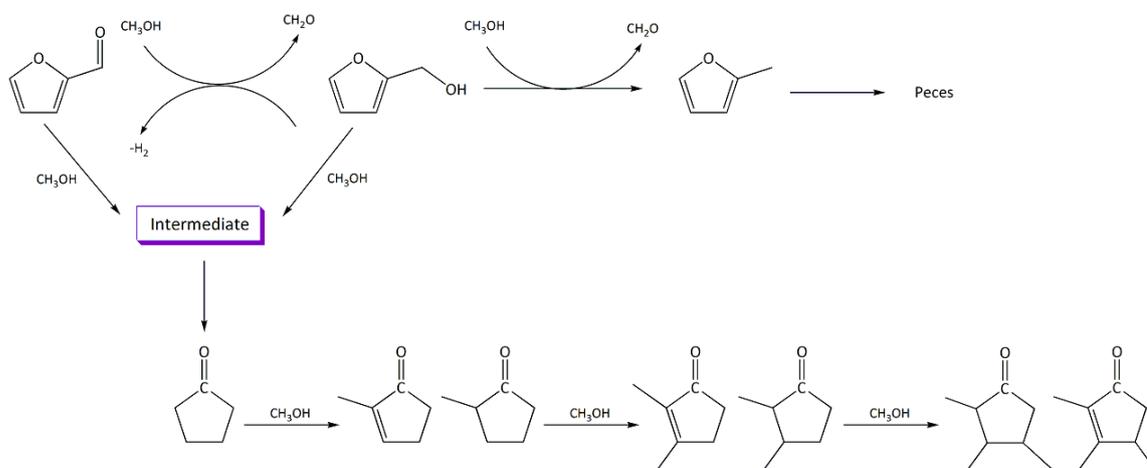
Per quanto riguarda il ciclopentanone invece si può ipotizzare che l'interazione con il catalizzatore, avente caratteristiche basiche, porti all'attivazione o estrazione dell'idrogeno acido in posizione α al carbonile (Figura 5-21 **b**) con conseguente formazione della struttura enolica e possibilità di attacco elettrofilico da parte della formaldeide all'atomo di carbonio α (Schema 5-9). Tale attacco porterebbe alla formazione del prodotto di idrossialchilazione il quale poi può evolvere in maniera analoga a quanto succede nel caso del fenolo fino alla formazione del prodotto metilato.



Schema 5-9 Possibile schema di idrossialchilazione del ciclopentanone.

I risultati ottenuti dal test eseguito alimentando come substrato ciclopentanone ed in particolare la formazione tra i prodotti di ciclopentanoni alchilati ci ha permesso di modificare il meccanismo ipotizzato di formazione di questi tramite riarrangiamento della FU (Schema 5-10); infatti i nuovi dati aggiunti alle precedenti informazioni ci permettono di effettuare l'ipotesi che tale riarrangiamento parte in maniera non discriminata dalla FU o dal FAL portando alla formazione di un intermedio non identificato, probabilmente perché troppo instabile, che si trasforma poi in

ciclopentanone; quest'ultimo nelle condizioni di reazione utilizzate viene poi alchilato, come spiegato sopra, per formare lo spettro completo dei sottoprodotti che viene identificato dai test di riduzione della FU.



Schema 5-10 Possibile meccanismo di reazione con il quale avviene il riarrangiamento della FU per formare i sotto prodotti di reazione.

5.3.2.4 Effetto del tempo di reazione

Dopo aver completato la parte relativa allo studio dell'effetto della temperatura sull'attività catalitica è stato deciso di investigare quale fosse l'effetto del tempo di reazione sulle prestazioni del catalizzatore a base di MgO in quanto tutte le prove catalitiche riportate finora sono state eseguite con un tempo di reazione pari a 1h. Nello specifico le prove di cui saranno riportati in seguito i risultati sono state eseguite nelle seguenti condizioni: $T = 250\div 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, dimensioni pellets = 80-120. L'analisi sui prodotti di reazione è stata effettuata dopo 1, 2, 3 ore di marcia mentre la fase gas è stata monitorata in continuo. In particolare si è cercato di valutare come l'effetto del tempo di reazione possa avere influenze diverse sul sistema e quindi sulle prestazioni catalitiche a differenti temperature di reazione: 250-380-500°C. La prima temperatura alla quale viene analizzata l'influenza del tempo di reazione è 250°C e come si può notare dal grafico in figura Figura 5-22 durante le tre ore di reazione si osserva una progressiva diminuzione della conversione della FU probabilmente dovuta ad una progressiva disattivazione che subisce il catalizzatore.

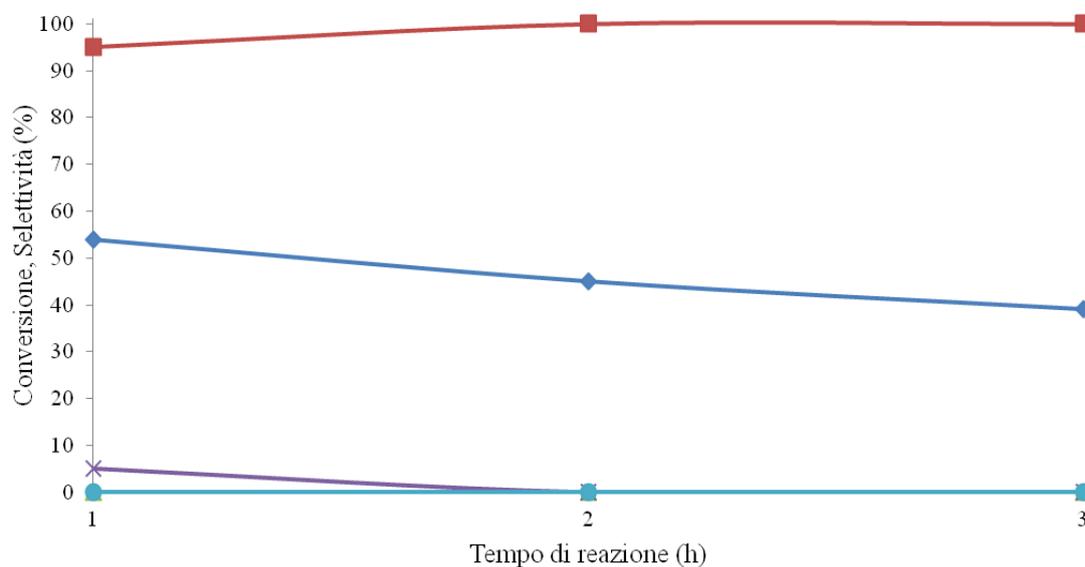


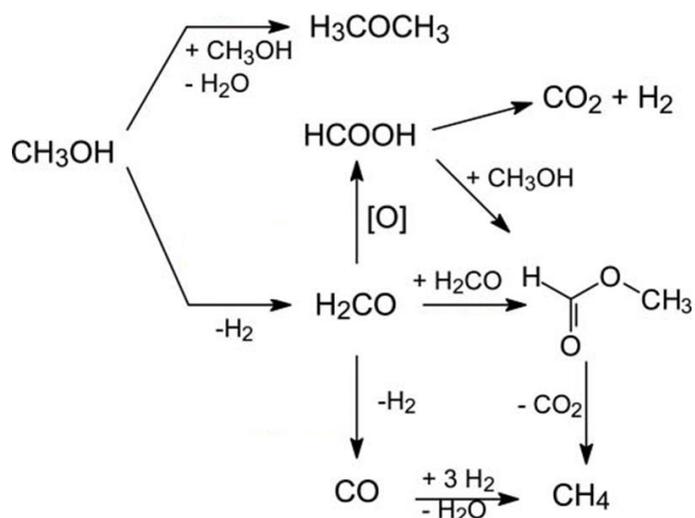
Figura 5-22 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

È molto importante però far notare che la disattivazione subita dal catalizzatore non provoca alcuna variazione sulle selettività nei prodotti in quanto in queste condizioni si ottiene sempre una selettività in FAL prossima al 100%; questo è indice del fatto che la disattivazione che subisce il catalizzatore e che come conseguenza provoca una diminuzione della conversione non va a modificare la natura del sito attivo sulla superficie del catalizzatore visto che le selettività rimangono costanti.

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%)				C-loss (%mol)
	FU	FAL	MFU	CP	
1	54	95	0	0	5
2	45	100	0	0	0
3	39	100	0	0	0

Tabella 5-16 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = /1,1 \text{ s}$.

Per verificare cosa succede al catalizzatore durante il tempo di reazione si è analizzato in continuo l'andamento della produzione di gas (CO , CO_2 e CH_4) nel corso del tempo; queste specie infatti derivano dalle interazioni che il CH_3OH ha sulla superficie del catalizzatore a base di MgO .



Schema 5-11 Principali reazioni che può subire il CH_3OH sulla superficie del catalizzatore MgO
12.

Il CO nello specifico deriva dalla deidrogenazione della formaldeide che può avvenire sia a causa dell'azione del catalizzatore che per degradazione termica, CO_2 e CH_4 possono invece derivare dalla decomposizione termica del metil formiato il quale deriva dalla dimerizzazione della formaldeide (Schema 5-11).

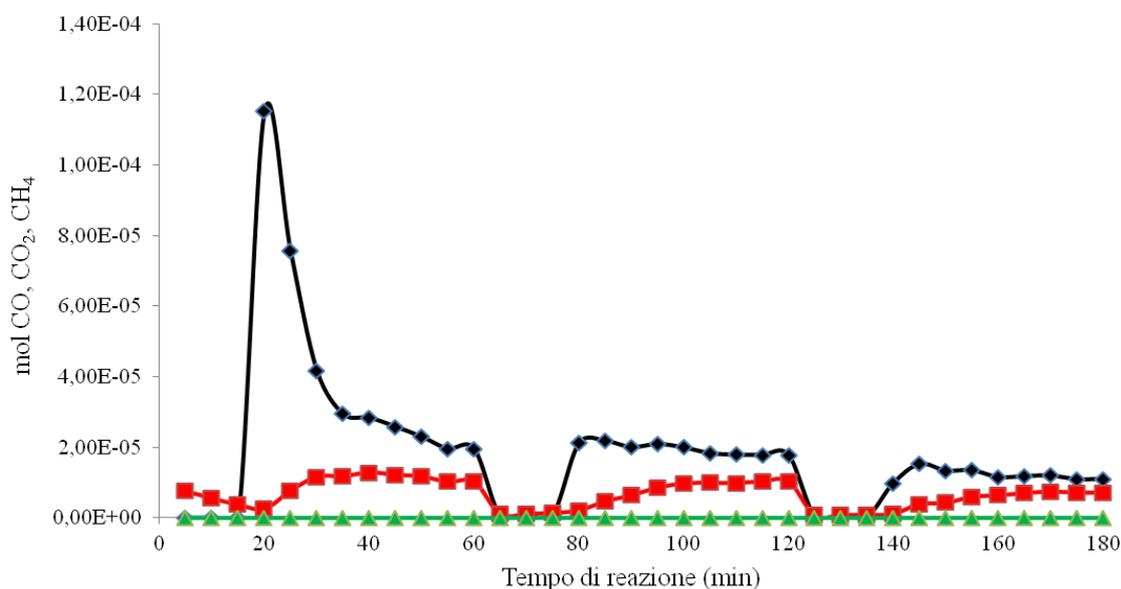


Figura 5-23 Moli di CO , CO_2 , CH_4 prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 250^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU : 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 3 h. Legenda: \blacklozenge moli di CO , \blacksquare moli di CO_2 , \blacktriangle moli di CH_4 .

Come si può notare dal grafico riportato in Figura 5-23 nel corso delle tre ore le moli prodotte di questi gas non sono costanti; nello specifico durante i primi 10-15 minuti di reazione la quantità è molto bassa e questo fatto probabilmente è dovuto ad un transiente che il sistema di alimentazione dei reagenti necessita per arrivare ad un regime stazionario nel quale sul letto catalitico arrivano quantità costanti e nei giusti rapporti di tutti i reagenti che costituiscono la corrente di alimentazione. Lo stesso fenomeno può essere la causa della caduta che la produzione dei gas subisce in prossimità dei 60 e 120 minuti di reazione, ovvero quando il sistema di alimentazione viene interrotto in maniera tale da poter analizzare l'accumulo post reattore e quantificare i prodotti di reazione che vengono raccolti in fase liquida. Attorno ai 15-20 minuti di reazione la produzione dei gas, in particolare della CO, subisce un aumento estremamente marcato per poi tornare a diminuire velocemente nel corso dei successivi 15 minuti di reazione ed infine subire una lenta ma costante diminuzione fino al termine delle tre ore di reazione che vengono analizzate. Questo andamento può essere sintomo del fatto che quando il sistema raggiunge lo stato stazionario risulta essere estremamente attivo nella deidrogenazione della formaldeide visto il picco elevato registrato attorno ai 15 minuti; nonostante questo subisce però molto velocemente un marcato step di disattivazione in questa reazione comprovato dalla rapida diminuzione della produzione dei gas per poi subire una più lenta ma continua disattivazione che nella fase gas si traduce in una lenta diminuzione della moli di gas che vengono prodotte. Questa ipotesi è anche in accordo con l'andamento che presenta la diminuzione che subisce la conversione della FU ovvero più marcato tra la prima e la seconda ora di reazione rispetto alla differenza registrata tra la seconda e la terza (colonna 2 Tabella 5-16). Un'altra informazione che si può ricavare è che tra le varie reazioni alle quali può essere sottoposto il metanolo quella che porta alla formazione di CO è la più favorita nelle condizioni di reazione in quanto nella fase gassosa è il componente principale.

La seconda temperatura alla quale è stata analizzata l'influenza del tempo di reazione è 380°C, temperatura alla quale si inizia ad osservare una diminuzione della selettività in FAL che passa da valori prossimi al 100% ottenuti a 250°C a valori del 70-80% in quanto il catalizzatore a base di MgO inizia ad essere abile nel catalizzare anche la formazione di MFU, CP e prodotti pesanti (Tabella 5-17); anche in questo caso come visto alla temperatura più bassa l'aumento del tempo di reazione provoca una disattivazione del catalizzatore con conseguente diminuzione della conversione e analizzando lo spettro dei prodotti si può dedurre che il sistema si comporta in maniera analoga a quanto succede a 250°C in quanto anche in questo caso le selettività nei prodotti rimangono praticamente costanti se consideriamo l'errore sulle misure (Figura 5-24).

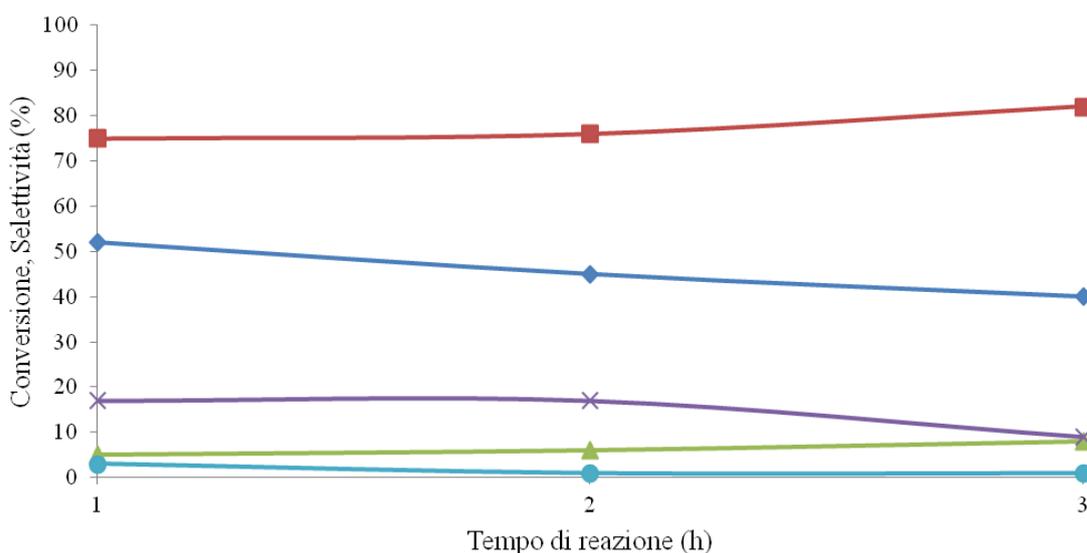


Figura 5-24 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività(%)				C-loss (%mol)
	FU	FAL	MFU	CP	
1	52	75	5	3	17
2	45	76	6	1	17
3	40	82	8	1	9

Tabella 5-17 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Anche per questa temperatura di reazione per verificare cosa succede al catalizzatore durante il tempo di reazione si è analizzato in continuo l'andamento della produzione di gas (CO , CO_2 e CH_4) nel corso del tempo; queste specie infatti derivano dalle interazioni che il CH_3OH ha sulla superficie del catalizzatore a base di MgO . Come si può notare in Figura 5-25 l'andamento della produzione delle specie gassose è analogo a quello registrato alla temperatura precedente partendo dal periodo di assestamento che il sistema necessita sia inizialmente sia dopo ogni interruzione dell'alimentazione necessaria ogni ora per eseguire le analisi per raggiungere lo stato stazionario; proseguendo poi con il picco di produzione seguito dalla rapida diminuzione della quantità di gas prodotti causato probabilmente da una rapida disattivazione iniziale che subisce il sistema dopo aver raggiunto la stazionarietà ed infine la lenta ma costante diminuzione che la produzione dei gas subisce dai 20 minuti di reazione fino al termine delle tre ore imputabile probabilmente ad una più lenta ma continua disattivazione che il catalizzatore subisce nel corso della reazione. Anche per questa temperatura questa ipotesi è anche in accordo con l'andamento che presenta la diminuzione che subisce la conversione della FU ovvero più marcato tra la prima e la seconda ora di reazione rispetto alla differenza registrata tra la seconda e la terza (colonna 2 Tabella 5-17). Un'altra informazione che si può ricavare è che tra le varie reazioni alle quali può essere sottoposto il metanolo quella che porta alla formazione di CO è la più favorita nelle condizioni di reazione in quanto nella fase gassosa è il componente principale (Figura 5-25).

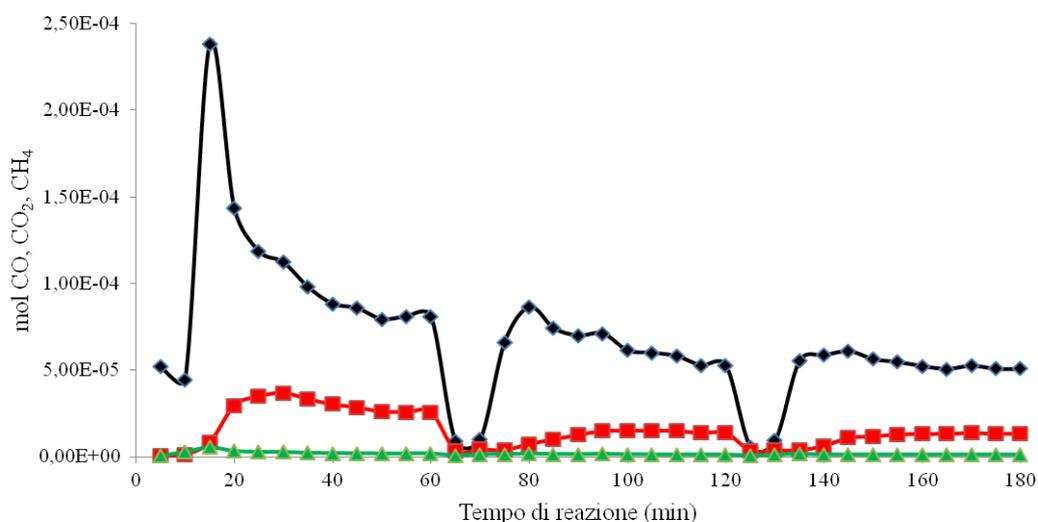


Figura 5-25 Moli di CO, CO₂, CH₄ prodotte in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: T = 380°C, p = 1 atm, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto τ = 1,1 s. Legenda: ◆ moli di CO, ■ moli di CO₂, ▲ moli di CH₄.

La terza e ultima temperatura alla quale è stata analizzata l'influenza del tempo di reazione è 500°C temperatura alla quale, come è possibile notare in Tabella 5-18, il sistema a base di MgO diventa abile a catalizzare in quantità significativa il MFU, in piccole quantità i ciclopentanoni e i pesanti sulla superficie del catalizzatore ma parallelamente presenta la problematica di portare ad avere bassi valori al bilancio al carbonio a causa di reazioni di degradazione della FU. Proprio la formazione di una quantità superiore di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore può essere la causa della maggiore disattivazione che subisce il sistema a 500°C e che si traduce in una diminuzione più marcata della conversione durante le tre ore di reazione passando da un valore dell'84% nella prima ora al 55% della terza. Questa diminuzione più marcata della conversione permette anche di spiegare la variazione che si ha nello spettro dei prodotti ottenuti; infatti come si vede dal grafico in Figura 5-26 e dai dati riportati in Tabella 5-18 all'aumentare del tempo di reazione si ottiene un aumento della selettività in FAL, il prodotto primario di riduzione, che associato ad una della selettività più o meno costante negli altri prodotti porta ad ottenere una diminuzione del C-loss.

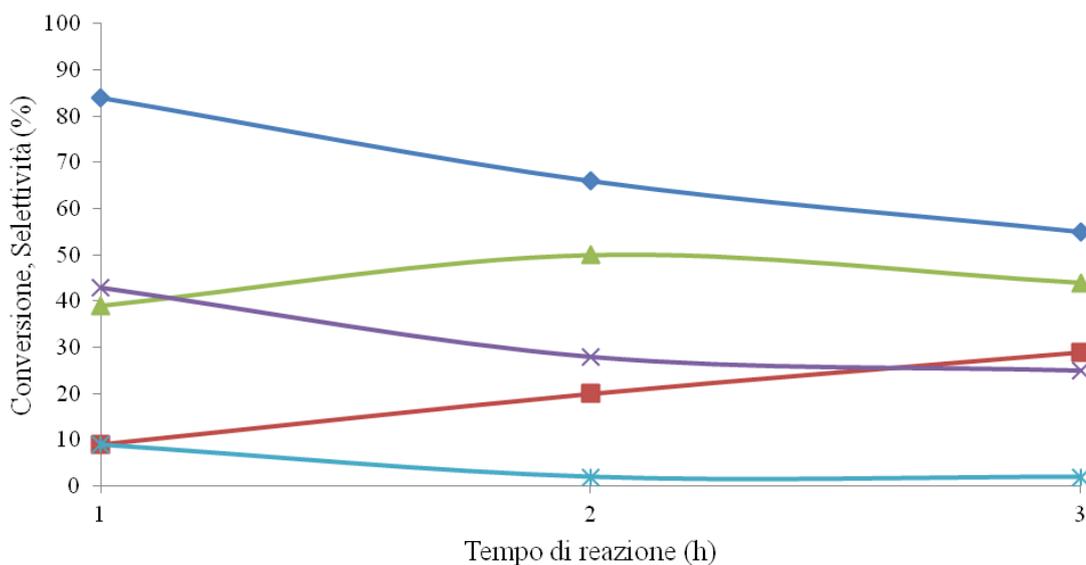


Figura 5-26 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss,.

Conversione, Selettività (%)					
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss (%mol)
1	84	9	39	9	43
2	66	20	50	2	28
3	55	29	44	2	25

Tabella 5-18 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Anche per questa temperatura di reazione per verificare cosa succede al catalizzatore durante il tempo di reazione si è analizzato in continuo l'andamento della produzione di gas (CO , CO_2 e CH_4) nel corso del tempo; queste specie infatti derivano dalle interazioni che il CH_3OH ha sulla superficie del catalizzatore a base di MgO. Come si

può notare in Figura 5-27 l'andamento della produzione delle specie gassose è analogo a quello registrato alle temperature precedenti partendo dal periodo di assestamento che il sistema necessita sia inizialmente sia dopo ogni interruzione dell'alimentazione necessaria ogni ora per eseguire le analisi per raggiungere lo stato stazionario; proseguendo poi con il picco di produzione seguito dalla rapida diminuzione della quantità di gas prodotti causato probabilmente da una rapida disattivazione iniziale che subisce il sistema dopo aver raggiunto la stazionarietà ed infine la lenta ma costante diminuzione che la produzione dei gas subisce dai 20 minuti di reazione fino al termine delle tre ore imputabile probabilmente ad una più lenta ma continua disattivazione che il catalizzatore subisce nel corso della reazione. Anche per questa temperatura questa ipotesi è in accordo con l'andamento che presenta la diminuzione che subisce la conversione della FU ovvero più marcato tra la prima e la seconda ora di reazione rispetto alla differenza registrata tra la seconda e la terza (colonna 2 Tabella 5-18). Un'altra informazione che si può ricavare è che tra le varie reazioni alle quali può essere sottoposto il metanolo quella che porta alla formazione di CO è la più favorita nelle condizioni di reazione in quanto nella fase gassosa è il componente principale (Figura 5-27).

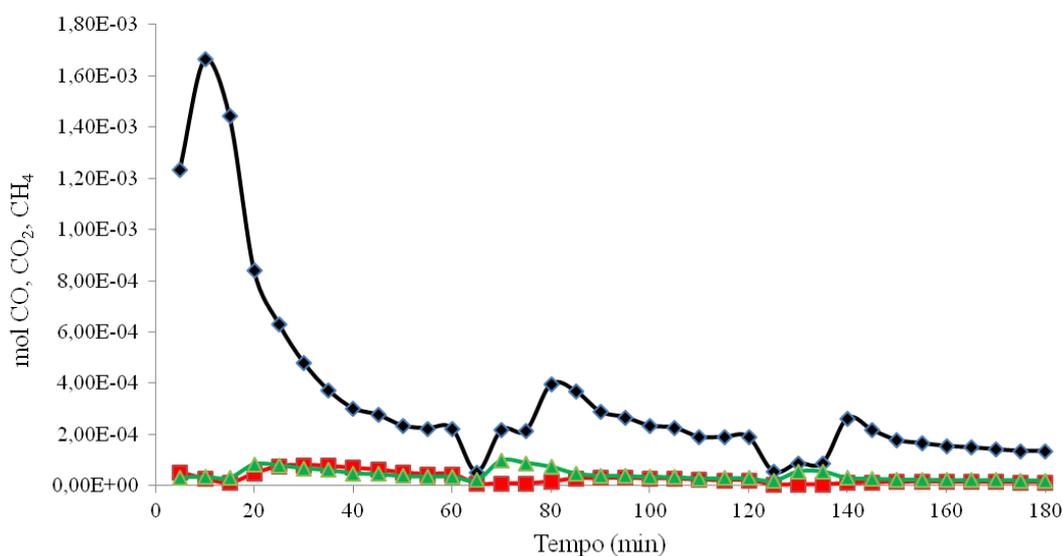


Figura 5-27 Moli di CO, CO₂, CH₄ prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 3 h. Legenda: ◆ moli di CO, ■ moli di CO₂, ▲ moli di CH₄.

Un'altra informazione interessante che si può ricavare dall'analisi della composizione della fase gassosa uscente da reattore è che aumentando la temperatura di reazione aumentano progressivamente le moli di CO, CO₂ e CH₄ prodotte; considerando l'analogo andamento di disattivazione che si ha alle tre temperature, infatti la media delle moli prodotte aumenta al crescere della temperatura (Tabella 5-19) e questo probabilmente è indice del fatto che le reazioni di trasformazione del metanolo sul catalizzatore e che portano a formare queste specie gassose sono favorite all'aumentare della temperatura.

Temperatura (°C)	moli CO medie	moli CO₂ medie	moli CH₄ medie
250	1,85E-05	6,57E-06	9,69E-09
380	6,82E-05	1,48E-05	1,63E-06
500	3,48E-04	2,89E-05	4,22E-05

Tabella 5-19 Media delle moli di CO, CO₂ e CH₄ prodotte alle diverse temperature di reazione.

5.3.2.5 Rigenerabilità del catalizzatore

In questa parte del lavoro di tesi una volta terminato lo studio dell'influenza della temperatura, del tempo di reazione e del tempo di contatto sull'attività catalitica del sistema a base di MgO è stato deciso di concludere l'analisi di questo catalizzatore effettuando delle prove per verificare la possibilità di rigenerare il catalizzatore. Queste tipologie di prove consistono nell'alternare periodi di reazione durante i quali vengono alimentati i reagenti a periodi di rigenerazione durante i quali il catalizzatore viene trattato in reattore alla temperatura di 450°C in flusso di aria per 2 ore in modo tale da rimuovere gli eventuali residui carboniosi pesanti che si depositano sulla superficie e che ne provocano una diminuzione dell'attività. Visti i risultati ottenuti in precedenza per questo sistema catalitico, è stato deciso di effettuare le prove catalitiche effettuate a seguito della rigenerazione in funzione della formazione di FAL, nello specifico nelle seguenti condizioni operative: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, dimensioni pellets = 80-120 mesh, tempo di reazione 1 h. In particolare si è deciso di lavorare alla temperatura di 250°C in quanto dalle prove precedenti è stato dimostrato che a questa temperatura il sistema è in grado di catalizzare in maniera totalmente selettiva la riduzione della FU a FAL senza presentare problematiche di perdita al bilancio al carbonio o di formazione dei CP o prodotti pesanti che iniziano a comparire a temperatura più alta.

N° uso	Conversione, Selettività (%)				
	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
1	53	95	0	0	5
2	45	99	0	0	1
3	43	95	0	0	5
4	41	97	0	0	3

Tabella 5-20 Conversione e selettività ottenuti nelle prove di stabilità per il catalizzatore MgO. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h

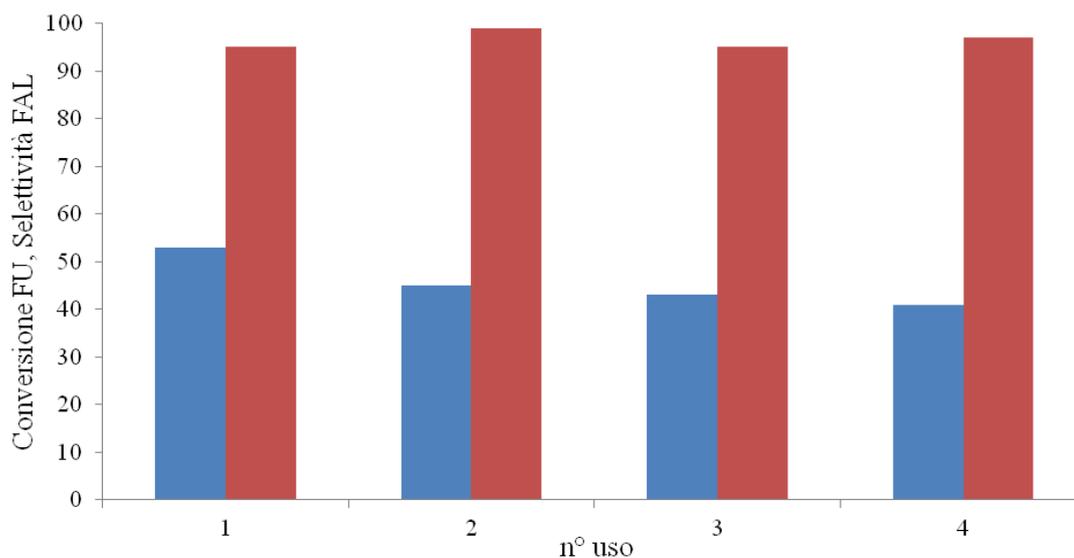


Figura 5-28 Conversione della FU (■) e della selettività in FAL (■) nelle prove di rigenerazione.

Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

I risultati delle prove di rigenerazione sono riportati in Tabella 5-20 e come si può notare dal grafico in Figura 5-28 la conversione della FU subisce una piccola diminuzione tra il primo e il secondo uso passando dal 53% al 45% per rimanere poi praticamente costante fino al quarto uso; la selettività in FAL rimane invece pressoché costante durante tutti e quattro gli usi e su valori maggiori del 95% permettendo di confermare ulteriormente come in queste condizioni operative il catalizzatore a base di MgO sia totalmente selettivo nella riduzione in fase gas della FU a FAL tramite H-transfer utilizzando CH_3OH come fonte di idrogeno.

Parallelamente ai test di rigenerazione sui catalizzatori utilizzati in queste prove sono state effettuate delle determinazioni di area superficiale in maniera tale da verificare se e come il processo di rigenerazione al quale viene sottoposto il sistema catalitico ne provoca una variazione dell'area superficiale. In Tabella 5-21 vengono riportati i risultati di tali determinazioni e come si può notare il sistema fresco calcinato a 450°C presenta un'area superficiale di $235 \text{ m}^2/\text{g}$, area che però tende a diminuire drasticamente quando sul sistema vengono eseguiti dei trattamenti termici a 450°C per rimuovere la CO_2 adsorbita sulla superficie o per rigenerarlo andando a rimuovere eventuali depositi carboniosi formati durante la reazione. In base ai risultati ottenuti è però importante far notare come questa diminuzione marcata di area superficiale non vada ad influenzare

l'attività catalitica del sistema in quanto come si può notare la conversione registrata rimane praticamente invariata.

Campione	Area superficiale BET (m²/g)	Conversione FU (%mol)
Fresco	235	/
Decarbonato	172	/
1 test catalitico + rigenerazione	163	35
4 test catalitici + 4 rigenerazioni	136	34

***Tabella 5-21** Andamento dell'area superficiale del catalizzatore a base di MgO in funzione della tipologia di trattamenti termici e numero di prove catalitiche al quale viene sottoposto; i valori di conversione riportata sono riferiti allo studio di temperatura riportato sopra.*

5.3.3 Attività catalitica dell'ossido misto Mg/Fe/O

In questa parte del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica del sistema costituito dall'ossido misto Mg/Fe/O in funzione della temperatura di reazione, tempo di reazione e tempo di contatto. Nelle condizioni ottimali di esercizio è stata poi valutata anche la stabilità del sistema catalitico mediante prove di riutilizzo a seguito di rigenerazione in aria. Ogni prova è stata eseguita nelle seguenti condizioni operative:

- Rapporto molare FU:CH₃OH = 1:10;
- Composizione dell'alimentazione: 5% mol FU, 50% mol CH₃OH, 45% N₂;
- Portata volumetrica sul letto catalitico = 60 ml/min;
- P = 1 Atm;
- T = 250÷500°C;
- T = 0,1÷1,1 s;
- Tempo di reazione = 1÷3 h.

Per tutti i test catalitici eseguiti utilizzando come sistema catalitico l'ossido misto a base di Mg/Fe/O non è necessario come con il catalizzatore a base di MgO puro effettuare un pre-trattamento termico volto all'eliminazione della CO₂ adsorbita sulla superficie del catalizzatore in quanto, sia in lavori di tesi precedenti nei quali è stato utilizzato questo sistema sia da prove preliminari effettuate nella reazione di riduzione della FU a FAL e MFU, è stato dimostrato che il catalizzatore presenta un'attività costante indipendentemente dal fatto che venga o meno sottoposto al trattamento termico di decarbonatazione a 450°C.

5.3.3.1 Effetto della temperatura

Lo studio dell'effetto della temperatura è stato eseguito nelle condizioni operative sopra riportate utilizzando un tempo di contatto pari a 1,1 s ottenuto con pellets di dimensioni 30-60 mesh e variando la temperatura di reazione nell'intervallo 250÷500°C.

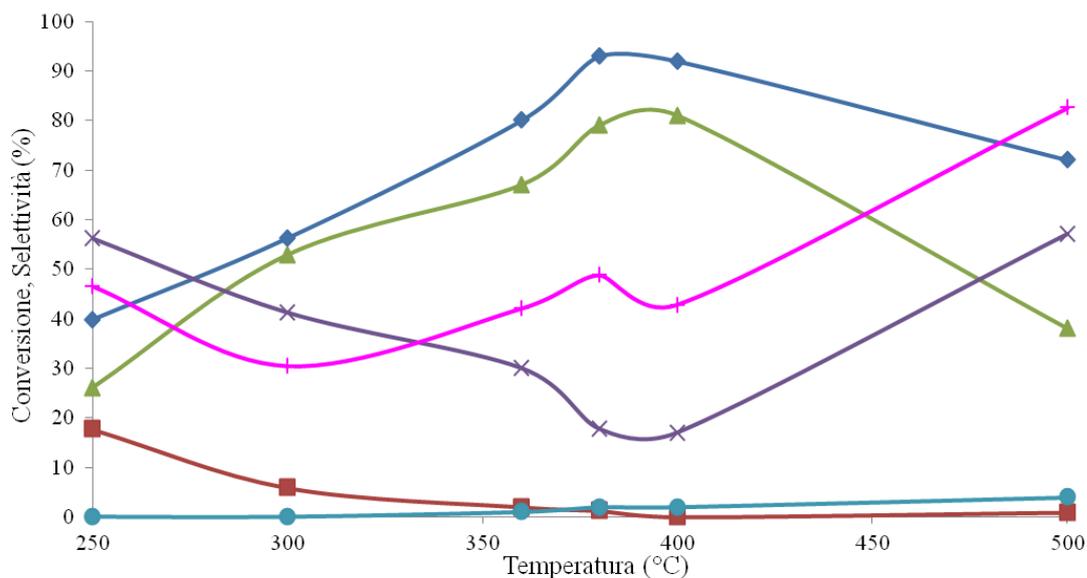


Figura 5-29 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.
 Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Il grafico in Figura 5-29 mostra che il catalizzatore a base di Mg/Fe/O sia attivo nella riduzione della FU in fase gas utilizzando CH_3OH come fonte di idrogeno portando però a dei risultati molto differenti rispetto a quelli ottenuti con il sistema a base dell'ossido puro MgO, in seguito verrà riportato un paragrafo nel quale vengono messi a confronto nello specifico le prestazioni dei due differenti sistemi in maniera da cercare di comprenderne il differente comportamento.

Riprendendo l'analisi dei risultati relativi dallo studio dell'effetto di temperatura eseguito con il sistema misto a base di Mg/Fe/O si può notare come questo sia estremamente attivo nella produzione di MFU piuttosto che FAL come prodotto di riduzione della FU, infatti come si può notare nel grafico a qualsiasi temperatura testata la selettività in MFU è sempre maggiore rispetto a quella in FAL. In particolare a 250°C

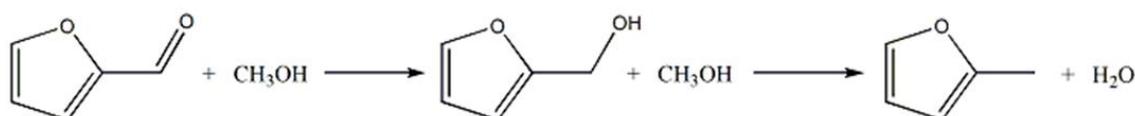
si ottiene una selettività in FAL prossima al 20%, valore che poi decresce repentinamente e che da temperature superiori ai 350°C si attesta su valori prossimi allo zero; parallelamente la selettività in MFU tra i 250 e i 380°C subisce un forte incremento partendo dal 26% e arrivando all'80% per poi decrescere fino al valore del 38% registrato a 500°C. La spiccata capacità di questo sistema catalitico di portare alla formazione di grandi quantità di MFU è dovuta molto probabilmente alla sua natura di ossido misto a base di Mg e Fe. Nello specifico tale composto viene preparato con un rapporto Mg/Fe pari a 2 e il catalizzatore fresco calcinato dovrebbe presentare in struttura i due differenti cationi come Mg^{2+} e Fe^{3+} in quanto i precursori che vengono utilizzati nella sintesi sono rispettivamente $Mg(NO_3)_2$ e $Fe(NO_3)_3$ e visto che il catalizzatore non viene sottoposto a nessun trattamento di riduzione prima di essere utilizzato in reazione. L'introduzione del ferro comporta una variazione delle proprietà acido-base del sistema incrementandone l'acidità rispetto all'ossido puro MgO che presenta principalmente caratteristiche basiche e proprio questa maggiore acidità del sistema può essere la causa che permette al Mg/Fe/O di essere abile nel catalizzare la produzione di grosse quantità di MFU.

Temperatura (°C)	Conversione, Selettività (%)				
	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
250	40	18	26	0	56
300	56	6	53	0	41
360	80	2	67	1	30
380	93	1	79	2	18
400	92	0	81	2	17
500	72	1	38	4	67

Tabella 5-22 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $CH_3OH = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

L'andamento a campana che presenta la selettività in MFU è comune anche alla conversione (curva verde e curva blu del grafico riportato in Figura 5-29) che infatti a 250 °C presenta un valore del 40% per poi crescere e raggiungere un massimo del 93% a 380°C ed infine diminuire di nuovo fino ad ottenere a 500°C un valore del 72%. Proprio quest'ultimo dato relativo alla diminuzione della conversione ad alta temperatura risulta essere strano in prima analisi in quanti un aumento della temperatura, influenzando le costanti cinetiche, dovrebbe comportare un aumento della conversione. Analizzando invece l'andamento che presenta la conversione del CH₃OH (curva rosa del grafico riportato in Figura 5-29) può essere ipotizzato che la diminuzione della conversione della FU sia dovuta al fatto che alla temperatura di 500°C il sistema catalitico diventi prevalentemente attivo nella trasformazione del CH₃OH visto che nell'intervallo compreso tra i 250 e i 400°C la sua conversione oscilla tra valori del 30 e 50% mentre a 500°C si ha un marcato aumento fino al valore dell'83% andando quindi a rendere meno favorite le reazioni di riduzione della FU a FAL e MFU visto che la selettività complessiva nei due prodotti di riduzione è del 39%. Una prova che può parzialmente confermare questa ipotesi consiste nel forte aumento che subisce la mancanza al bilancio al carbonio (curva viola del grafico riportato in Figura 5-29); è quindi possibile che il catalizzatore variando il proprio comportamento e diminuendo la propria capacità nel catalizzare la riduzione del substrato possa favorire in queste condizioni quelle reazioni che provocano una degradazione della FU o la sua condensazione per formare i composti pesanti.

Proseguendo l'analisi relativa all'andamento che presenta la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio si può notare che oltre all'aumento che questo subisce superando i 380-400°C vi è un ulteriore fatto strano ovvero l'aumento che viene registrato a temperature inferiori dei 380°C ed in particolare il valore del 56% riscontrato a 250°C. Una ipotesi che è stata effettuata per spiegare questo andamento a bassa temperatura si basa sull'evidenza sperimentale che questo sistema catalitico è già abile a bassa temperatura a catalizzare la formazione del MFU come prodotto di idrogenolisi del FAL con conseguente liberazione di H₂O (Schema 5-12).



Schema 5-12 Meccanismo di riduzione della FU.

Da esperienze precedenti nelle quali la FU veniva alimentata in soluzione acquosa è però noto che il substrato intercorra in gravi problematiche di degradazione che portavano alla mancata chiusura del bilancio al carbonio; è quindi possibile che l'acqua presente nel letto catalitico e derivante dalla formazione del MFU in queste condizioni di bassa temperatura, associate all'acidità del sistema dovuta alla presenza del ferro, portino a favorire le reazioni di degradazione della FU con conseguente ridotto bilancio al carbonio.

Per quanto riguarda l'identificazione e la classificazione dei sottoprodotti le operazioni effettuate sono le stesse che vengono descritte nel paragrafo 5.3.2.1 nella sezione relativa all'identificazione dei sottoprodotti; in particolare anche per questo sistema catalitico è stata riscontrata la presenza dei ciclopentanoni riportati in Figura 5-30 per le prove catalitiche eseguite a temperature superiori ai 350°C, sottoprodotti che ricordiamo derivano da un riarrangiamento che subiscono la FU o il FAL in presenza di CH₃OH e che anche in questo caso si vengono a produrre in quantità molto basse in quanto se ne ottiene come massima selettività il 4% a 500°C.

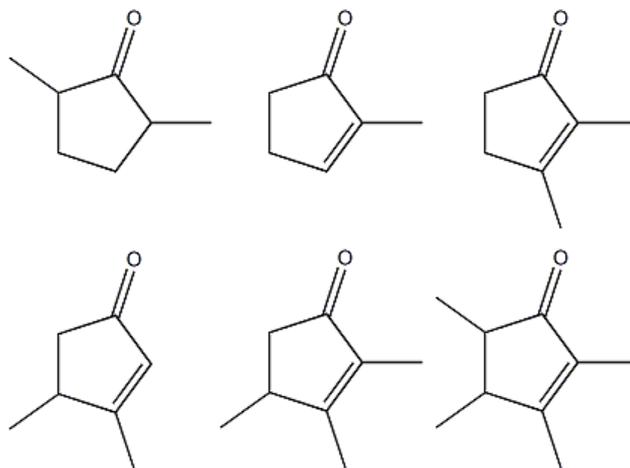


Figura 5-30 Principali sottoprodotti di reazione identificati tramite GC-MS.

La presenza di prodotti pesanti sulla superficie del catalizzatore è stata ipotizzata in un primo momento visivamente andando a confrontare la colorazione del catalizzatore fresco che si presenta rossiccio con quella del sistema scaricato che invece si presenta nera (Figura 5-31); sui sistemi scaricati sono state poi eseguite delle caratterizzazioni tramite spettroscopia Raman, analisi termogravimetrica e termica differenziale per ricavare prove sperimentali che confermino la formazione di prodotti pesanti sulla

superficie in accordo con quanto descritto in precedenza nel paragrafo 5.3.2.1 nella sezione relativa alla caratterizzazione su sistemi scaricati.



Figura 5-31 Catalizzatore a base di Mg/Fe/O: a sinistra campione fresco, a destra campione scaricato dalla prova catalitica effettuata a 500°C.

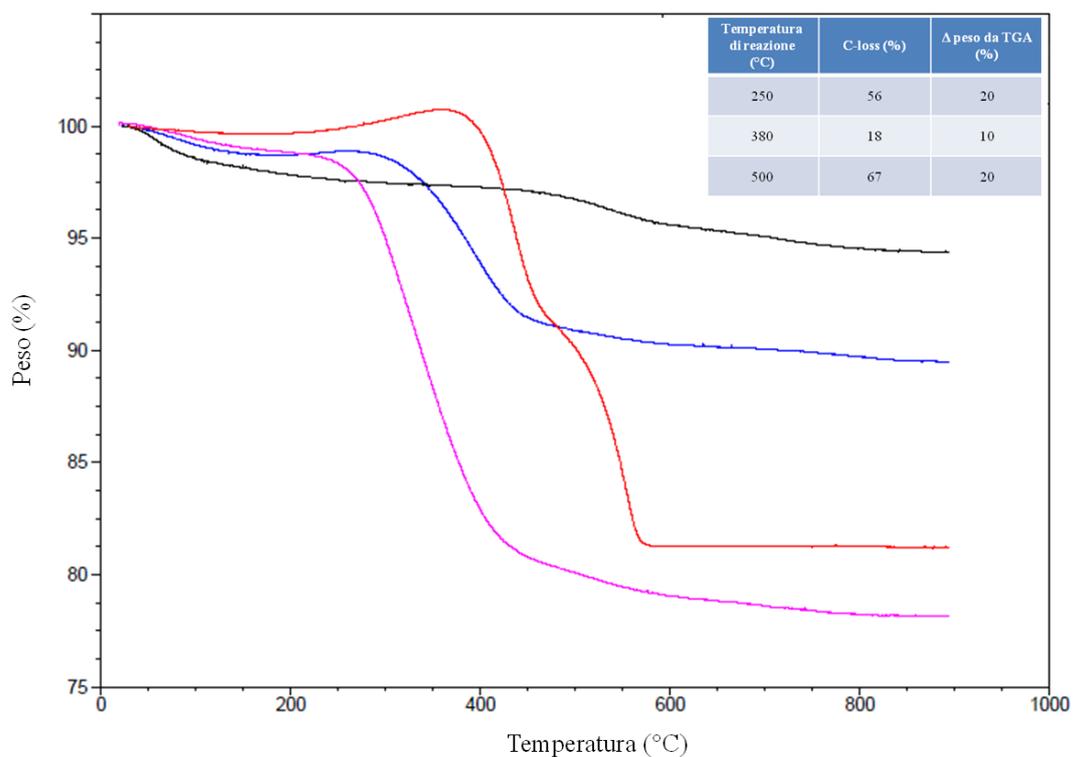


Figura 5-32 Analisi termogravimetrica eseguita in aria: (—) campione fresco calcinato a 450°C, (—) campione utilizzato nella prova catalitica a 250°C, (—) campione utilizzato nella prova catalitica a 380°C, (—) campione utilizzato nella prova catalitica a 500°C.

In Figura 5-32 sono riportati i termogrammi relativi alle analisi termogravimetriche e termiche differenziali eseguite sui campioni scaricati dalle prove eseguite a 250, 380 e 500°C. Come si può notare anche con l'ossido misto si conferma un dato sperimentale già osservato nelle analisi eseguite sull'ossido puro MgO ovvero che aumentando la temperatura di reazione aumenta progressivamente anche la temperatura alla quale si registra la perdita in peso, fenomeno che associato ad un picco esotermico dovuto alla combustione dei pesanti è segno che probabilmente i composti che si vengono a formare assumono strutture più stabili dal punto di vista termico come catene più lunghe o ramificate. Dalle analisi TGA anche nel caso dell'ossido misto Mg/Fe/O si riesce a ricavare una relazione tra la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio e la perdita in peso registrata in quanto lo strano andamento che presenta la curva del C-loss, valore di circa il 60% sia a bassa che alta temperatura e del 20% a 380°C è in accordo con l'andamento che presentano le perdite di peso subite dai catalizzatori scaricati visto che i campioni utilizzati a bassa e alta temperatura subiscono una perdita del 20% in peso mentre quello utilizzato a 380°C una perdita del 10% (le perdite in peso vengono considerate nella finestra di temperatura dai 200°C ai 600°C dal punto di flesso precedente a quello successivo della curva).

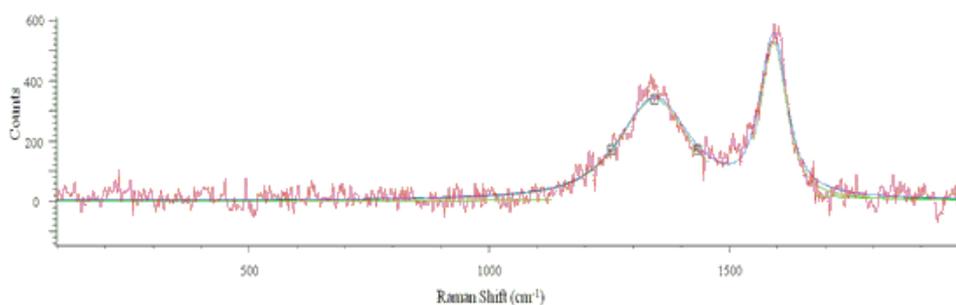


Figura 5-33 Spettro Raman del catalizzatore utilizzato nella prova catalitica eseguita a 500°C.

Tenuto conto dei risultati ottenuti delle analisi termogravimetriche è stato comunque deciso di effettuare sugli stessi campioni scaricati a fine reazione delle ulteriori analisi tramite spettroscopia Raman visto che in letteratura è riportata la possibilità di comprendere la natura dei composti pesanti che si formano tramite questa tecnica.

In Figura 5-33 viene riportato lo spettro Raman del campione scaricato dalla prova effettuata alla temperatura di 500°C e come si può notare è possibile riconoscere due bande specifiche attribuibili alla presenza di depositi carboniosi, la prima incentrata a circa 1580 cm^{-1} che in letteratura viene identificata come banda G1 e dovuta allo stretching di atomi di carbonio sp^2 tipici di una fase grafitica cristallina, la seconda a

circa 1350 cm^{-1} e identificata come banda D1 è assegnata in letteratura ad atomi di carbonio sp^3 presenti nella forma allotropica del carbonio diamante.

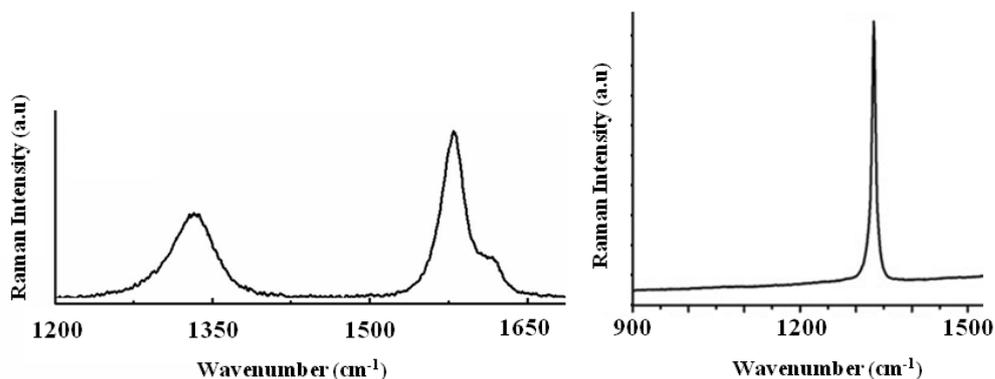


Figura 5-34 Esempio di spettro Raman eseguito su grafite (a sinistra) e su diamante (a destra)

13 14

La presenza di queste bande permette di confermare che nelle condizioni di reazione utilizzate all'aumentare della temperatura si vengono a formare dei depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore; confrontando però lo spettro ottenuto dalle analisi sui sistemi scaricati con quello riportato in Figura 5-34 relativo ad analisi eseguite su grafite cristallina e carbonio diamante si può notare come anche per questo sistema catalitico vi siano delle differenze tra le forme dei picchi registrati, sintomo del fatto che le specie che si sono formate sulla superficie hanno una struttura prevalentemente amorfa invece che cristallina e ordinata come sono grafite e diamante. Inoltre anche in questo caso l'intensità delle bande che sono presenti nello spettro in Figura 5-33 è molto bassa e una spiegazione potrebbe essere che la quantità di depositi pesanti aventi una struttura ordinata e quindi responsabili della formazione del segnale è molto limitata rispetto alla totalità dei depositi che si formano, ma questo è un'ulteriore prova del fatto che ciò che si viene a formare sulla superficie del catalizzatore abbia una struttura prevalentemente amorfa. Un'altra informazione interessante riguarda gli Spettri Raman eseguiti sui campioni scaricati da prove catalitiche eseguite a temperature più basse di 500°C , per esempio a 250 e 380°C , che portano a mancanze al bilancio al carbonio rilevanti e che al Raman non permettono di ricavare informazioni utili in quanto danno problematiche di fluorescenza e non presentano le caratteristiche bande attribuibili a depositi ordinati come visto per il campione a 500°C . Questa però è un'informazione che ci permette di poter affermare che la struttura dei depositi che si vengono a formare sul catalizzatore dipende dalla temperatura di reazione anche per il catalizzatore Mg/Fe/O e in particolare aumentando questa si ottengono progressivamente delle strutture più ordinate

riscontrate dalla formazione delle bande Raman. Queste ipotesi sono anche in accordo con l'evidenza sperimentale registrata dalle analisi termogravimetriche secondo la quale aumentando la temperatura di reazione aumenta anche la temperatura alla quale viene registrata la perdita in peso del catalizzatore, sintomo del fatto che i depositi assumono, con l'aumento della temperatura, una struttura progressivamente più ordinata e di conseguenza più stabile dal punto di vista termico.

Concludendo quindi grazie a prove sperimentali ricavate da analisi TGA e DTA e spettroscopia Raman si è in grado di dimostrare che l'aumento della mancanza di chiusura del bilancio al carbonio che viene registrata nelle prove catalitiche eseguite con il sistema misto Mg/Fe/O è dovuta alla formazione di composti pesanti derivanti dalla condensazione di unità furaniche.

Confronto delle prestazioni di Mg/Fe/O e MgO in funzione della temperatura di reazione

Dall'analisi dello studio dell'effetto della temperatura sulla reattività dell'ossido misto a base di Mg/Fe/O è stato possibile comprendere chiaramente che questo sistema si comporta in modo molto diverso rispetto all'ossido puro MgO; per rendere più facilmente visibile le differenti prestazioni dei due catalizzatori saranno riportati di seguito i risultati di alcune prove catalitiche effettuate nelle medesime condizioni, nello specifico: $T = 250\div 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare $\text{FU} : \text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, $\text{FU} : 5\% \text{ mol}$, $\text{CH}_3\text{OH} : 50\% \text{ mol}$, $\text{N}_2 : 45\% \text{ mol}$, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

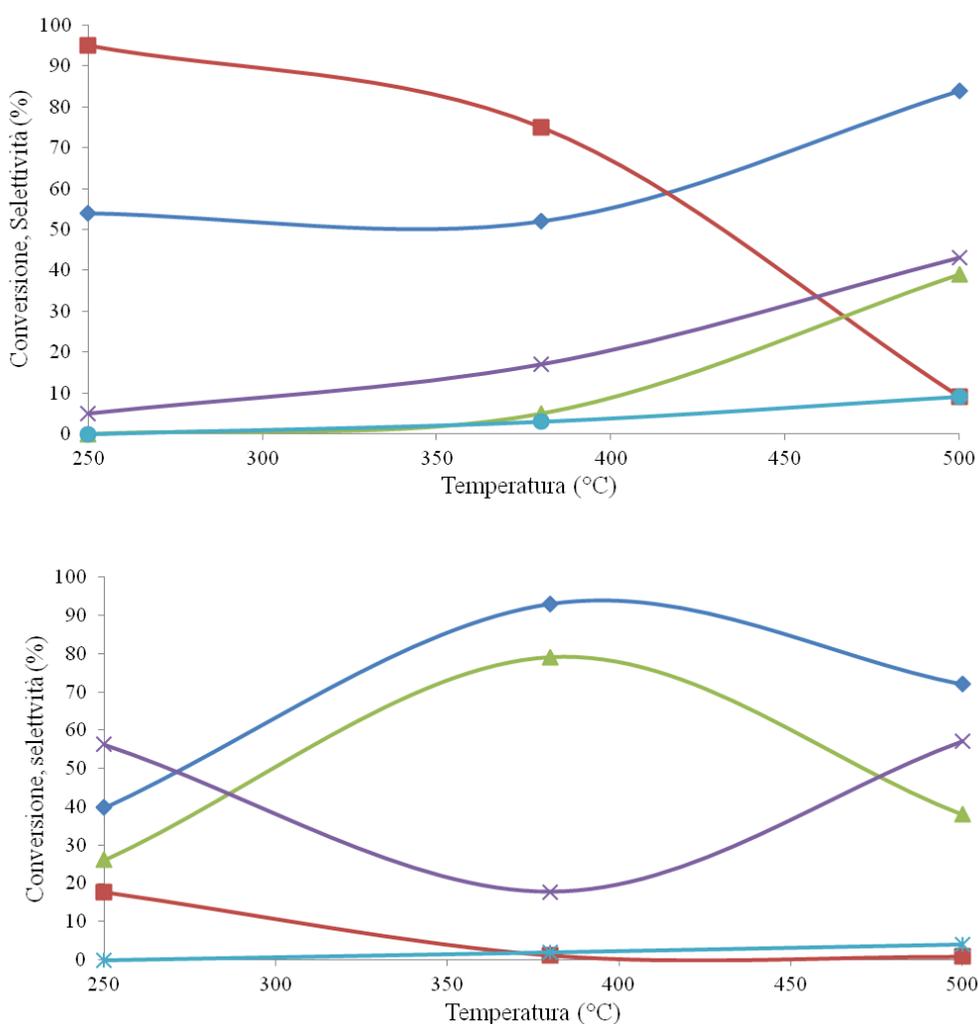


Figura 5-35 Confronto tra conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per i due sistemi catalitici utilizzati: in alto MgO, in basso Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare $\text{FU} : \text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, $\text{FU} : 5\% \text{ mol}$, $\text{CH}_3\text{OH} : 50\% \text{ mol}$, $\text{N}_2 : 45\% \text{ mol}$, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

		Conversione, Selettività (%)				
CAT	Temperatura (°C)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
MgO	250	54	95	0	0	5
	380	52	75	5	3	17
	500	84	9	39	9	43
Mg/Fe/O	250	40	18	26	0	56
	380	93	1	79	2	18
	500	72	1	38	4	57

Tabella 5-23 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

Come è possibile osservare dal grafico riportato in Figura 5-35 alla temperatura di 250°C il sistema a base di MgO è totalmente selettivo nella formazione di FAL come unico prodotto di riduzione della FU non presentando alcuna problematica di ammanco al bilancio al carbonio, al contrario nelle stesse condizioni il sistema misto Mg/Fe/O presenta un elevato ammanco al bilancio ma parallelamente già a bassa temperatura è in grado di portare alla formazione di quantità rilevanti di MFU che con l'MgO è possibile ottenere solo a 500°C; infine a bassa temperatura un altro vantaggio dell'MgO è quello di portare ad una conversione più elevata. Alla temperatura di 380°C entrambe i sistemi iniziano a catalizzare la formazione di quantità simili e limitate di sottoprodotti, sia CP che pesanti, e a portare a quantità analoghe all'ammanco; ciò che cambia radicalmente tra i due sistemi a questa temperatura sono la conversione che risulta essere molto superiore per l' Mg/Fe/O e la distribuzione dei prodotti di riduzione della FU in quanto per l'MgO il prodotto principale è ancora il FAL, anche se iniziano ad essere presenti tracce di MFU, mentre per l' Mg/Fe/O l'unico prodotto di riduzione che si ottiene è il MFU che viene ottenuto con selettività prossime all'80%. A 500°C invece entrambe i sistemi presentano grosse problematiche di bilancio al carbonio, con formazione di pesanti e sottoprodotti; risultano anche essere simili le distribuzioni dei prodotti di

riduzione della FU mentre si differenzia la conversione che risulta essere più alta per l'MgO.

L'informazione più importante che si può ricavare da queste prove di riduzione della FU in fase gas utilizzando CH₃OH come fonte alternativa di idrogeno è che se il prodotto di interesse che si vuole ottenere è il FAL il sistema a base di MgO è quello che deve essere utilizzato in quanto a bassa temperatura l'ossido puro è totalmente selettivo nella produzione del prodotto primario di riduzione; se l'obiettivo è invece quello di ottenere il MFU, prodotto di idrogenolisi del FAL, il sistema misto Mg/Fe/O alla temperatura di 380°C è quello che deve essere utilizzato in quanto in queste condizioni questo sistema è in grado di portare ad elevate conversioni della FU e selettività prossime all'80% in MFU.

5.3.3.2 Effetto del tempo di contatto

Conclusa la parte del lavoro relativa allo studio dell'effetto della temperatura di reazione sulle prestazioni catalitiche del sistema a base di Mg/Fe/O è stato deciso di investigare quale fosse l'effetto del tempo di contatto. Anche per questo sistema catalitico variando il tempo di contatto con il quale vengono eseguite le prove catalitiche l'obiettivo che si vuole raggiungere è quello di ricavare delle informazioni riguardanti il meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU a FAL e MFU e osservare se è lo stesso che è stato determinato con il sistema puro MgO; nello specifico queste prove catalitiche sono state eseguite nelle seguenti condizioni: T = 380°C, P = 1 atm, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto $\tau = 0,1 \div 1,1$ s, tempo di reazione 1 h. La temperatura di 380°C anche in questo caso è stata scelta in quanto è quella temperatura alla quale il sistema è abile a catalizzare l'intero spettro di prodotti trovati e quindi l'intento è quello di poter arrivare ad effettuare un'ipotesi di meccanismo di reazione nelle condizioni operative nelle quali si vengono a formare tutti i prodotti che sono stati identificati nel corso delle prove precedenti.

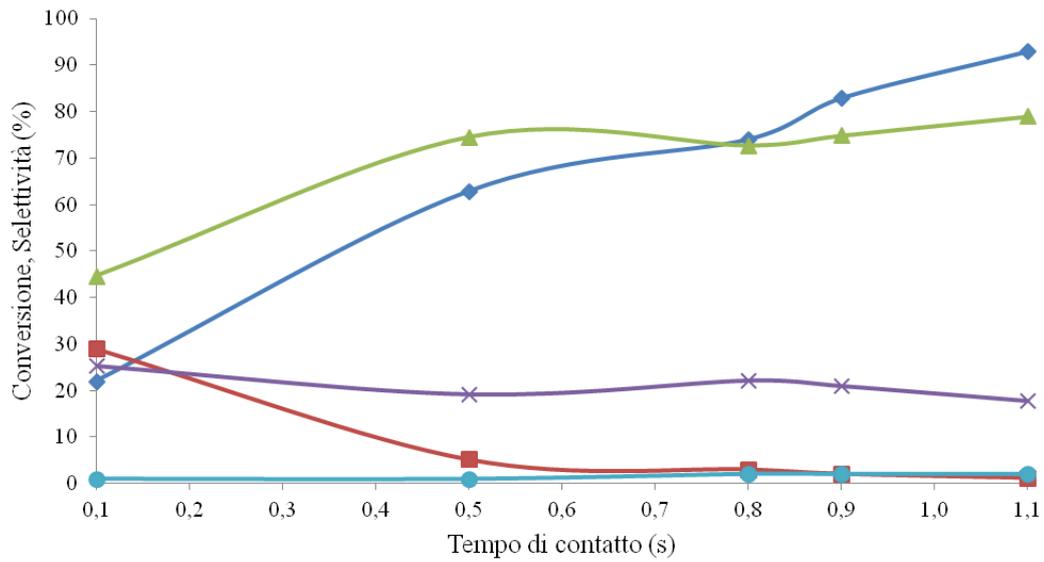


Figura 5-36 Conversione e selettività in funzione del tempo di contatto per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss,.

Conversione, Selettività (%)					
Tempo di contatto (s)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss (%mol)
0,1	22	29	45	1	25
0,5	63	5	75	1	19
0,8	74	3	73	2	22
0,9	83	2	75	2	21
1,1	93	1	79	2	18

Tabella 5-24 Conversione e selettività in funzione del tempo di contatto per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h.

Dall'analisi del grafico riportato in Figura 5-36 e dei valori di conversione e selettività della Tabella 5-24 è possibile dedurre che il FAL è il prodotto primario di riduzione della FU anche con il sistema a base di Mg/Fe/O in quanto a tempo di contatto pari a 0,1 s viene prodotto con una selettività di circa il 30%, valore che tende poi a crollare per tempi di contatto maggiori di 0,5 s assumendo valori minori del 5%. Il MFU viene invece identificato come prodotto secondario derivante da un processo di idrogenolisi del FAL in quanto la sua selettività aumenta all'aumentare del tempo di contatto mentre contemporaneamente diminuisce quella in FAL. Per quanto concerne i CP anche loro possono essere considerati prodotti secondari in quanto la loro selettività aumenta, anche se molto poco, all'aumentare del tempo di contatto; in particolare per questi sottoprodotti bisogna ricordare che derivano da un riarrangiamento parassita che avviene, in maniera non discriminata, sulla FU o sul FAL trasformandoli in ciclopentanone il quale nelle condizioni di reazione viene poi alchilato tramite un processo di idrossialchilazione.

Infine analizzando la curva del C-loss, nella quale vengono compresi i pesanti, si può osservare come questa tende ad avere un andamento praticamente costante in funzione del tempo di contatto. Questo andamento si differenzia rispetto a quello che è stato riscontrato con il sistema a base di MgO per il quale la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio subisce un progressivo e costante aumento in funzione di un aumento del tempo di contatto, permettendo di affermare che le reazioni di degradazione che avvengono sulla FU o sui composti furanici e le reazioni che portano alla formazione dei pesanti siano classificabili come reazioni consecutive. L'andamento costante che invece assume la curva del C-loss per il sistema misto permette di ipotizzare che le reazioni di degradazione e di condensazione che intervengono sui composti abbiano in questo caso un'influenza differente sulla reazione.

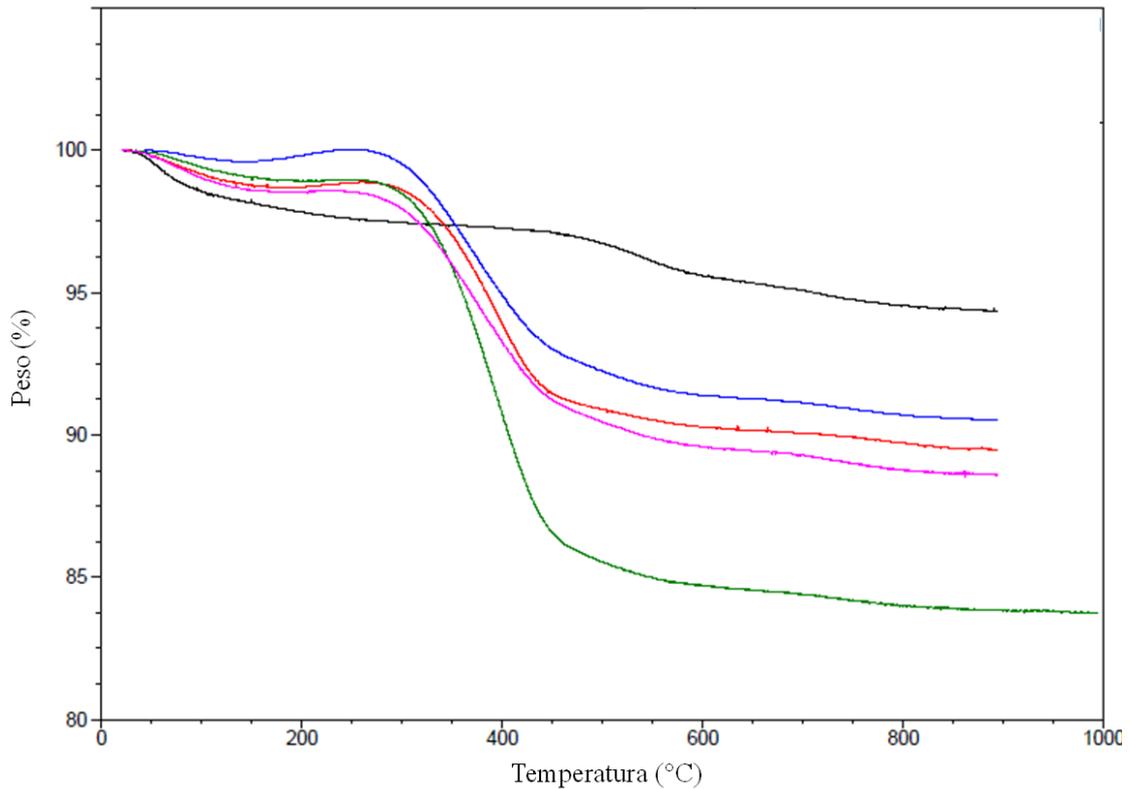


Figura 5-37 Analisi TGA eseguita in aria: (—) TGA campione fresco calcinato a 450°C, (—) TGA e campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 1,1$ s, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 0,8$ s, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 0,5$ s, (—) TGA campione utilizzato nella prova catalitica a $\tau = 0,1$ s.

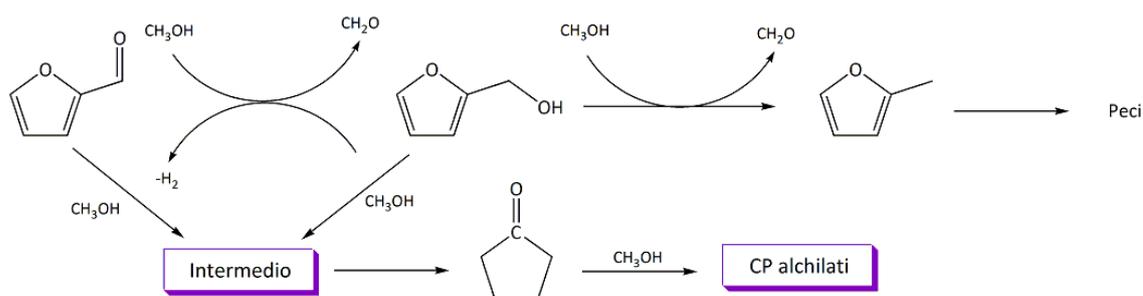
Anche in questo caso l'andamento che presenta la mancanza di chiusura al bilancio che si registra all'aumentare del tempo di contatto è, in un primo momento, in accordo con i risultati della analisi TGA eseguite sui campioni scaricati e riportati in Figura 5-37; nello specifico dai termogrammi si nota che la perdita in peso % registrata durante le analisi rimane pressoché costante al diminuire del tempo di contatto su valori di circa il 10% tranne per il campione utilizzato a tempo di contatto 0,1 s per il quale viene registrata una perdita di circa il 15% (le perdite in peso vengono considerate nella finestra di temperatura dai 200°C ai 600°C dal punto di flesso precedente a quello successivo della curva). In maniera analoga a quanto fatto per il sistema studiato in precedenza anche in queste prove catalitiche la variazione del tempo di contatto è stata ottenuta variando il volume, e quindi la massa, di catalizzatore caricato mantenendo costante la portata volumetrica dei reagenti sul letto catalitico. Tenendo conto di questo si è in grado di convertire la perdita % in perdita netta di peso riferendosi alla massa di catalizzatore caricato in reattore. Nella quinta colonna della Tabella 5-13 viene riportata la perdita in peso globale, considerando tutta la massa di catalizzatore caricato e quindi

dovuta alla rimozione di tutti i pesanti formati durante l'ora di reazione, e come si può notare questa aumenta progressivamente all'aumentare del tempo di contatto mentre al contrario la mancanza al bilancio rimane costante. Quindi in realtà questi due risultati sperimentali sono in disaccordo tra loro e non permettono di poter inserire in maniera corretta nel meccanismo le reazioni di degradazione che intervengono e che vengono considerate nella curva del C-loss in quanto questa rimane costante all'aumentare del tempo di contatto permettendo in prima analisi di fare l'ipotesi che non si tratti di reazioni consecutive, fatto non confermato dalle analisi TGA eseguite sui campioni scaricati in quanto per questi si registra una perdita netta di peso crescente all'aumentare del tempo di contatto, caratteristica più assimilabile a reazioni consecutive. La spiegazione in questo caso potrebbe essere che le reazioni di degradazione e condensazione nel caso del sistema misto avvengano in modo differente rispetto al sistema puro probabilmente a causa dell'acidità portata dall'introduzione del ferro all'interno della struttura dell'MgO.

τ (s)	m_{cat} caricato (g)	% perdita da TGA	Stima coke formato (g)
0,1	0,0627	15	0,01106
0,5	0,3135	10	0,03483
0,8	0,5016	10	0,05573
1,1	0,6897	10	0,07663

Tabella 5-25 Perdita in peso netta, ricavata da analisi TGA, per i catalizzatori utilizzati nelle prove di studio dell'effetto del tempo di contatto.

Mettendo insieme tutte queste informazioni è stato possibile confermare che anche per il sistema misto Mg/Fe/O la riduzione della FU a FAL e MFU avvenga con un meccanismo di reazione analogo a quello già ipotizzato per il catalizzatore MgO, con l'unica differenza data dall'eventuale classificazione da attribuire alle reazioni di degradazione e condensazione che visto la contraddizione delle prove sperimentali riportata sopra.



Schema 5-13 Meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU a FAL e MFU.

5.3.3.3 Effetto del tempo di reazione

Dopo aver completato la parte relativa allo studio dell'effetto della temperatura e del tempo di contatto sull'attività catalitica è stato deciso di investigare quale fosse l'effetto del tempo di reazione sulle prestazioni del catalizzatore a base di Mg/Fe/O in quanto tutte le prove catalitiche riportate finora sono state eseguite con un tempo di reazione pari a 1h. Nello specifico le prove di cui saranno riportati in seguito i risultati sono state eseguite nelle seguenti condizioni: $T = 250 \div 500^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 3 h. In particolare si è cercato di valutare come l'effetto del tempo di reazione possa avere influenze diverse sul sistema e quindi sulle prestazioni catalitiche a differenti temperature di reazione: 250-380-500°C.

La prima temperatura alla quale viene analizzata l'influenza del tempo di reazione è 250°C e come si può notare dal grafico in Figura 5-38 durante le tre ore di reazione si osserva una netta diminuzione della conversione della FU che passa da valori del 40% durante la prima ora a valori prossimi al 10% della terza probabilmente a causa di una progressiva disattivazione che subisce il catalizzatore.

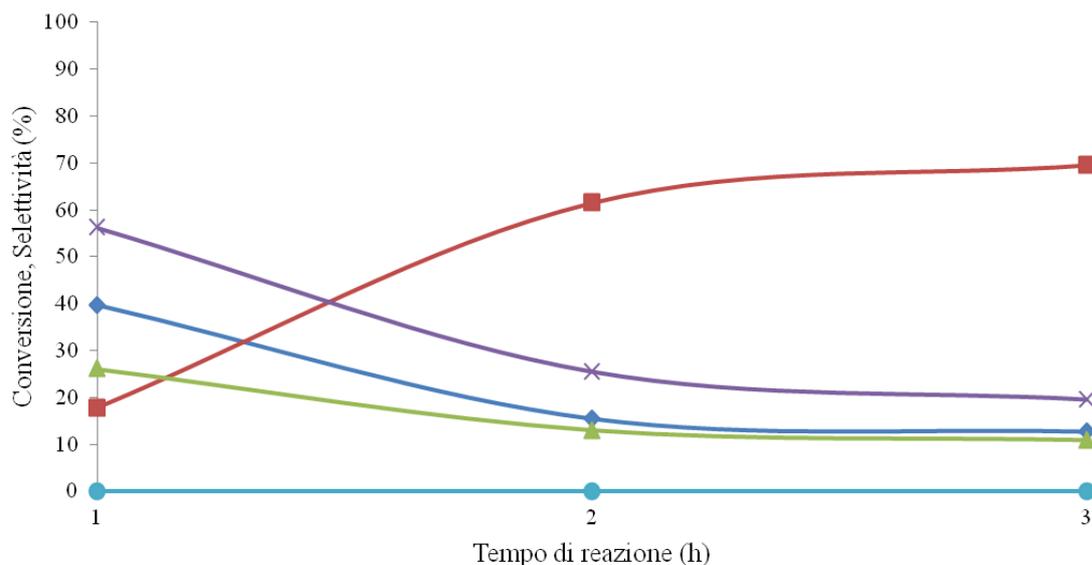


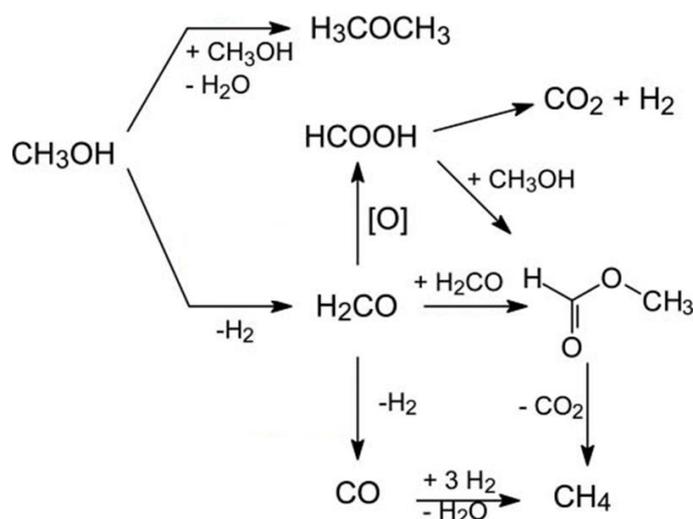
Figura 5-38 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

È molto importante però far notare che questa marcata disattivazione subita dal sistema catalitico provoca anche una variazione della distribuzione dei prodotti di reazione in quanto la forte diminuzione della conversione dovuta alla perdita di attività porta ad ottenere nel corso delle tre ore di reazione una progressiva diminuzione della selettività in MFU, che passa dal 26 all'11%, mentre parallelamente aumenta quella in FAL che passa invece dal 18 al 70%; l'andamento che presentano le selettività nei prodotti di riduzione della FU è in accordo con quanto previsto dalla teoria delle reazioni consecutive per le quali infatti una elevata conversione favorisce la formazione del prodotto secondario mentre una bassa conversione favorisce il prodotto primario, ma questo è proprio quello che succede nelle prove effettuate in quanto ricordiamo che il FAL è il prodotto primario di riduzione mentre il MFU è il secondario. Secondo la stessa ipotesi si può anche spiegare la diminuzione che presenta la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio che è dovuto a reazioni di degradazione che avvengono sui composti furanici e che assumono un andamento assimilabile a quello delle reazioni consecutive anche se in realtà come è stato riportato nel paragrafo relativo allo studio del tempo di contatto non è stato possibile determinare con la massima certezza se queste reazioni di degradazione siano realmente consecutive anche con questo sistema catalitico.

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%)				C-loss (%mol)
	FU	FAL	MFU	CP	
1	40	18	26	0	56
2	16	61	13	0	26
3	13	70	11	0	20

Tabella 5-26 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Per verificare cosa succede al catalizzatore durante il tempo di reazione si è analizzato in continuo l'andamento della produzione di gas (CO , CO_2 e CH_4) nel corso del tempo; queste specie infatti derivano dalle interazioni che il CH_3OH ha sulla superficie del catalizzatore a base di MgFeO .



Schema 5-14 Principali reazioni che può subire il CH_3OH sulla superficie del catalizzatore Mg/Fe/O .

Il CO nello specifico deriva dalla deidrogenazione della formaldeide che può avvenire sia a causa dell'azione del catalizzatore che per degradazione termica, CO_2 e CH_4 possono invece derivare dalla decomposizione termica del metil formiato il quale deriva dalla dimerizzazione della formaldeide. Utilizzando per queste prove catalitiche un

sistema misto a base di Mg/Fe/O in realtà la formazione del metil formiato può derivare anche da una reazione redox che avviene tra il metanolo adsorbito sulla superficie del catalizzatore e i siti del ferro che oltre a portare acidità al sistema hanno proprietà redox; quest'ultimo infatti, come è già stato riportato in precedenza, nel catalizzatore fresco calcinato dovrebbe essere in struttura come catione Fe^{3+} e può quindi ridursi promuovendo l'ossidazione della formaldeide ad acido formico il quale in presenza di metanolo e acidità del sistema catalitico per esterificazione viene convertito a metil formiato (Schema 5-11).

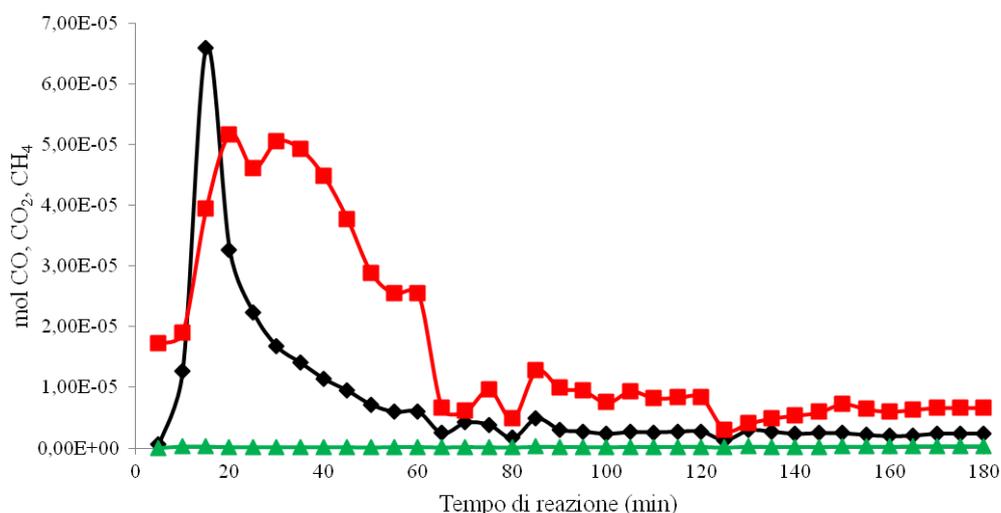
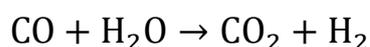


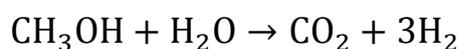
Figura 5-39 Moli di CO , CO_2 , CH_4 prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 250^\circ C$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare $FU: CH_3OH = 1:10$, $FU: 5\% \text{ mol}$, $CH_3OH: 50\% \text{ mol}$, $N_2: 45\% \text{ mol}$, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 3 h. Legenda: ◆ moli di CO , ■ moli di CO_2 , ▲ moli di CH_4 .

Come si può notare dal grafico riportato in Figura 5-39 nel corso delle tre ore le moli prodotte di questi gas non sono costanti; nello specifico durante i primi 10-15 minuti di reazione la quantità è molto bassa e questo fatto probabilmente è dovuto ad un transiente che il sistema di alimentazione dei reagenti necessita per arrivare ad un regime stazionario nel quale sul letto catalitico arrivano quantità costanti e nei giusti rapporti di tutti i reagenti che costituiscono la corrente di alimentazione. Lo stesso fenomeno può essere la causa della decaduta che la produzione dei gas subisce in prossimità dei 60 e 120 minuti di reazione, ovvero quando il sistema di alimentazione viene interrotto in maniera tale da poter analizzare l'accumulo post reattore e quantificare i prodotti di reazione che vengono raccolti in fase liquida. Attorno ai 15-20 minuti di reazione la produzione di CO subisce un aumento estremamente marcato per

poi tornare a diminuire velocemente nel corso dei successivi 15 minuti di reazione ed infine subire una lenta ma costante diminuzione fino a circa 90 minuti per poi attestarsi su valori costanti fino al termine delle tre ore di reazione che vengono analizzate. Un comportamento analogo viene riscontrato anche per la produzione di CO₂ con l'unica differenza che per questa dopo il picco iniziale la produzione tende a diminuire più lentamente rispetto a quanto riscontrato per il CO. Questo andamento può essere sintomo del fatto che quando il sistema raggiunge lo stato stazionario risulta essere estremamente attivo visto il picco elevato registrato attorno ai 15 minuti; nonostante questo subisce però molto velocemente un marcato step di disattivazione comprovato dalla rapida diminuzione della produzione dei gas per poi subire una più lenta ma continua disattivazione che nella fase gas si traduce in una lenta diminuzione della moli di gas che vengono prodotte. Questa ipotesi è anche in accordo con l'andamento che presenta la diminuzione che subisce la conversione della FU ovvero più marcato tra la prima e la seconda ora di reazione rispetto alla differenza registrata tra la seconda e la terza (colonna 2 Tabella 5-26). Un'altra informazione che si può ricavare è che tra le varie reazioni alle quali può essere sottoposto il metanolo quelle che portano alla formazione di CO e CO₂ sono le più favorite nelle condizioni di reazione in quanto nella fase gassosa sono i componenti principali. In particolare la quantità di CO₂ che viene prodotta è molto più elevata di quella che viene prodotta nelle stesse condizioni con il sistema a base di MgO e questo può essere attribuito al fatto che con il sistema misto Mg/Fe/O utilizzato in queste prove catalitiche è in grado di promuovere un'ulteriore serie di reazioni sulla superficie e che coinvolgono le specie presenti in reazione. In primo luogo gli ioni ferro presenti nel catalizzatore sono in grado di catalizzare la reazione di Water Gas Shift per la quale si può ipotizzare che l'acqua necessaria sia quella liberata dalla reazione di idrogenolisi del FAL a MFU:



Un'ulteriore reazione che si può ipotizzare che avvenga sulla superficie del sistema misto grazie alla presenza di acqua liberata dalla produzione di MFU è quella di reforming del CH₃OH:



La seconda temperatura alla quale è stata analizzata l'influenza del tempo di reazione è 380°C, temperatura alla quale il sistema misto presenta le migliori performance catalitiche verso la produzione di MFU in quanto è praticamente l'unico prodotto di riduzione della FU che si ottiene durante la prima ora di reazione (Tabella 5-27). Anche in questo caso come visto alla temperatura più bassa l'aumento del tempo di reazione provoca una disattivazione del catalizzatore con conseguente diminuzione della conversione. Analizzando lo spettro dei prodotti si riconferma come questa diminuzione induca una variazione delle distribuzioni che questi subiscono nel corso del tempo, ovvero una progressiva diminuzione della selettività in MFU parallelamente all'aumento di quella in FAL, in accordo con il meccanismo di reazione consecutivo che ha la riduzione della FU a FAL e MFU.

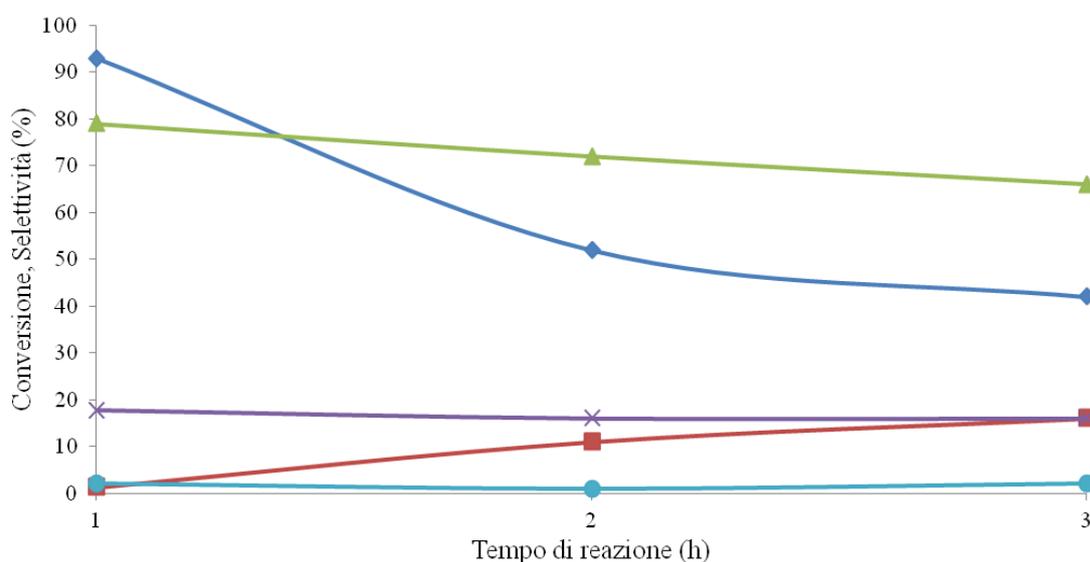


Figura 5-40 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Conversione, Selettività (%)					
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss (%mol)
1	93	1	79	2	18
2	52	11	72	1	16
3	42	16	66	2	16

Tabella 5-27 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = /1,1 \text{ s}$.

Anche per questa temperatura di reazione per verificare cosa succede al catalizzatore durante il tempo di reazione si è analizzato in continuo l'andamento della produzione di gas (CO , CO_2 e CH_4) nel corso del tempo; queste specie infatti derivano dalle interazioni che il CH_3OH ha sulla superficie del catalizzatore a base di Mg/Fe/O. Come si può notare in Figura 5-41 l'andamento della produzione delle specie gassose è analogo a quello registrato alla temperatura di 250°C ; il sistema necessita sia inizialmente sia dopo ogni interruzione dell'alimentazione necessaria ogni ora per eseguire le analisi di un periodo di 10-15 minuti per raggiungere lo stato stazionario. Proseguendo si nota anche il picco di produzione seguito dalla rapida diminuzione della quantità di gas prodotti causato probabilmente da una rapida disattivazione iniziale che subisce il sistema dopo aver raggiunto la stazionarietà ed infine la lenta ma costante diminuzione che la produzione dei gas subisce dai 20 minuti di reazione fino a circa 90 minuti di reazione per poi assumere un andamento costante fino alla fine delle tre ore di reazione. Ciò che si differenzia rispetto a quanto registrato alla temperatura più bassa è la distribuzione dei gas che si producono in quanto a 380°C la CO_2 risulta essere il costituente principale della miscela gassosa mentre CO e CH_4 hanno una produzione simile durante tutto l'arco della reazione. È interessante far notare nello specifico che la quantità di metano prodotto è molto maggiore rispetto alla precedente temperatura analizzata sintomo del fatto che in queste condizioni la formazione del metil formiato da cui deriva il metano è più favorita.

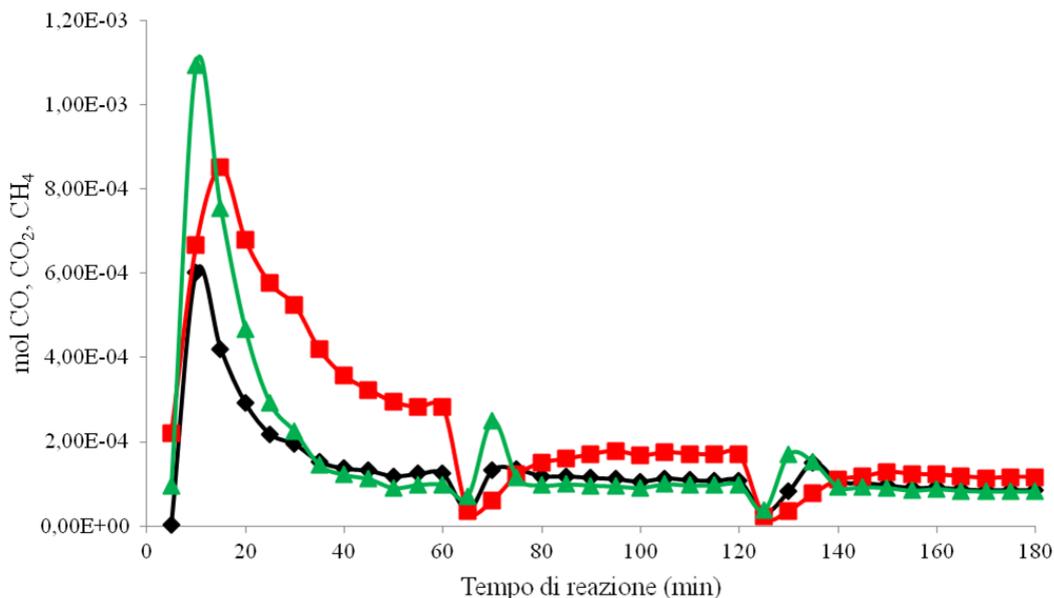


Figura 5-41 Moli di CO, CO₂, CH₄ prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 3 h. Legenda: ◆ moli di CO, ■ moli di CO₂, ▲ moli di CH₄.

La terza e ultima temperatura alla quale è stata analizzata l'influenza del tempo di reazione è 500°C temperatura alla quale, come è possibile notare in Tabella 5-28, il sistema a base di Mg/Fe/O presenta una elevata mancanza di chiusura al bilancio al carbonio. Proprio la formazione di una quantità superiore di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore può essere la causa della maggiore disattivazione che subisce il sistema a 500°C e che si traduce in una diminuzione più marcata della conversione durante le tre ore di reazione passando da un valore dell'72% nella prima ora al 5% della terza. Parallelamente a questa elevata diminuzione della conversione viene anche registrato un andamento praticamente costante della selettività in MFU e del C-loss mentre la produzione del FAL prima aumenta tra prima e seconda ora per poi crollare nella terza ora di reazione.

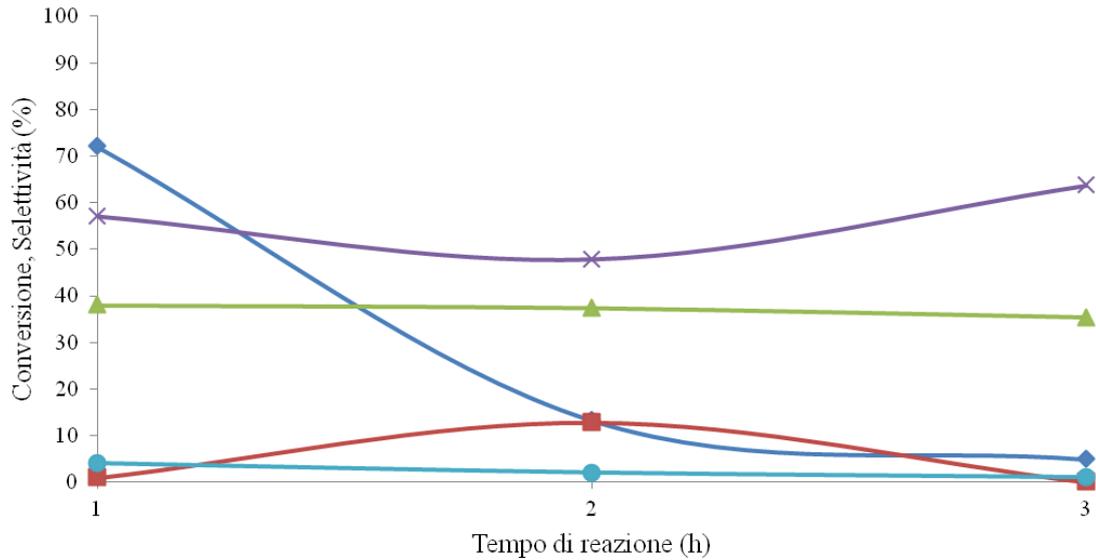


Figura 5-42 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

Conversione, Selettività (%)					
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss (%mol)
1	72	1	38	4	57
2	13	13	37	2	48
3	5	0	35	1	64

Tabella 5-28 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Anche per questa temperatura di reazione per verificare cosa succede al catalizzatore durante il tempo di reazione si è analizzato in continuo l'andamento della produzione di gas (CO , CO_2 e CH_4) nel corso del tempo; queste specie infatti derivano dalle interazioni che il CH_3OH ha sulla superficie del catalizzatore a base di Mg/Fe/O. Come si può notare in Figura 5-43 l'andamento della produzione delle specie gassose si differenzia rispetto a quanto registrato alle due precedenti temperature analizzate in

quanto a 500°C si nota una diminuzione costante e più marcata rispetto a quanto registrato alle temperature inferiori durante tutto l'arco della reazione. Un'ulteriore differenza rispetto a quanto avviene nelle prove a temperature inferiori consiste nella composizione della miscela gassosa in quanto a 500°C il costituente principale risulta essere il CO seguito dal CH₄ e dalla CO₂ mentre alle altre temperature la CO₂ è il costituente principale.

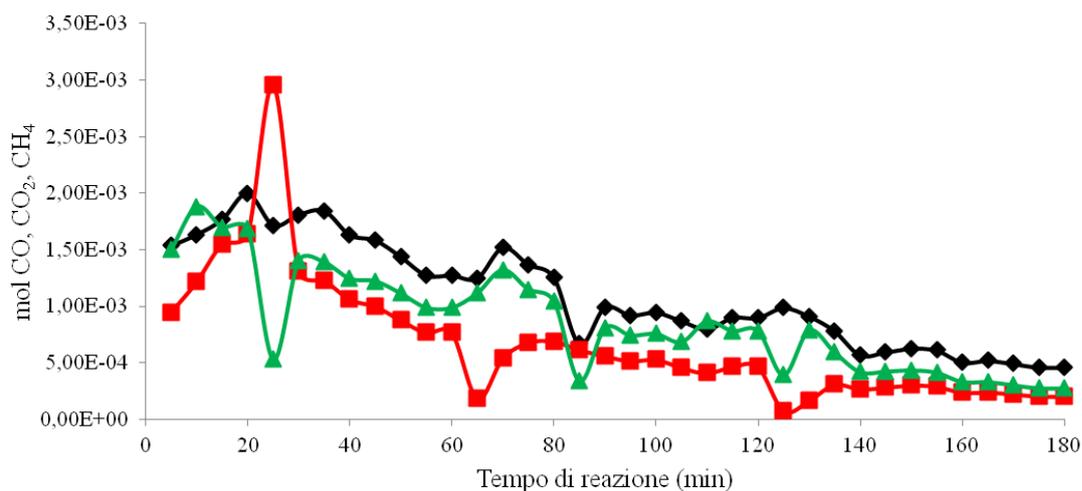


Figura 5-43 Moli di CO, CO₂, CH₄ prodotte in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: T = 500°C, P = 1 atm, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto τ = 1,1 s, tempo di reazione 3 h.
 Legenda: ◆ moli di CO, ■ moli di CO₂, ▲ moli di CH₄.

Un'altra informazione interessante che si può ricavare dall'analisi della composizione della fase gassosa uscente dal reattore è che aumentando la temperatura di reazione aumentano progressivamente le moli di CO, CO₂ e CH₄ prodotte; considerando l'analogo andamento di disattivazione che si ha alle tre temperature infatti la media delle moli prodotte aumenta al crescere della temperatura (Tabella 5-19) e questo probabilmente è indice del fatto che le reazioni di trasformazione del metanolo sul catalizzatore e che portano a formare queste specie gassose sono favorite all'aumentare della temperatura.

Temperatura (°C)	moli CO medie	moli CO ₂ medie	moli CH ₄ medie
250	7,44E-06	1,68E-05	1,79E-07
380	1,37E-04	2,34E-04	1,68E-04
500	1,09E-03	6,71E-04	8,59E-04

Tabella 5-29 Media delle moli di CO, CO₂ e CH₄ prodotte alle diverse temperature di reazione.

Confronto delle prestazioni di Mg/Fe/O e MgO in funzione della tempo di reazione

In questa parte del lavoro l'obiettivo è stato quello di cercare di confrontare le prestazioni catalitiche dei due sistemi provati nella reazione di riduzione della FU a FAL e MFU in funzione del tempo di reazione; in particolare per effettuare questo confronto in modo coerente verranno riportati in seguito i risultati di prove catalitiche eseguite nelle medesime condizioni con entrambe i sistemi catalitici. Le condizioni nelle quali sono state eseguite le prove sono le seguenti: $T = 250\div 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 3 h. Nello specifico i risultati delle prove verranno organizzati in maniera tale da confrontare l'effetto del tempo di reazione sulle prestazioni catalitiche alle stesse temperature testate in precedenza: 250-380-500°C.

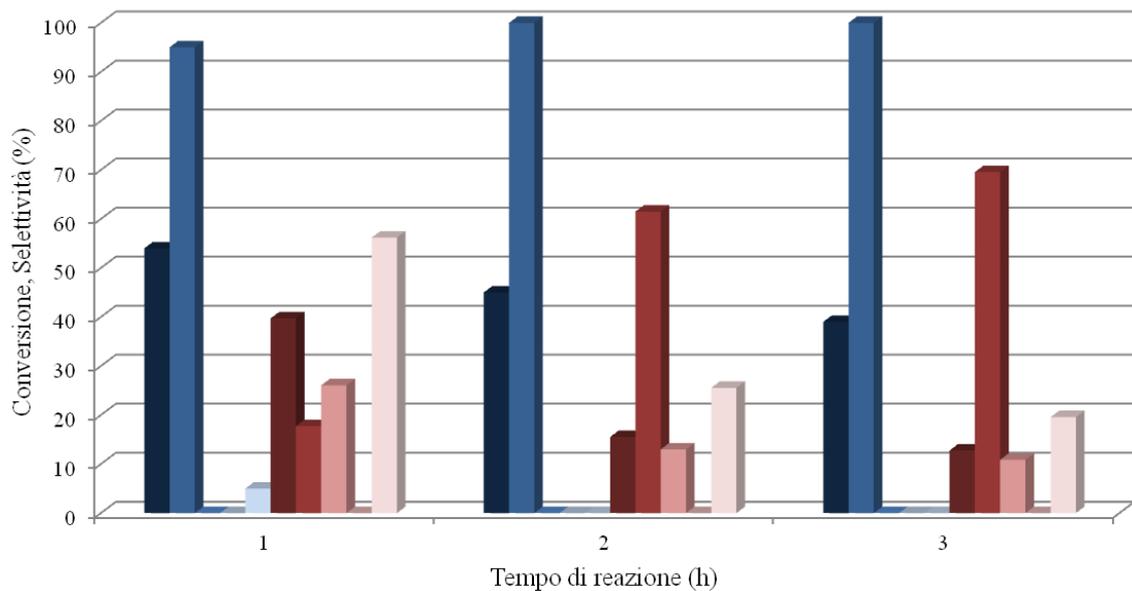


Figura 5-44 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Legenda:

-dati MgO: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;
 -dati Mg/Fe/O: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

		Conversione, Selettività (%)				
CAT	Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
MgO	1	54	95	0	0	5
	2	45	100	0	0	0
	3	39	100	0	0	0
MgFeO	1	40	18	26	0	56
	2	16	61	13	0	26
	3	13	70	11	0	20

Tabella 5-30 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Come è possibile osservare dal grafico riportato in Figura 5-44 e dai dati inseriti nella Tabella 5-30 i due sistemi catalitici alla temperatura di 250°C hanno un comportamento differente in funzione del tempo di reazione. Analizzando in primo luogo l'andamento che presenta la conversione si può notare come entrambe i sistemi catalitici subiscano una disattivazione all'aumentare del tempo di reazione che si traduce in una diminuzione della conversione della FU che viene registrata. Per il sistema a base di MgO però questa disattivazione è molto meno marcata rispetto al sistema misto in quanto dalla prima alla terza ora di reazione la conversione diminuisce dal 54% al 39 %, mentre per il secondo dal 40% al 13%. Analizzando invece lo spettro dei prodotti di riduzione si riconferma che in queste condizioni di bassa temperatura il sistema MgO è abile a catalizzare la riduzione totalmente selettiva della FU a FAL in quanto è l'unico prodotto che si ottiene, inoltre la selettività in questo prodotto rimane costante su valori prossimi al 100% durante tutte e tre le ore di reazione analizzate. Per il sistema a base di Mg/Fe/O, già abile a catalizzare a questa temperatura sia la produzione di MFU che grosse quantità di pesanti sulla superficie del catalizzatore, la forte diminuzione di conversione che viene registrata provoca anche una differenziazione dello spettro dei prodotti ottenuti in quanto aumentando il tempo di reazione si registra un progressivo aumento della selettività in FAL, dal 18 al 70%, parallelamente ad una diminuzione della selettività in MFU, dal 26 all'11%, in accordo con lo schema di reazione

consecutivo che presenta la riduzione della FU a FAL e MFU. Infine è importante far notare come nel corso delle tre ore di reazione analizzate con il sistema misto si ottiene una diminuzione della mancanza di chiusura al bilancio al carbonio.

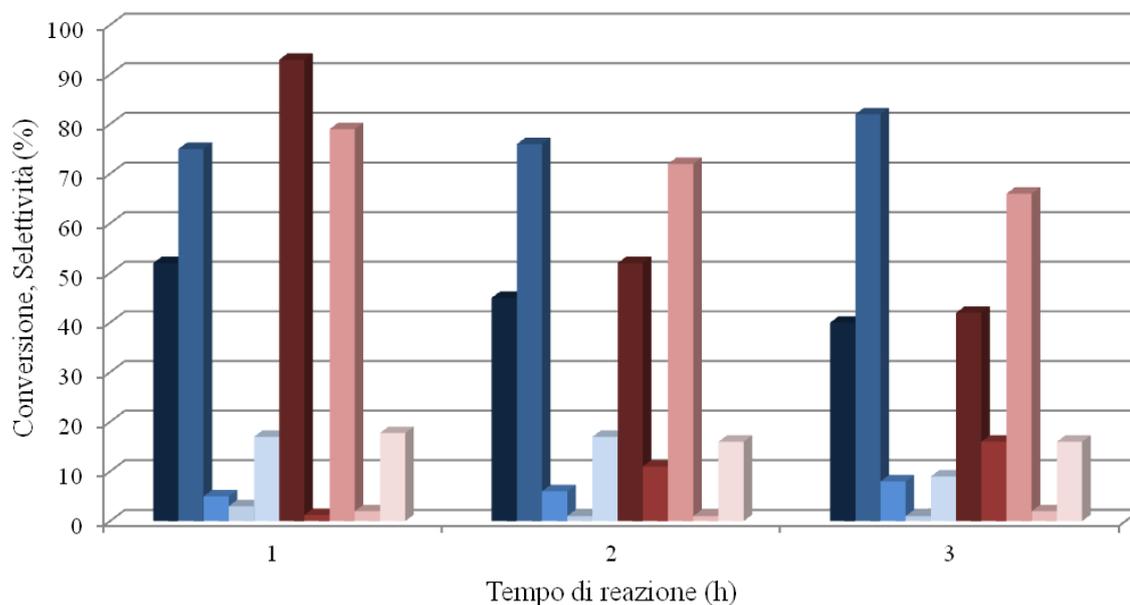


Figura 5-45 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Legenda:

-dati MgO: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;
 -dati Mg/Fe/O: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

		Conversione, Selettività (%)				
CAT	Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
MgO	1	52	75	5	3	17
	2	45	76	6	1	17
	3	40	82	8	1	9
MgFeO	1	93	1	79	2	18
	2	52	11	72	1	16
	3	42	16	66	2	16

Tabella 5-31 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

La seconda temperatura alla quale è stato confrontato l'effetto del tempo di reazione per i due sistemi catalitici è 380°C e in queste condizioni i due sistemi presentano in generale un comportamento più simile a quanto registrato alla temperatura analizzata in precedenza. Come si può osservare sia dal grafico riportato in Figura 5-45 che dai dati in Tabella 5-31 entrambe i sistemi subiscono una progressiva disattivazione aumentando il tempo di reazione, ma anche per questa temperatura la diminuzione di attività con conseguente diminuzione di conversione è più netta per il sistema misto Mg/Fe/O per il quale si registra una diminuzione dal 93 al 42% tra la prima e la terza ora, mentre per il sistema MgO questa passa dal 52 al 40%. Per quanto concerne la distribuzione dei prodotti di reazione per il sistema MgO il FAL è ancora il prodotto principale anche se iniziano a formarsi piccole quantità di MFU e entro l'errore presente sulle misure si può considerare che le selettività nei prodotti di reazione rimangano praticamente costanti durante le tre ore di reazione. Il sistema a base di Mg/Fe/O presenta invece un comportamento differente rispetto all'MgO e molto simile a quello registrato a 250°C in quanto la netta diminuzione di conversione che viene registrata provoca una variazione nello spettro di prodotti ottenuti; il MFU rimane sempre il prodotto principale che viene ottenuto in queste condizioni ma aumentando il tempo reazione la sua selettività diminuisce progressivamente mentre parallelamente aumenta quella in FAL in accordo con lo schema di reazione consecutivo che presenta la riduzione della FU a FAL e MFU.

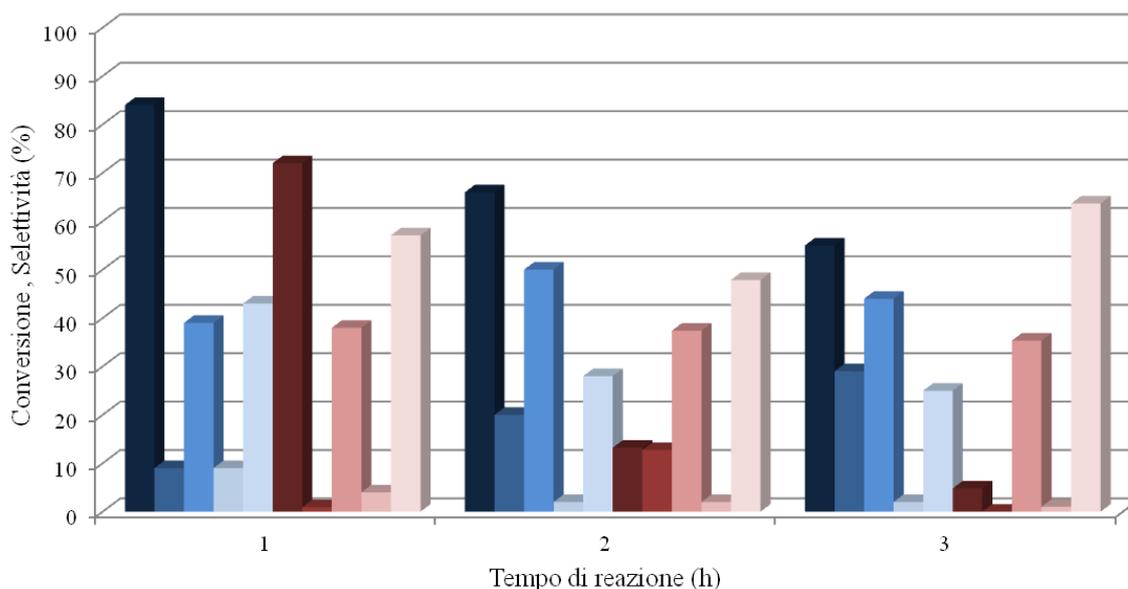


Figura 5-46 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Legenda:

-dati MgO: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;
 -dati Mg/Fe/O: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

Conversione, Selettività (%)

CAT	Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
MgO	1	84	9	39	9	43
	2	66	20	50	2	28
	3	55	29	44	2	25
MgFeO	1	72	1	38	4	57
	2	13	13	37	2	48
	3	5	0	35	1	64

Tabella 5-32 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per le prove di confronto tra i due catalizzatori. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

La terza ed ultima temperatura alla quale è stato confrontato l'effetto del tempo di reazione per i due sistemi catalitici è 500°C, temperatura alla quale per entrambe vengono registrate grosse problematiche di mancanza di chiusura del bilancio al carbonio sulla componente aromatica alimentata a causa delle reazioni di degradazione che intervengono sui composti furanici coinvolti nella reazione. Come si può osservare sia dal grafico riportato in Figura 5-46 che dai dati in Tabella 5-32 entrambe i sistemi subiscono una marcata disattivazione aumentando il tempo di reazione, ma anche per questa temperatura la diminuzione di attività con conseguente diminuzione di conversione è più netta per il sistema misto Mg/Fe/O per il quale si registra una diminuzione dal 72 al 5% tra la prima e la terza ora, mentre per il sistema MgO questa passa dal 84 al 55%. Per quanto concerne la distribuzione dei prodotti di reazione i sistemi presentano un comportamento simile a questa temperatura in quanto il prodotto principale di riduzione che viene identificato per entrambe è il MFU. Ciò che però è importante rimarcare è che per tutte e due i sistemi in queste condizioni vi sono elevate mancanze di chiusura al bilancio al carbonio che rimangono su valori ingenti anche all'aumentare del tempo di reazione; questo ci permette di poter affermare che lavorare ad alta temperatura non è vantaggioso con questa tipologia di substrati

5.3.3.4 Test co-alimentando acqua

In questa parte del lavoro l'obiettivo che si è cercato di raggiungere è quello di trovare un espediente che permetta di diminuire la disattivazione che il catalizzatore a base di Mg/Fe/O subisce all'aumentare del tempo di reazione, fenomeno che in precedenza è stato ipotizzato sia strettamente connesso alla formazione di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore. Come riportato in precedenza e ribadito in Tabella 5-33 infatti questo sistema catalitico subisce una netta disattivazione che provoca come conseguenza una marcata diminuzione della conversione della FU; come si può notare però la diminuzione di attività e di conversione ha un andamento differente a seconda della temperatura di reazione ma in accordo con la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio, che ricordiamo è attribuibile principalmente alla formazione dei pesanti. A bassa ed alta temperatura, rispettivamente 250 e 500°C, infatti la forte disattivazione è associata ad elevate mancanze al bilancio e questo è in accordo con l'ipotesi secondo la quale la formazione dei pesanti sia la causa principale della diminuzione di attività; questo è confermato anche da ciò che succede a 380°C in quanto la diminuzione di attività è meno marcata e associata ad una minore mancanza al bilancio.

Temperatura di reazione (°C)	Tempo di reazione (h)	Conversione FU (%)	C-loss (%)
250	1	40	56
	2	16	26
	3	13	20
380	1	93	18
	2	52	16
	3	42	16
500	1	72	57
	2	13	48
	3	5	64

Tabella 5-33 Conversione e selettività in funzione del tempo e della temperatura di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

Dall'analisi di lavori di tesi precedenti nei quali l'attività catalitica di ossidi misti a base di Mg/M/O è stata studiata nella reazione di alchilazione del fenolo si è ricavato che la problematica di disattivazione di questi sistemi a causa della formazione di composti pesanti sulla superficie è già stata osservata. Nello specifico in questi lavori la possibilità di diminuire questo fenomeno di disattivazione è stata studiata andando a variare la composizione della corrente di alimentazione, in particolare decidendo di co-alimentare acqua in quanto è noto che la presenza di questa può favorire reazioni di gassificazione attraverso le quali vengono parzialmente rimossi dalla superficie i pesanti permettendo di limitare la disattivazione. Sulla base di quanto detto è stato deciso di provare a valutare se fosse possibile anche nel nostro caso limitare la disattivazione co-alimentando acqua in differenti rapporti molari rispetto alla FU: 1:1, 5:1, 10:1; in seguito vengono riportati i risultati delle prove catalitiche eseguite in questo modo e per poter effettuare un confronto ottimale con i risultati ottenuti in precedenza senza l'alimentazione di acqua verrà effettuato in primo luogo un confronto in funzione della temperatura di reazione e poi in funzione del tempo di reazione.

		Conversione, Selettività (%)				
Temperatura di reazione (°C)		FU	FAL	MFU	CP	C-loss
FU:H ₂ O: CH ₃ OH=1:1:10	250	21	37	25	0	38
	380	76	4	60	2	34
	500	63	2	13	2	83
FU: CH ₃ OH=1:10	250	40	18	26	0	56
	380	93	1	79	2	18
	500	72	1	38	4	57

Tabella 5-34 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU:H₂O:CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, H₂O: 5% mol CH₃OH: 50% mol, N₂: 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1h.

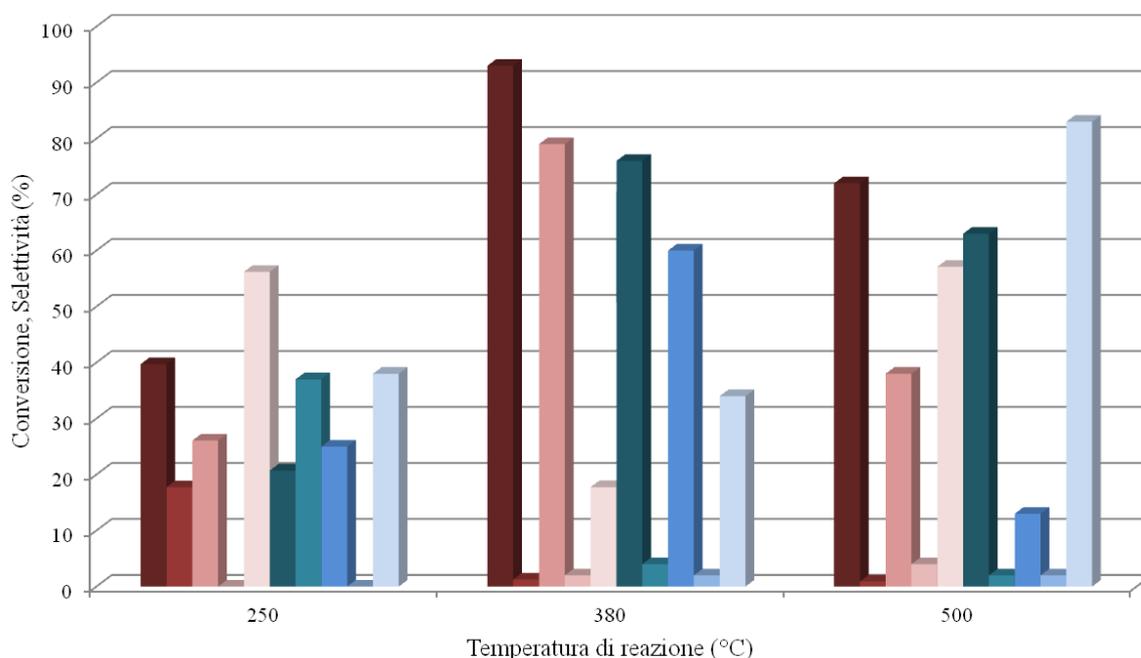


Figura 5-47 Conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, H_2O : 5% mol CH_3OH : 50% mol, N_2 : 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1h.. *Legenda:*

-dati senza H₂O: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;

-dati con H₂O: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

La prima parte del confronto tra le due tipologie di prove catalitiche è focalizzata sull'influenza della temperatura di reazione sull'attività catalitica alimentando FU e acqua in rapporto molare 1:1; a tale proposito come si può notare sia dai dati riportati in Tabella 5-34 e dall'istogramma in Figura 5-47 la co-alimentazione dell'acqua non porta ad ottenere i risultati ipotizzati in quanto in generale provoca un peggioramento delle performance catalitiche rispetto alle prove eseguite in assenza di acqua. Effettuando un'analisi più dettagliata infatti la conversione della FU a parità di temperatura è sempre inferiore nelle prove effettuate con acqua e questo potrebbe essere dovuto al fatto che sulla superficie del catalizzatore è presente una specie in più che entra in competizione con le altre e può quindi modificare i fenomeni di adsorbimento. L'abbassamento della conversione in presenza di acqua provoca anche una variazione dello spettro dei prodotti ottenuti ed è importante far notare come questa variazione è in accordo con il meccanismo di reazione consecutivo che prevede la riduzione della FU a FAL e MFU

in quanto la diminuzione della conversione, sempre rispetto a quanto ottenuto nelle prove senza acqua, provoca un aumento della selettività in FAL parallelamente ad una diminuzione di quella in MFU, rispettivamente prodotto primario e secondario di riduzione. Per quanto riguarda la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio viene registrata una parziale diminuzione a 250°C mentre alle altre temperature testate questa nelle prove con acqua è maggiore; questo aumento potrebbe essere dovuto al fatto che la presenza di acqua a 380 e 500°C vada a promuovere le reazioni che portano alla formazione dei composti pesanti a seguito di condensazione delle specie furaniche presenti.

La seconda parte del confronto tra le due tipologie di prove catalitiche è invece focalizzata sull'influenza del tempo di reazione sull'attività catalitica in maniera tale da valutare se l'introduzione dell'acqua possa eventualmente portare dei benefici verso la limitazione verso la limitazione della disattivazione che subisce il catalizzatore a causa della formazione di composti pesanti sulla superficie; nello specifico l'effetto del tempo di reazione è stato valutato a tre temperature: 250, 380 e 500°C.

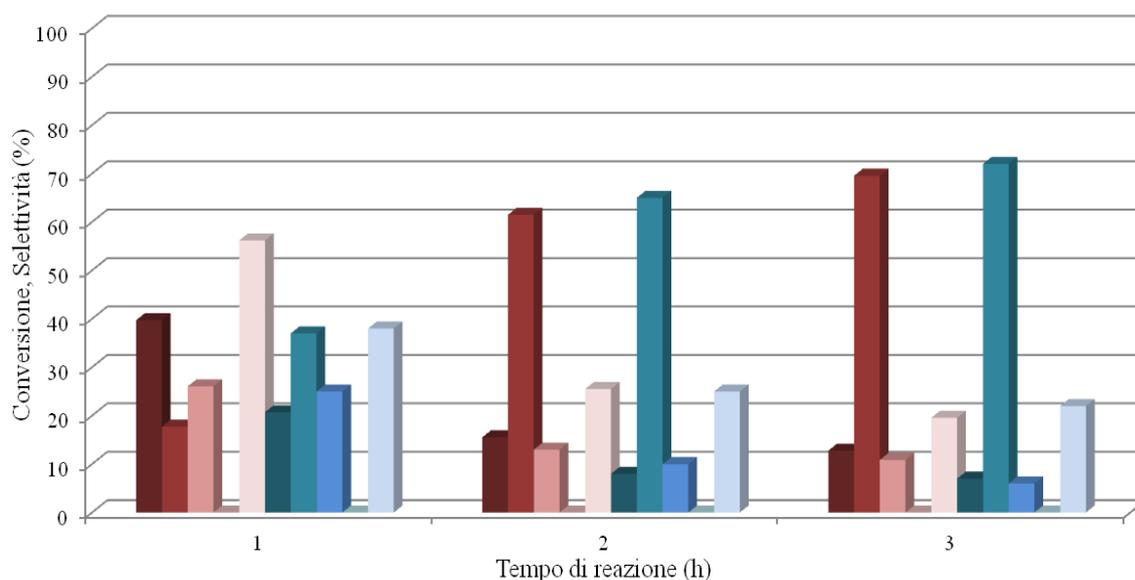


Figura 5-48 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, H_2O : 5% mol CH_3OH : 50% mol, N_2 : 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1\text{ s}$. Legenda: -dati senza H_2O : ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss; -dati con H_2O : ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

		Conversione, Selettività (%)				
		FU	FAL	MFU	CP	C-loss
	Tempo di reazione (h)					
FU:H ₂ O: CH ₃ OH=1:1:10	1	21	37	25	0	38
	2	8	65	10	0	25
	3	7	72	6	0	22
FU: CH ₃ OH=1:10	1	40	18	26	0	56
	2	16	61	13	0	26
	3	13	70	11	0	20

Tabella 5-35 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU:H₂O:CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, H₂O: 5% mol CH₃OH: 50% mol, N₂: 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

La prima temperatura alla quale è stato effettuato il confronto è 250°C e come si può notare dai dati catalitici riportati in Tabella 5-35 e dall'istogramma in Figura 5-48 l'aggiunta dell'acqua alla corrente di alimentazione provoca un peggioramento delle performance catalitiche rispetto alle prove senza anche quando viene aumentato il tempo di reazione. La conversione della FU infatti durante la prima ora di reazione viene praticamente dimezzata passando dal 40 al 21% in presenza di acqua per poi subire proporzionalmente e in maniera analoga a quanto succede in assenza di acqua una forte diminuzione durante le tre ore di reazione fino a valori del 7%. Come già anticipato in precedenza questa diminuzione può essere attribuita al fatto che introducendo l'acqua si ha una specie in più che viene in contatto con la superficie del catalizzatore e si possono quindi creare competizioni tra i fenomeni di adsorbimento sulla superficie. La forte diminuzione di conversione che viene registrata nelle prove con acqua provoca una variazione dello spettro dei prodotti ottenuti nel corso del tempo in accordo con lo schema consecutivo di riduzione della FU a FAL e MFU; infatti, rispetto a quanto ottenuto nelle prove senza acqua, quando questa viene alimentata si ottiene un aumento della selettività in FAL, il prodotto primario di riduzione, parallelamente ad una diminuzione di quella in MFU, prodotto secondario di riduzione. L'unico parziale vantaggio che viene registrato alimentando acqua a questa temperatura è che durante la prima ora di reazione si ha una minore mancanza di chiusura al bilancio.

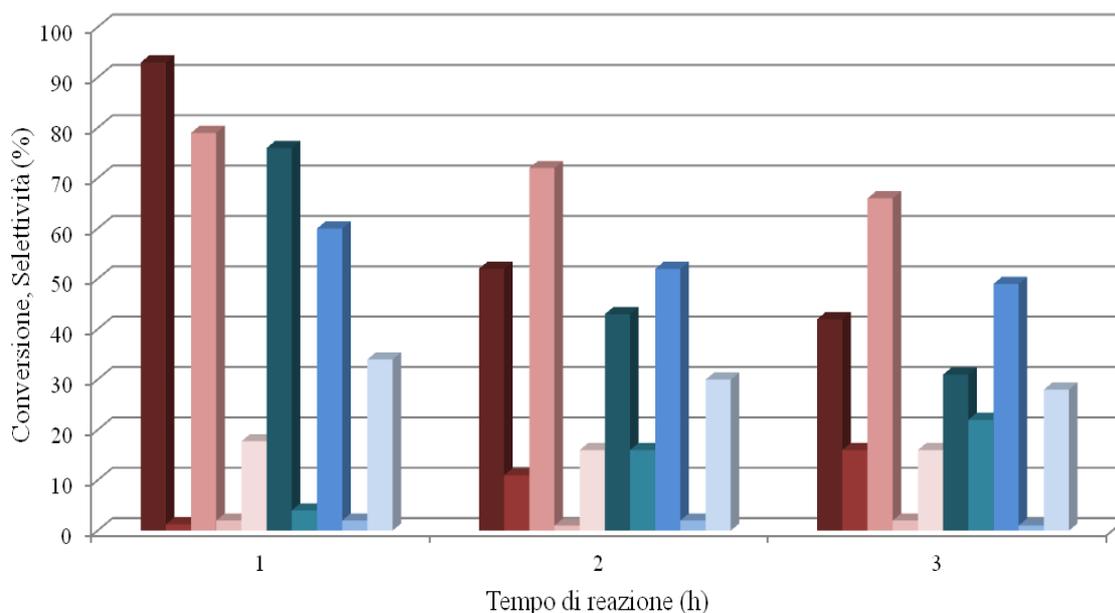


Figura 5-49 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, H_2O : 5% mol CH_3OH : 50% mol, N_2 : 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda:
-dati senza H_2O : ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;
-dati con H_2O : ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

		Conversione, Selettività (%)				
Tempo di reazione (h)		FU	FAL	MFU	CP	C-loss
FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH}=1:1:10$	1	76	4	61	2	34
	2	43	16	52	2	30
	3	31	22	49	1	28
FU: $\text{CH}_3\text{OH}=1:10$	1	93	1	79	2	18
	2	52	11	72	1	16
	3	42	16	66	2	16

Tabella 5-36 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, H_2O : 5% mol CH_3OH : 50% mol, N_2 : 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

La seconda temperatura alla quale è stato effettuato il confronto è 380°C e come si può notare dai dati catalitici riportati in Tabella 5-36e dall'istogramma in Figura 5-49 l'aggiunta dell'acqua alla corrente di alimentazione provoca, anche per questa temperatura di reazione, un netto peggioramento delle performance catalitiche rispetto alle prove senza quando viene aumentato il tempo di reazione. La conversione della FU infatti durante la prima ora di reazione diminuisce dal 93 al 76% in presenza di acqua per poi subire in maniera analoga a quanto succede in assenza di acqua una forte diminuzione durante le tre ore di reazione fino a valori del 31%. La forte diminuzione di conversione che viene registrata nelle prove con acqua provoca una variazione dello spettro dei prodotti ottenuti nel corso del tempo in accordo con lo schema consecutivo di riduzione della FU a FAL e MFU; infatti, rispetto a quanto ottenuto nelle prove senza acqua, quando questa viene alimentata si ottiene un aumento della selettività in FAL, il prodotto primario di riduzione, parallelamente ad una diminuzione di quella in MFU, prodotto secondario di riduzione. A questa temperatura inoltre alimentando acqua si ottiene anche un aumento della mancanza di chiusura al bilancio e come ipotizzato in precedenza questo potrebbe essere dovuto ad una maggiore influenza delle reazioni che portano alla formazione dei composti pesanti a seguito di condensazione delle specie furaniche presenti.

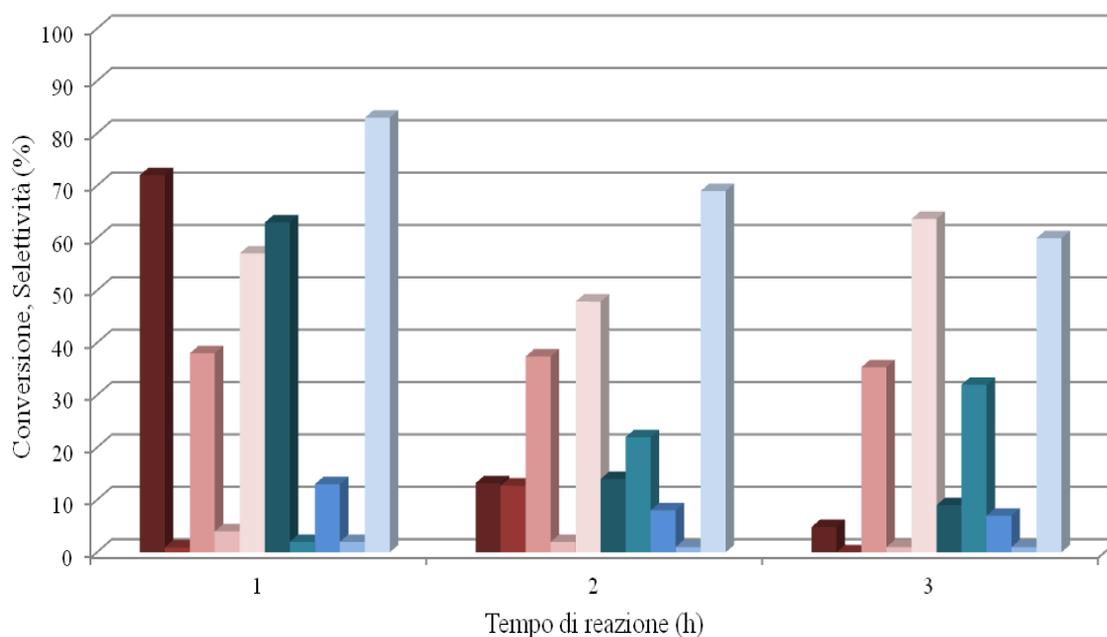


Figura 5-50 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, H_2O : 5% mol CH_3OH : 50% mol, N_2 : 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$. Legenda: -dati senza H_2O : ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss; -dati con H_2O : ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

		Conversione, Selettività (%)				
Tempo di reazione (h)		FU	FAL	MFU	CP	C-loss
FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH}=1:1:10$	1	63	2	13	2	83
	2	14	22	8	1	69
	3	9	32	7	1	60
FU: $\text{CH}_3\text{OH}=1:10$	1	72	1	38	4	57
	2	13	13	37	2	48
	3	5	0	35	1	64

Tabella 5-37 Conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Mg/Fe/O, confronto tra le prove con e senza co-alimentazione di acqua. Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare (in assenza d'acqua) FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, rapporto molare (in presenza d'acqua) FU: H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, H_2O : 5% mol CH_3OH : 50% mol, N_2 : 40% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$.

La terza ed ultima temperatura alla quale è stato effettuato il confronto è 500°C e come si può notare dai dati catalitici riportati in Tabella 5-37 e dall'istogramma in Figura 5-50 l'aggiunta dell'acqua alla corrente di alimentazione provoca, anche per questa temperatura di reazione, un netto peggioramento delle performance catalitiche rispetto alle prove senza quando viene aumentato il tempo di reazione. La conversione della FU infatti durante la prima ora di reazione diminuisce dal 72 al 63% in presenza di acqua per poi subire in maniera analoga a quanto succede in assenza di acqua una forte diminuzione durante le tre ore di reazione fino a valori del 9%. Per quanto riguarda la distribuzione dei prodotti di riduzione anche in questo caso si riconferma che alimentando acqua si ottiene un aumento della selettività in FAL parallelamente ad una diminuzione di quella in MFU; la grossa differenza e problematica che viene registrata riguarda però la mancanza di chiusura del bilancio che con acqua a 500°C raggiunge valori molto alti, compresi tra l'80 e il 60%.

Concludendo quindi questa parte del lavoro quello che è stato possibile ricavare è che l'alimentazione di acqua come co-reagente con l'obiettivo di promuovere reazioni di gassificazione dei pesanti che si depositano sulla superficie del catalizzatore in modo tale da prevenirne la disattivazione non ha portato ai risultati ipotizzati. Infatti nelle prove eseguite con acqua si ottiene una generale diminuzione di conversione rispetto alle prove senza acqua, diminuzione che viene inoltre osservata in maniera analoga anche in funzione del tempo di reazione, sintomo del fatto che non si è riusciti a porre rimedio alla problematica della disattivazione. Inoltre nelle prove eseguite a 380 e 500°C la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio è molto maggiore perché la presenza di acqua ad alta temperatura promuove più favorevolmente le reazioni di degradazione della FU a formare i composti pesanti.

5.3.3.5 Test di rigenerabilità

In questa parte del lavoro di tesi una volta terminato lo studio dell'influenza della temperatura, del tempo di reazione e del tempo di contatto sull'attività catalitica del sistema a base di Mg/Fe/O è stato deciso di concludere l'analisi di questo catalizzatore effettuando delle prove di rigenerabilità. Queste tipologie di prove consistono nell'alternare periodi di reazione durante i quali vengono alimentati i reagenti a periodi di rigenerazione durante i quali il catalizzatore viene trattato in reattore alla temperatura di 450°C in flusso di aria per 2 ore in modo tale da rimuovere i residui carboniosi pesanti che si depositano sulla superficie e che ne provocano una diminuzione dell'attività. Visti i risultati ottenuti in precedenza per questo sistema catalitico i test di rigenerabilità è stato deciso di effettuarli in funzione della formazione di MFU, nello specifico nelle seguenti condizioni operative: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h. In particolare si è deciso di lavorare alla temperatura di 380°C in quanto dalle prove precedenti è stato dimostrato che a questa temperatura il sistema è in grado di raggiungere valori di conversione superiori al 90% e come unico prodotto di riduzione il MFU che viene ottenuto con selettività prossime all'80%; queste condizioni operative sono state scelte anche perché sono quelle alle quali viene minimizzata la mancanza di chiusura al bilancio al carbonio.

Conversione, Selettività (%)					
N° uso	FU	FAL	MFU	CP	C-loss
1	93	1	79	2	18
2	83	2	78	2	18
3	81	2	72	2	24
4	79	3	76	2	19

Tabella 5-38 Conversione e selettività ottenuti nelle prove di stabilità per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h

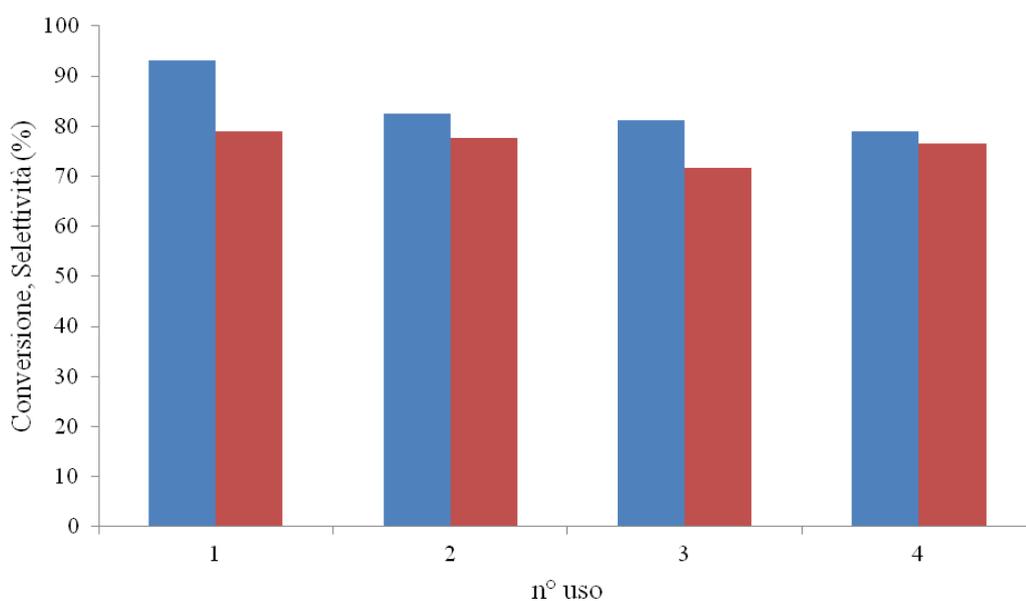


Figura 5-51 Conversione della FU (■) e della selettività in MFU (■) nelle prove di stabilità per il catalizzatore Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $T = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h.

I risultati delle prove di stabilità sono riportati in Tabella 5-38 e come si può notare dal grafico in Figura 5-51 la conversione della FU subisce una piccola diminuzione tra il primo e il secondo uso passando dal 93% all'83% per rimanere poi praticamente costante fino al quarto uso; la selettività in MFU rimane invece pressoché costante durante tutti e quattro gli usi e su valori prossimi all'80% permettendo di confermare ulteriormente come in queste condizioni operative il catalizzatore a base di Mg/Fe/O sia estremamente attivo nella riduzione della FU a MFU tramite H-transfer utilizzando CH_3OH come fonte di idrogeno.

- ¹ F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari; *Catal. Today*; **1991**, 11, 173
- ² M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj; *Appl. Catal. A: General*; **2012**, 437-438, 104-111
- ³ M. Hronec, K. Fulajtarová; *Catal. Comm.*; **2012**, 24, 100-104
- ⁴ M. Hronec, K. Fulajtarová, M. Mičušik; *Appl. Catal. A: General*; **2013**, 468, 426-431
- ⁵ L. A. Curtiss, P. C. Stair et al.; *ChemCatChem*; 2011, 3, 1451-1458
- ⁶ R. Gonzales et al.; *Europ. Pol. J.*; **2002**, 38, 287-297
- ⁷ O. Kikhtyanina, V. Kelbichová, D. Vitvarová, M. Kub, D. Kubička; *Catal. Today*; **2014**, 227, 154-162
- ⁸ C. Lucarelli, G. Pavarelli, C. Molinari, S. Albonetti, W. Mista, D. D. Domenico, A. Vaccari; *Int. J. of Hydrogen Energy*; **2014**, 39, 1336-1349
- ⁹ S. Gayathri, P. Jayabal, M. Kottaisamy, V. Ramakrishnan; *J. of Appl Physics*; **2014**, 4
- ¹⁰ H. Zanin, R. F. Teófilo, A. C. Peterlevitz, U. Oliveira, J. C. de Paiva, H. J. Ceragioli, E. L. Reis, V. Baranauskas; *J. Appl. Electrochem.*; **2013**, 43, 323-330
- ¹¹ T. Pasini; A. Lollí; S. Albonetti; F. Cavani; M. Mella; “Methanol as a clean and efficient H-transfer reactant for carbonyl reduction: Scope, limitations and reaction mechanism”; article in press
- ¹² F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J. A. Lercher; *J. of Catal.*; **2010**, 269, 340-350
- ¹³ S. Gayathri, P. Jayabal, M. Kottaisamy, V. Ramakrishnan; *J. of Appl Physics*; **2014**, 4
- ¹⁴ H. Zanin, R. F. Teófilo, A. C. Peterlevitz, U. Oliveira, J. C. de Paiva, H. J. Ceragioli, E. L. Reis, V. Baranauskas; *J. Appl. Electrochem.*; **2013**, 43, 323-330

CONCLUSIONI

Lo scopo del lavoro svolto durante la mia attività di tesi è stato quello di studiare la reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metil furano (MFU) utilizzando metanolo come fonte di idrogeno e catalizzatori bulk costituiti da ossidi metallici come MgO e Mg/Fe/O.

La prima parte del lavoro è quindi stata incentrata sulla sintesi e caratterizzazione dei sistemi catalitici MgO e Mg/Fe/O ottenuti per calcinazione a 500°C dei rispettivi precursori tipo idrotalcite. L'avvenuta formazione degli ossidi voluti è stata confermata dall'analisi.

In secondo luogo è stato messo a punto un metodo efficace con il quale purificare la FU per evitare tutte le problematiche impiantistiche connesse alla presenza di impurezze nel reagente da vaporizzare. Nello specifico la purificazione della FU è stata eseguita tramite distillazione azeotropica con acqua; questi due composti infatti sono in grado di formare un azeotropo di minimo che bolle a 97°C, contro i 168°C ai quali bolle la FU pura, e che una volta distillato smiscela spontaneamente a temperatura ambiente permettendo di ottenere una frazione costituita da FU pura.

Per quanto riguarda lo studio dell'attività catalitica dei sistemi preparati nella reazione di riduzione in fase gas della FU a FAL e MFU utilizzando CH₃OH come fonte di idrogeno, il lavoro è stato improntato in modo tale da valutare l'influenza delle principali variabili operative come temperatura di reazione, tempo di contatto e tempo di reazione sull'attività catalitica.

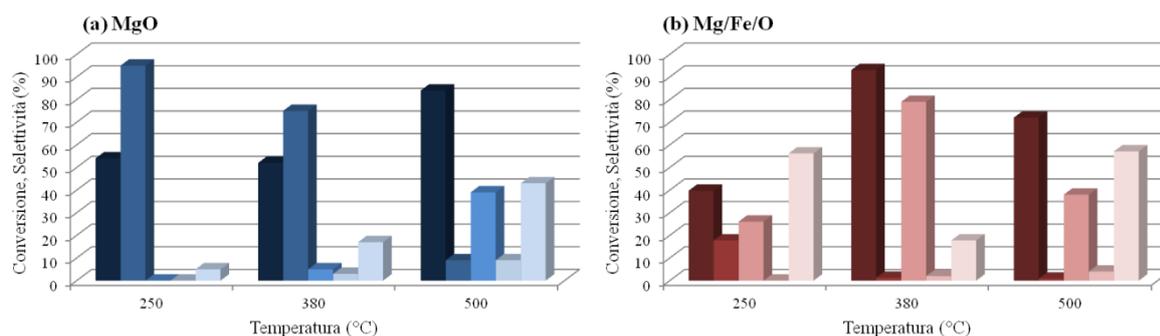


Figura 1 Valori di conversione e selettività in funzione della temperatura di reazione per i due sistemi catalitici utilizzati. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h. Legenda:

-dati MgO (a): ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;
 -dati Mg/Fe/O (b): ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

In Figura 1 viene riportato l'andamento della conversione della FU e delle selettività nei prodotti di reazione in funzione della temperatura di reazione per entrambi i catalizzatori. Quello che si può notare facilmente è che entrambi sono attivi nel catalizzare la riduzione del substrato portando però ad una distribuzione dei prodotti molto differente.

Il sistema a base di MgO in particolare si è dimostrato totalmente selettivo nella produzione di FAL come unico prodotto di riduzione della FU in condizioni di bassa temperatura; nello specifico a 250°C si ottiene una selettività prossima al 100% a fronte di una conversione della FU di circa il 50%. Aumentando la temperatura di reazione fino a valori pari o superiori ai 380°C la selettività in FAL tende a diminuire in quanto il sistema diventa attivo anche nella formazione di MFU, prodotto di idrogenolisi del FAL, ma anche a causa di reazioni di degradazione e polimerizzazione. Queste ultime portano alla formazione di sottoprodotti ad elevato peso molecolare, tipo coke, sulla superficie del catalizzatore e sono ancora più evidenti alla temperatura di 500°C , dove a fronte di una conversione dell'80% della FU, si ottiene una selettività in FAL del 9% e del 39% in MFU. La selettività di sottoprodotti pesanti, indicata come C-loss, raggiunge a questa temperatura il 40%. Tramite analisi TGA-DTA eseguite sui catalizzatori scaricati dalle prove catalitiche condotte a differenti temperature, è stato possibile correlare il C-loss con la quantità di sottoprodotti adsorbiti sul catalizzatore confermando questa ipotesi.

Analisi GC-MS hanno permesso inoltre di identificare la formazione di una serie di ciclopentanoni come sottoprodotti di reazione, derivanti da un riarrangiamento che subisce la FU; questi prodotti vengono ottenuti con una selettività massima del 7% a 500°C.

Il sistema a base di Mg/Fe/O si dimostra anch'esso attivo nella riduzione della FU a FAL e MFU, portando però ad una distribuzione dei prodotti totalmente diversa. Questo sistema è infatti molto più attivo nella produzione di MFU in quanto già alla temperatura di 250°C porta alla formazione di ingenti quantità di questo prodotto, fino ad ottenerne una selettività di circa l'80% a 380°C a fronte di una conversione della FU superiore al 90%. Questa forte differenza di reattività è probabilmente dovuta alla presenza del ferro che può agire sia da sito acido che redox, favorendo la reazione di idrogenolisi del FAL a MFU. Anche per l'ossido misto si presenta però una problematica rilevante legata alla mancata chiusura del bilancio al carbonio, che raggiunge valori prossimi al 50% sia a 250°C che 500°C. A bassa temperatura l'elevato valore di C-loss che viene registrato è probabilmente dovuto alla concomitanza di due fattori: l'acidità data dalla presenza del ferro nel sistema catalitico e dall'acqua generata come co-prodotto della reazione di idrogenolisi del FAL a MFU; in queste condizioni infatti la FU incorre in rilevanti problematiche di degradazione. Ad elevata temperatura invece l'elevato valore di C-loss è dovuto a reazioni di degradazione termica che portano alla formazione di sottoprodotti ad elevato peso molecolare che si depositano sulla superficie del catalizzatore.

Dallo studio dell'effetto della temperatura sull'attività catalitica si può quindi concludere che con il sistema MgO alla temperatura di 250°C si può ottenere selettivamente il FAL come unico prodotto di riduzione della FU; con il sistema misto Mg/Fe/O invece, alla temperatura di 380°C, si ottiene come unico prodotto di riduzione il MFU, nello specifico con una selettività prossima all'80%.

La seconda variabile operativa per la quale è stata studiata l'influenza sull'attività catalitica è il tempo di contatto. In particolare variando il tempo di contatto sono state ricavate informazioni relative al meccanismo con il quale avviene la reazione.

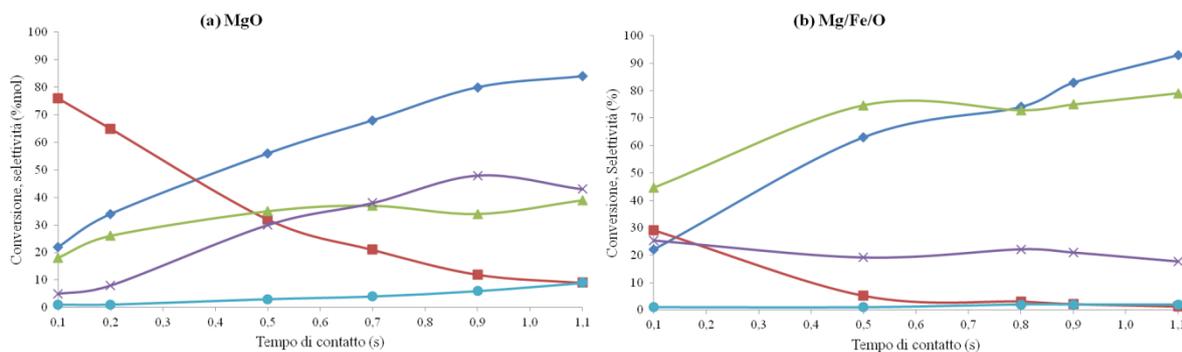
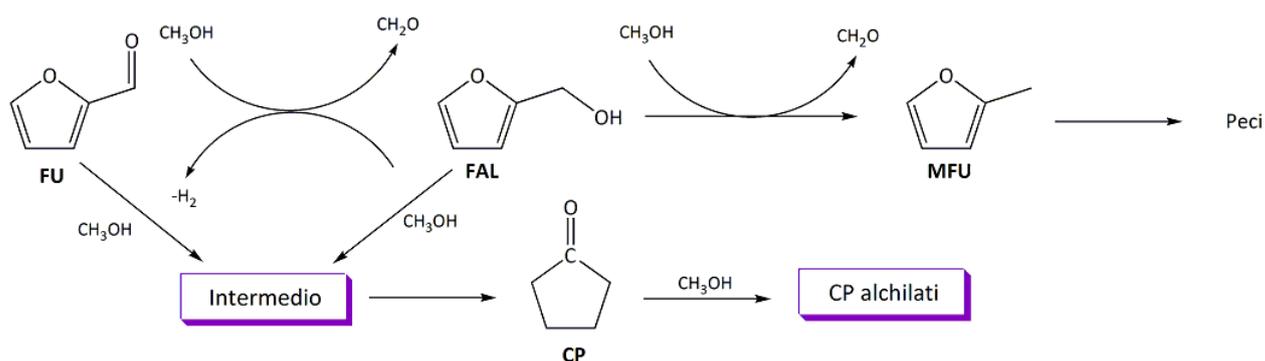


Figura 2 Valori di conversione e selettività in funzione del tempo di contatto per il catalizzatore MgO (a) e Mg/Fe/O (b). Condizioni di reazione: $T = 500^{\circ}\text{C}$ (per il catalizzatore MgO), $T = 380^{\circ}\text{C}$ (per il catalizzatore Mg/Fe/O), $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di reazione 1 h. Legenda: \blacklozenge conversione FU, \blacksquare selettività FAL, \blacktriangle selettività MFU, \bullet selettività CP, \times C-loss.

In Figura 2 viene riportato l'andamento della conversione della FU e delle selettività nei prodotti di riduzione in funzione del tempo di contatto. Entrambe i sistemi presentano un comportamento simile e dall'analisi del grafico è possibile dedurre che il FAL è il prodotto primario di riduzione della FU in quanto a tempi di contatto bassi si ottiene con una selettività elevata; questa tende poi a diminuire progressivamente e in maniera marcata all'aumentare del tempo di contatto. Il MFU viene invece identificato come prodotto secondario derivante da un processo di idrogenolisi del FAL in quanto la sua selettività aumenta all'aumentare del tempo di contatto mentre contemporaneamente diminuisce quella in FAL. Anche i CP possono essere considerati prodotti secondari in quanto la loro selettività aumenta, specialmente nel caso del MgO, all'aumentare del tempo di contatto.

Mettendo insieme queste informazioni con quelle ricavate da prove catalitiche eseguite alimentando intermedi per studiare il meccanismo di formazione dei ciclopentanoni è stato possibile ipotizzare un meccanismo di reazione che considera tutte le reazioni coinvolte (Schema 1).



Schema 1 Meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU a FAL e MFU.

Lo Schema 1 riporta il meccanismo di reazione proposto sulla base delle informazioni ricavate dalle prove catalitiche; come è possibile notare il FAL viene identificato come il prodotto primario di riduzione della FU mentre il MFU come il prodotto secondario. I ciclopentanoni derivano invece da un riarrangiamento che avviene in modo non discriminato sulla FU e sul FAL in presenza di CH₃OH e che porta alla formazione di ciclopentanone; questo in presenza di CH₃OH viene poi alchilato nella serie di sottoprodotti identificati attraverso un meccanismo di idrossialchilazione.

Una volta identificate le migliori condizioni operative in termini di temperatura e di tempo di contatto per entrambe i catalizzatori il lavoro di studio è proseguito con la valutazione dell'effetto del tempo di reazione sull'attività catalitica.

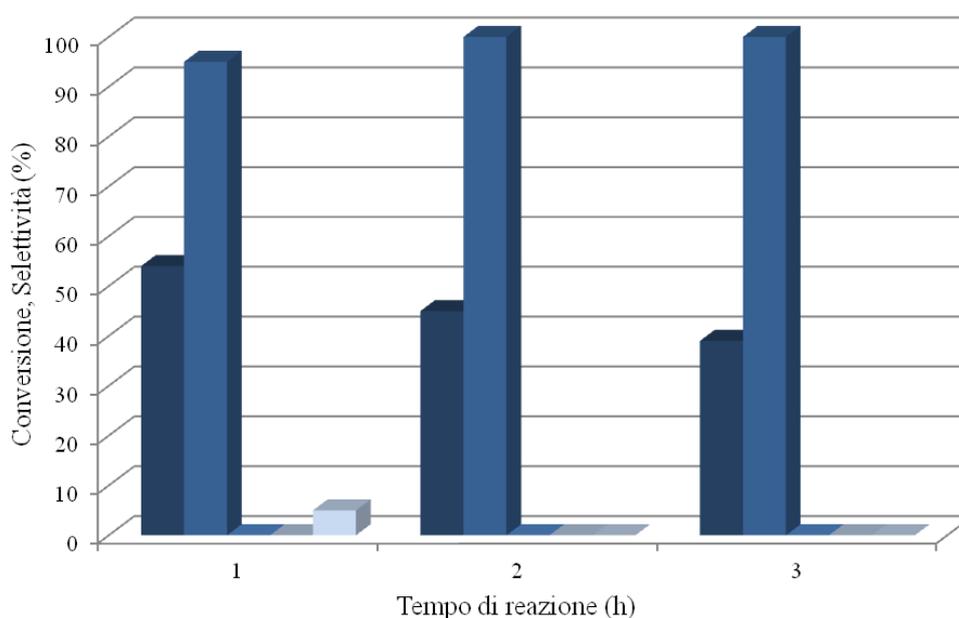


Figura 3 Valori di conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il sistema MgO. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: CH₃OH = 1:10, FU: 5% mol, CH₃OH: 50% mol, N₂: 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1$, temperatura = 250°C. Legenda: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss;

Per il sistema MgO le condizioni operative migliori sono quelle che permettono di ottenere in maniera totalmente selettiva il FAL come unico prodotto di riduzione della FU (250°C e tempo di contatto $\tau = 1,1$ s). In Figura 3 viene riportato l'andamento della conversione della FU e delle selettività nei prodotti di riduzione in funzione del tempo di reazione. Come si può notare nell'arco delle 3 ore di reazione il catalizzatore subisce una limitata ma graduale disattivazione in quanto la conversione passa dal valore del 54% della prima ora al 38% della terza. Tale disattivazione però non comporta alcuna variazione sulla selettività nei prodotti in quanto per tutte e tre le ore si ottiene una selettività prossima al 100% in FAL.

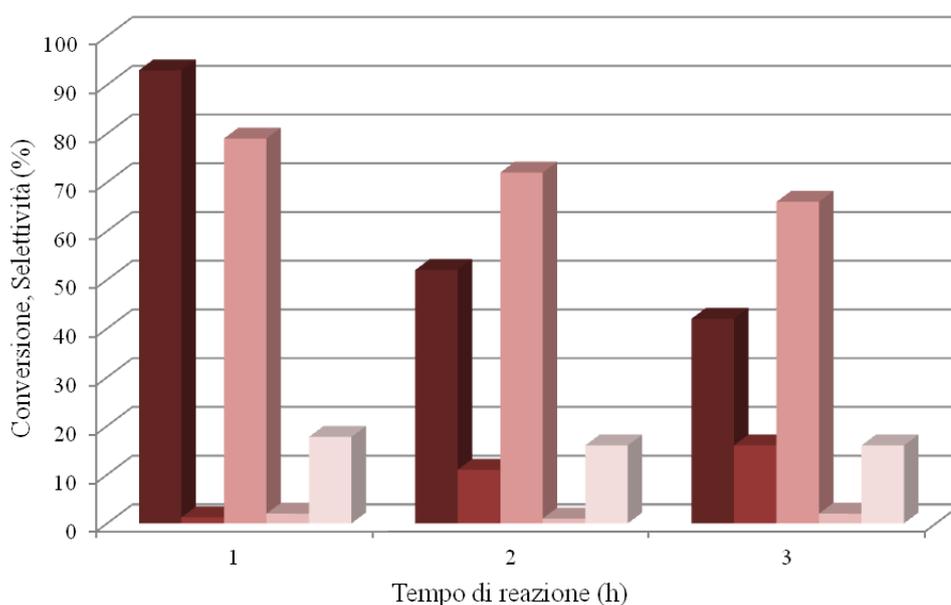


Figura 4 Valori di conversione e selettività in funzione del tempo di reazione per il sistema Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1$, temperatura = 380°C. Legenda: ■ conversione FU, ■ selettività FAL, ■ selettività MFU, ■ selettività CP, ■ C-loss.

Per il sistema Mg/Fe/O le condizioni operative migliori sono quelle che permettono di ottenere il MFU come prodotto principale di riduzione della FU (380°C e tempo di contatto $\tau = 1,1$ s). In Figura 4 viene riportato l'andamento della conversione della FU e della selettività nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Come si può notare per questo sistema nel corso delle 3 ore di reazione la disattivazione è molto più marcata in quanto la conversione passa da valori superiori al 90% della prima ora al 40% registrato nella terza. Tale disattivazione è imputabile alla formazione di coke sulla superficie del catalizzatore. Nel caso dell'ossido misto la disattivazione provoca anche una variazione della distribuzione dei prodotti in quanto si registra una diminuzione della selettività in

MFU parallelamente ad un aumento di quella in FAL. Ciò è in accordo con quanto previsto dalla teoria delle reazioni consecutive per le quali una elevata conversione favorisce la formazione del prodotto secondario mentre una bassa conversione favorisce il prodotto primario; questo è proprio quello che succede nelle prove effettuate in quanto ricordiamo che il FAL è il prodotto primario di riduzione mentre il MFU è il secondario.

Viste le problematiche di disattivazione riscontrate per entrambe i sistemi catalitici all'aumentare del tempo di reazione e dovute alla formazione di coke sulla superficie, sono state effettuate delle prove catalitiche co-alimentando acqua in modo da favorire la rimozione in situ di tali pesanti tramite reazioni di gassificazione. Tuttavia, i risultati di tali prove non hanno mostrato miglioramenti in termini di stabilità e disattivazione del catalizzatore.

L'ultima parte del lavoro ha riguardato la verifica della possibilità di rigenerare il catalizzatore. Tali prove consistono nell'alternare periodi di reazione durante i quali vengono alimentati i reagenti a periodi di rigenerazione durante i quali il catalizzatore viene trattato in reattore alla temperatura di 450°C in flusso di aria per 2 ore in modo tale da rimuovere i residui carboniosi pesanti che si depositano sulla superficie e che ne provocano una diminuzione dell'attività.

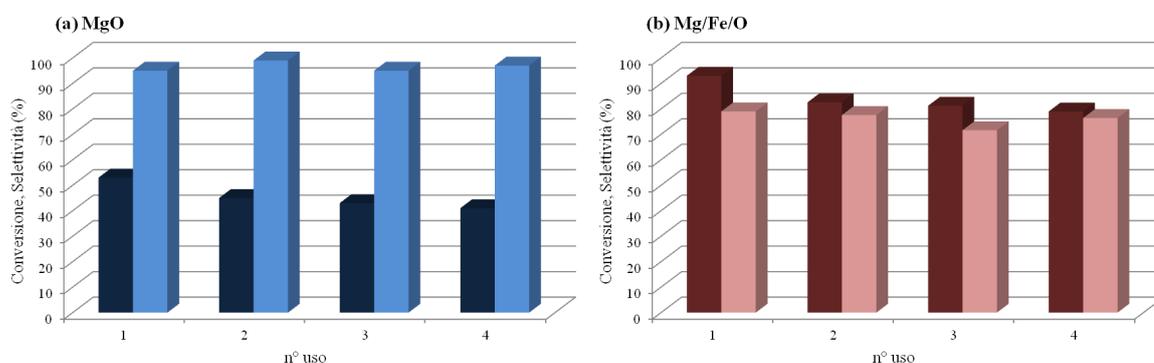


Figura 5 Valori di conversione e selettività in funzione del numero di utilizzi nelle prove di rigenerabilità eseguite con i sistemi MgO e Mg/Fe/O. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 250^\circ\text{C}$ (per il MgO), $T = 380^\circ\text{C}$ (per il Mg/Fe/O), rapporto molare FU: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:10$, FU: 5% mol, CH_3OH : 50% mol, N_2 : 45% mol, tempo di contatto $\tau = 1,1 \text{ s}$, tempo di reazione 1 h

Legenda: dati MgO (a): ■ conversione FU, ■ selettività FAL; dati Mg/Fe/O (b): ■ conversione FU, ■ selettività MFU.

Le prove di rigenerabilità sono state effettuate per entrambe i sistemi catalitici nelle migliori condizioni operative, nello specifico per il MgO alla temperatura di 250°C e tempo di contatto $\tau = 1,1s$ e per il Mg/Fe/O a 380°C e $\tau = 1,1s$.

Per il MgO, come si può notare dal grafico riportato in Figura 5, nel corso degli utilizzi con rigenerazione si ha una selettività in FAL che rimane praticamente costante e prossima a valori del 100% mentre la conversione della FU subisce una diminuzione dal 53% al 45% tra il primo e secondo uso per poi rimanere pressoché costante.

Il Mg/Fe/O si comporta in maniera analoga in quanto nei vari usi con rigenerazione la selettività in MFU rimane costante mentre la conversione subisce una diminuzione tra primo e secondo uso per poi rimanere costante.

Confrontando i risultati delle prove catalitiche con rigenerazione del catalizzatore (Figura 5) con i risultati delle prove effettuate in funzione del tempo di reazione (Figure 3 e 4) è possibile concludere che per il MgO le due tipologie di prove portano più o meno ai medesimi risultati in quanto la selettività in FAL rimane sempre prossima al 100% mentre la conversione subisce una limitata ma analoga diminuzione in entrambi i casi. Per queste ragioni per il MgO si può affermare che i test di rigenerabilità non portino ad un effettivo vantaggio, anzi in ottica di implementazione su larga scala risultano meno vantaggiose in quanto dopo ogni ora di reazione è necessario fermare l'alimentazione dei reagenti per rigenerare il sistema in aria per due ore.

Per il Mg/Fe/O invece le prove catalitiche con rigenerazione portano a risultati differenti e migliori rispetto a quanto registrato nelle prove in funzione del tempo di reazione in quanto, rigenerando il catalizzatore dopo ogni ora di reazione, si riesce a limitare molto la diminuzione di conversione della FU. Infatti, senza effettuare la rigenerazione, nell'arco di tre ore di reazione la conversione crolla dal 90% al 40% mentre con la rigenerazione si ha una diminuzione dal 90% all'80% tra il primo e il secondo uso per poi rimanere pressoché costante nei successivi usi. Infine per l'ossido misto Mg/Fe/O nelle prove con rigenerazione rimane anche costante la selettività in MFU, mentre nelle prove in funzione del tempo questa tende a diminuire a causa della diminuzione della conversione.

L'importanza di essere giunti a questo traguardo che fino a ieri sembrava lontano è un qualcosa che non sono in grado di spiegare e del quale probabilmente non mi rendo ancora conto, il tempo per aprire gli occhi e realizzare tutto questo arriverà e solo allora sarò conscio della fantastica esperienza che ho avuto la fortuna di vivere.

Vorrei però ora ringraziare le numerose persone che mi hanno affiancato in questa esperienza, sono tante e tutte mi hanno aiutato a costruire pezzetto dopo pezzetto il mio percorso.

In primo luogo voglio ringraziare Stefania per aver avuto fiducia in me e avermi fatto lavorare su un progetto estremamente interessante che a tratti si è rivelato una sfida; voglio inoltre ringraziarla e farle un in bocca al lupo particolare per i prossimi tre anni di lavoro durante i quali mi avrà sempre tra i piedi!!

Un ringraziamento veramente particolare va a Fede perchè quello che è riuscito a trasmettermi e a insegnarmi nei primi mesi di lavoro insieme è stato fondamentale per i risultati raggiunti; e all'Alice per tutti i bei momenti, risate, chiacchierate e che con la sua pazienza e tranquillità è riuscita a sopportarmi e consigliarmi quando si sono presentati i problemi.

Voglio poi ringraziare tutti i miei compagni di corso con i quali abbiamo trascorso momenti indimenticabili dentro e fuori le mura di Viale del Risorgimento; Mattia, Fra, Elia, Ciccio, Carlo, Alberto, Lele, Giovanni, Digno, Bets, Luca...grazie mille. Grazie anche alla Ross che si è dimostrata un'amica di quelle vere essendo sempre presente.

Ringrazio poi tutti i miei amici e amiche storiche che ci sono sempre stati perché è anche grazie a loro che ho potuto raggiungere questo risultato; un grazie di cuore va anche a chi mi è stato vicino, e ora non più, durante questo periodo.

Voglio infine ringraziare con tutto me stesso i miei genitori, mia sorella e tutta la mia famiglia per avermi dato la fantastica possibilità di vivere questa esperienza universitaria durante la quale sono cambiato, sono cresciuto e maturato fino a diventare la persona che sono oggi, grazie anche per essermi stati vicino nei momenti difficili aiutandomi a superarli e a guardare avanti e non facendomi mai mancare il vostro prezioso sostegno.