Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale"Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Produzione di 2-metilfurano da furfurale in fase gas con metanolo come reagente di H-transfer

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Danilo Bonincontro

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Dott. Lorenzo Grazia

Prof. Fabrizio Cavani

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

Sommario

Scopo della tesi 1

Capitolo 1. Composti furanici da biomasse 3

1.1. Introduzione 3

1.2. Molecole piattaforma furaniche: 5-idrossimetilfurfurale e furfurale 4

1.3. Alcool furfurilico e altri derivati della furfurale 9

Capitolo 2. Idrogenazione selettiva di furfurale a furfuril alcool e 2-metilfurano 11

2.1. Introduzione 11

2.2. Produzione di alcool furfurilico 11

2.3. Produzione di metilfurano a partire da furfurale 13

2.4. H-transfer in processi di riduzione della furfurale 14

Capitolo 3. Applicazioni catalitiche del $FeVO_4$ 16

3.1. Introduzione 16

3.2. $FeVO_4$ 16

Capitolo 4. Parte sperimentale 18

4.1. Introduzione 18

4.2. Sintesi catalizzatore 18

4.3. Caratterizzazione catalizzatore 18

4.4. Purificazione della furfurale 20

4.5. Test catalitici 20

Capitolo 5. Risultati e discussione 24

5.1. Introduzione 24

5.2. Caratterizzazione del catalizzatore 24

5.3. Test catalitici 26

Capitolo 6. Conclusioni 69

Bibliografia.....76

Scopo della tesi

La necessità di fornire risposte concrete all'aumento dell'emissione di gas serra e far fronte al progressivo esaurimento delle riserve mondiali di petrolio ha spinto la comunità scientifica a trovare materie prime alternative a quelle tradizionali di natura fossile. In questo contesto si è consolidato il ruolo delle biomasse come alternativa sostenibile per la produzione di energia e prodotti chimici[1]. Fra i vari processi mirati alla produzione di questi ultimi vi è il processo via *platform molecules*, ovvero molecole a basso peso molecolare che possono essere utilizzate come building blocks per la produzione di prodotti chimici ad alto valore aggiunto[2].

Fra queste molecole vi è la 2-furaldeide o furfurale (FU), la quale si ottiene per disidratazione in catalisi acida dei monosaccaridi pentosi contenuti nei materiali lignocellulosici[3]. Fra le varie molecole che possono essere ottenute dalla furfurale vi sono l'alcol furfurilico (FAL) e il metilfurano (MFU), che si ottengono per idrogenazione selettiva della funzione aldeidica della furfurale.

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[4].

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 ottani[5].

In letteratura sono riportati numerosi processi che permettono di ottenere questi due prodotti, i quali usano H_2 come agente riducente, cui sono associate problematiche di sicurezza e gestione degli impianti[6]. Inoltre, i catalizzatori tradizionalmente utilizzati per la produzione di tali molecole presentano caratteristiche che incidono negativamente sulla sostenibilità dei processi nei quali vengono impiegati, come ad esempio la tossicità[7], la scarsa selettività[8] e la rapida disattivazione[9].

All'interno del laboratorio di Sviluppo Processi Chimici è stata posta l'attenzione sulla possibilità di effettuare la riduzione selettiva della funzione aldeidica senza fare ricorso all'idrogeno molecolare, utilizzando un processo di H-transfer. I primi studi sono stati

condotti in fase liquida utilizzando MgO come catalizzatore e metanolo come fonte di idrogeno, ottenendo nelle condizioni ottimali di reazione (160°C) una conversione della furfurale pari al 100% e 100% di selettività in furfuril alcool; i risultati di questo studio hanno portato ad ipotizzare un meccanismo di reazione del tipo MPV[10].

Successivamente, sempre con lo stesso catalizzatore, si è studiata la reattività del medesimo sistema in fase gas al fine di analizzarne il comportamento a temperature superiori e si è riscontrata la coproduzione di metilfurano a temperature superiori ai 400°C. Tuttavia in queste condizioni è stata osservata la presenza di numerosi sottoprodotti (circa 35%). Al termine di queste analisi si è passati allo studio della reattività del sistema Mg/Fe/O. A differenza del MgO, questo catalizzatore è in grado di produrre metilfurano anche a temperature relativamente basse (250°C) e con selettività che possono raggiungere l'80% nelle condizioni operative ottimali (380°C, tempo di contatto 1,1s).

Tuttavia, entrambi i sistemi sopra citati, pur mostrando elevate selettività e conversioni pressoché totali della furfurale, sono soggetti a marcati fenomeni di disattivazione che già a partire dalla seconda ora di reazione modificano le prestazioni del catalizzatore.

Il mio lavoro di tesi ha lo scopo di investigare la reattività del sistema furfurale/metanolo in fase gas utilizzando come catalizzatore $FeVO_4$. In dettaglio, l'obiettivo della tesi è quello di fare luce non solo sulla reattività del sistema ma anche sulla sintesi del catalizzatore e la sua caratterizzazione prima e dopo la reattività, al fine di avere una visione d'insieme dei fenomeni che intervengono durante la reazione quanto più ampia e dettagliata possibile, ponendo particolare attenzione sulla stabilità del sistema.

Capitolo 1. Composti furanici da biomasse

1.1. Introduzione

Il costante aumento dell'emissione in atmosfera di gas serra derivanti dalla combustione delle materie prime di origine fossile e il loro progressivo esaurimento[11], hanno spinto la comunità scientifica a ricercare fonti alternative per la produzione di energia e prodotti chimici con cui soddisfare le necessità della popolazione mondiale. In tale contesto le biomasse sono state individuate come candidato principale per rimpiazzare le materie prime fossili[12], sulle quali attualmente sono basati la maggior parte dei processi produttivi, per via della loro abbondanza, della loro rigenerabilità e della peculiare capacità di intrappolare in esse la CO_2 atmosferica.

Questo cambiamento di direzione, ovvero da chimica *oil-based* (quella tradizionale basata sul petrolio e fonti fossili in generale) a chimica *bio-based* (basata sullo sfruttamento di fonti rinnovabili), ha determinato l'introduzione di nuovi concetti nello scenario tecnologico-scientifico tradizionale. Un esempio di ciò è il concetto di bioraffineria, cioè quel processo nel quale le biomasse vengono utilizzate come materie prime in ingresso, degradate per ottenerne i costituenti principali e, successivamente, trasformate in *"platform molecules"*[13] (molecole piattaforma), ovvero molecole dalle quali è possibile ottenere prodotti chimici ad elevato valore aggiunto, energia e *biofuels*[2].

Lo schema di funzionamento di una bioraffineria è quindi analogo a quello delle tradizionali raffinerie, nelle quali dalle differenti frazioni di idrocarbuti costituenti il greggio si ottengono combustibili e prodotti chimici ad elevato valore aggiunto (Figura 1.1).

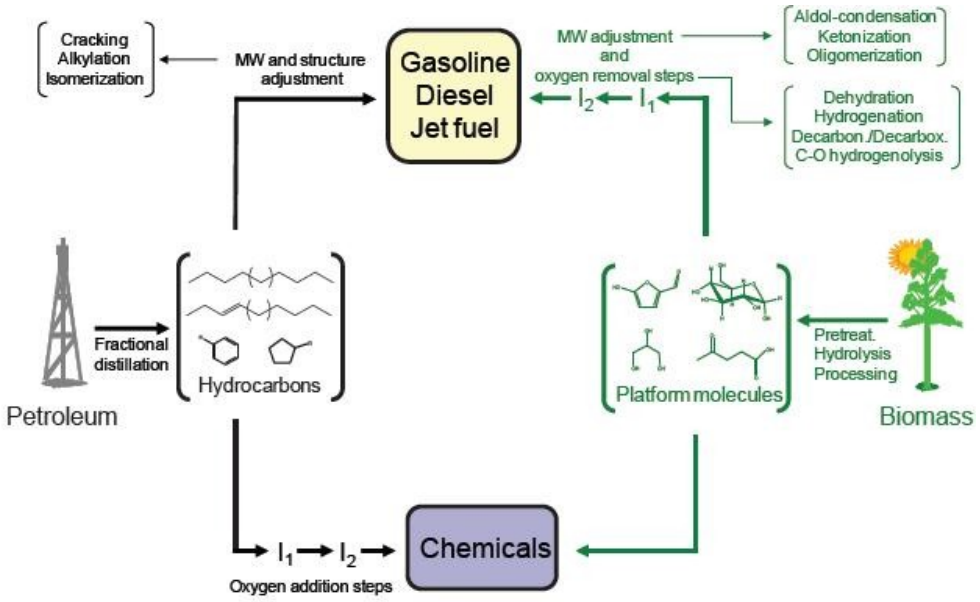


Figura 1.1 Confronto semplificato dei trattamenti eseguiti sulle differenti materie prime per l'ottenimento di prodotti chimici e biocombustibili[14].

Nonostante bioraffineria e raffineria possano essere considerati due approcci analoghi per la trasformazione delle materie prime negli intermedi destinati alla produzione di prodotti chimici e carburanti[15], i rispettivi processi di trasformazione ed i prodotti finali sono caratterizzati da proprietà e strutture chimiche completamente differenti fra loro; basti pensare all'elevato contenuto di ossigeno delle molecole piattaforma derivanti da biomasse, contenuto pressoché nullo negli idrocarburi ottenuti dalla distillazione frazionata del petrolio[16].

È proprio a causa di queste differenze sostanziali fra chimica *oil-based* e quella *bio-based* che risulta evidente che la sfida più importante per il mondo della chimica industriale sia quella di sviluppare, possibilmente in tempi rapidi, processi industriali sostenibili che siano in grado di trasformare le biomasse in prodotti chimici, manufatti e carburanti attualmente ottenuti da materie prime non rinnovabili[17].

1.2. Molecole piattaforma furaniche: 5-idrossimetilfurfurale e furfurale

Una famiglia di molecole piattaforma sulla quale si sta incentrando notevole interesse è quella dei furani[18]. Questa categoria di composti può può essere ottenuta per disidratazione acido-catalizzata dei monosaccaridi a 5 e 6 atomi di carbonio ottenibili dall'idrolisi delle frazioni cellulosa ed emicellulosa presenti nei materiali lignocellulosici[19].

Tale interesse è giustificato dalla possibilità di ottenere, tramite il loro *upgrade*, vari prodotti chimici ad elevato valore aggiunto[20] le cui applicazioni trovano spazio nel campo della chimica fine[21], dei polimeri[22] e dei biocarburanti[23].

Le principali molecole di questa famiglia di composti sono la 5-idrossimetilfurfurale (HMF) e la 2-furaldeide o furfurale (FU) (Figura 1.2).

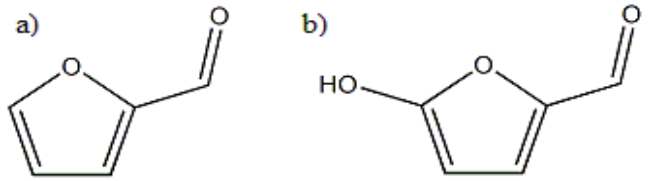


Figura 1.2 (a)Furfurale (FU) e (b)5-idrossimetilfurfurale (HMF)

5-Idrossimetilfurfurale

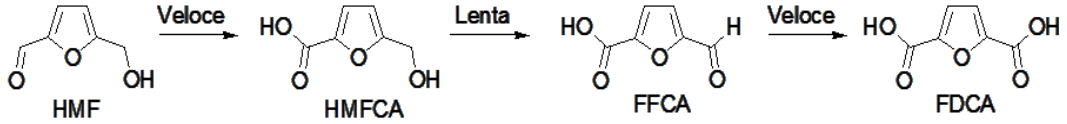
L'HMF rappresenta una delle molecole piattaforma su cui si sta focalizzando l'attenzione della comunità scientifica per via della sua alta reattività e della sua polifunzionalità. Tali caratteristiche rendono questa molecola un ottimo materiale di partenza per la produzione di macrocicli, polimeri termoresistenti e precursori per l'industria farmaceutica[24].

Attualmente sono riportate diverse procedure di sintesi dell'HMF[25]. Il punto cruciale della sintesi di questo composto furanico è la disidratazione in ambiente acido dei monosaccaridi esosi che vengono ricavati dal processo di idrolisi acido-catalizzata della cellulosa, una delle tre frazioni che costituiscono insieme ad emicellulosa e lignina le biomasse lignocellulosiche. Tuttavia per via delle difficoltà riscontrate nell'isolamento e nella purificazione del prodotto finale, tutti questi processi non hanno ancora trovato impiego su scala industriale[26].

Le principali strategie di upgrade che possono essere eseguite su questa molecola coinvolgono le reazioni di ossidazione e riduzione selettiva dei gruppi funzionali, alcolico ed aldeidico, presenti sull'anello aromatico.

Un esempio di reazione di ossidazione selettiva è quella che prevede la trasformazione dell'HMF nell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), il corrispondente diacido, che è stato indicato come monomero di partenza per la produzione di poliesteri. In particolare l'FDCA può essere utilizzato come sostituto dell'acido tereftalico, utilizzato nella produzione del PET, per produrre il polietilenfuranoato (PEF). Tale polimero è il corrispondente poliestere nel quale l'unità aromatica dell'acido tereftalico viene sostituita da quella furanica dell'FDCA[22]. In letteratura sono riportate differenti procedure

sintetiche, in catalisi eterogenea, per la produzione dell'FDCA a partire dall'HMF; nello Schema 1.1 sono riportati i principali passaggi tramite i quali avviene la reazione



Schema 1.1 Schema di ossidazione della 5-idrossimetilfurfurale al corrispondente diacido[27].

Per quanto riguarda le reazioni di riduzione dei gruppi funzionali, la maggior parte dei processi sono focalizzati sulla possibilità di ridurre completamente entrambi i gruppi funzionali, sia quello alcolico che quello aldeidico al fine di ottenere il 2,5-dimetilfurano (DMF), molecola che trova applicazione nel campo dei biocarburanti per via del suo elevato contenuto energetico, elevato numero di ottano e bassa solubilità in acqua[28].

Furfurale

La furfurale o 2-furaldeide viene considerata, al pari dell'HMF, la capostipite della famiglia dei composti furanici derivanti dalle biomasse. Tale molecola ha acquisito nel corso dell'ultimo decennio un ruolo sempre più importante nello scenario delle molecole piattaforma, così come testimoniato dal lavoro di Bozell et al.[18], che nel 2010 ha implementato la lista di molecole piattaforma elaborata da Werpy e Petersen per conto del Dipartimento dell'Energia degli USA[2], introducendo la furfurale nel novero di molecole piattaforma di primario interesse scientifico/tecnologico.

A livello industriale, la furfurale viene sintetizzata esclusivamente a partire da materie prime rinnovabili per via della scarsa competitività economica dei processi basati su materie prime di origine fossile, come ad esempio l'ossidazione catalitica degli 1,3-dieni[13]. In particolare la furfurale si ottiene per disidratazione acido catalizzata dei monosaccaridi pentosi presenti nella frazione emicellulosica dei materiali lignocellulosici, principalmente arabinosio e xylosio[29].

I primi brevetti industriali per la produzione della furfurale vennero assegnati alla Quaker Oats a cavallo fra gli anni '20 e '30 del secolo scorso[30,31], e prevedevano l'uso di forni per la lavorazione di cereali già di proprietà dell'azienda americana[32]. Questo tipo di processo impiega come materia prima gli scarti di lavorazione dell'avena e della pannocchia, nei quali il contenuto di pentosani si aggira intorno al 30%[33]. Tale processo può essere considerato l'archetipo dei processi industriale in cui la furfurale è il principale, se non unico, prodotto.

Tuttavia questo tipo di processi sfrutta solamente un'esigua porzione del materiale lignocellulosico alimentato e le frazioni più recalcitranti al trattamento acido, ovvero quella contente la lignina e la cellulosa, vengono scartate sotto forma di solidi al termine del ciclo produttivo[34]. Alla luce di ciò Vedernikovs ha sottolineato come la valorizzazione di tali scarti, o comunque di tutta la materia prima alimentata, sia un punto cruciale nella progettazione di processi che siano sempre più competitivi da un punto di vista economico, al pari della ricerca di materie prime a basso costo[33,35].

Un approccio simile a quello suggerito da Vedernikovs è quello su cui si basa il processo Biofine, brevettato nel 1990 da Fitzpatrick[36], i cui prodotti principali sono acido levulinco, furfurale e acido formico. In questo processo (il cui schema di processo è mostrato in Figura 1.3) la biomassa alimentata viene trattata in ambiente acido in due distinti passaggi consecutivi: nel primo si ha la formazione di intermedi solubili (come ad esempio l'HMF) derivanti dall'idrolisi/disidratazione dei polisaccaridi, mentre nel secondo si ha la formazione dell'acido levulinico e della furfurale[37]. Questi ultimi sono facilmente separabili e purificabili in quanto nelle condizioni operative nelle quali viene condotto il secondo step, in quanto l'acido levulinico si trova in fase liquida, mentre la furfurale si trova allo stato gassoso.

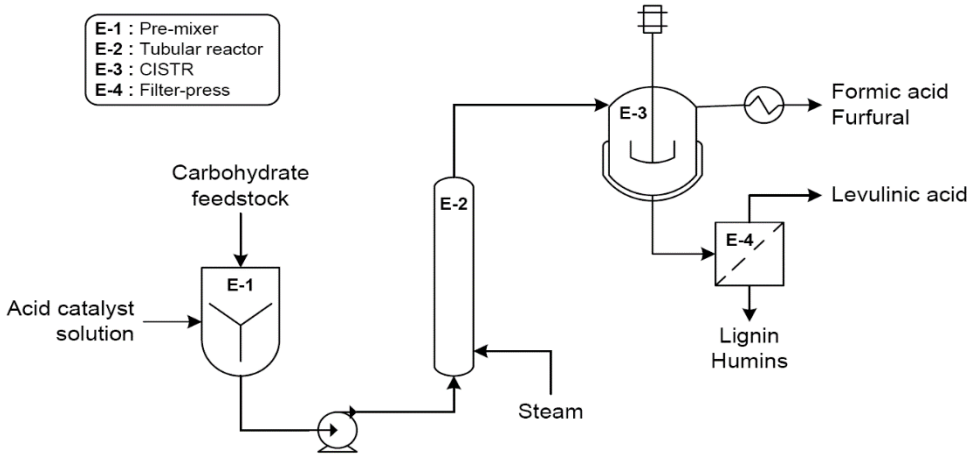


Figura 1.3 Schema di processo Biofine[37].

Per quanto concerne gli usi di tale molecola esistono diversi campi in cui la furfurale trova applicazione tal quale. Viene utilizzata ad esempio come agente estraente per la rimozione di composti aromatici da oli lubrificanti (tecnologia sviluppata dalla Texaco nel 1933) o come solvente nella separazione degli idrocarburi a 4 e 5 atomi di carbonio[38]. Un'applicazione più recente è stata sviluppata in Sud Africa, seconda nazione al mondo per produzione annua di furfurale alle spalle della Cina[39], in cui la furfurale viene

utilizzata come principio attivo per la produzione di prodotti fitosanitari come agrofarmaci nematocidi[40].

Tuttavia il ruolo principale e più importante della furfurale è quello di essere sfruttata come molecola piattaforma, in quanto derivante da biomasse, per la produzione di una grandissima varietà di prodotti chimici ad elevato valore aggiunto[41] (Figura 1.4) e biocarburanti[42] (Figura 1.5).

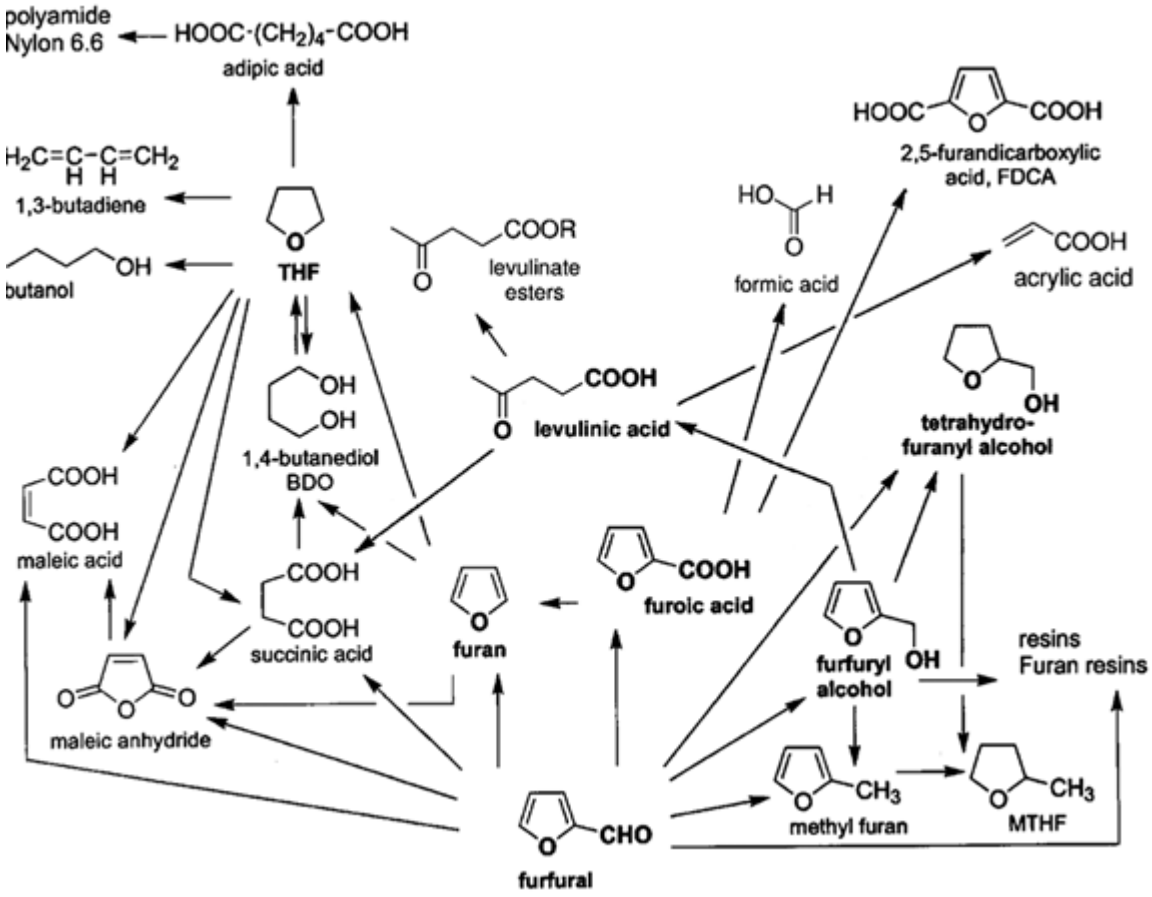


Figura 1.4 Prodotti chimici derivanti da furfurale (modificato da Eerhart et al.[41])

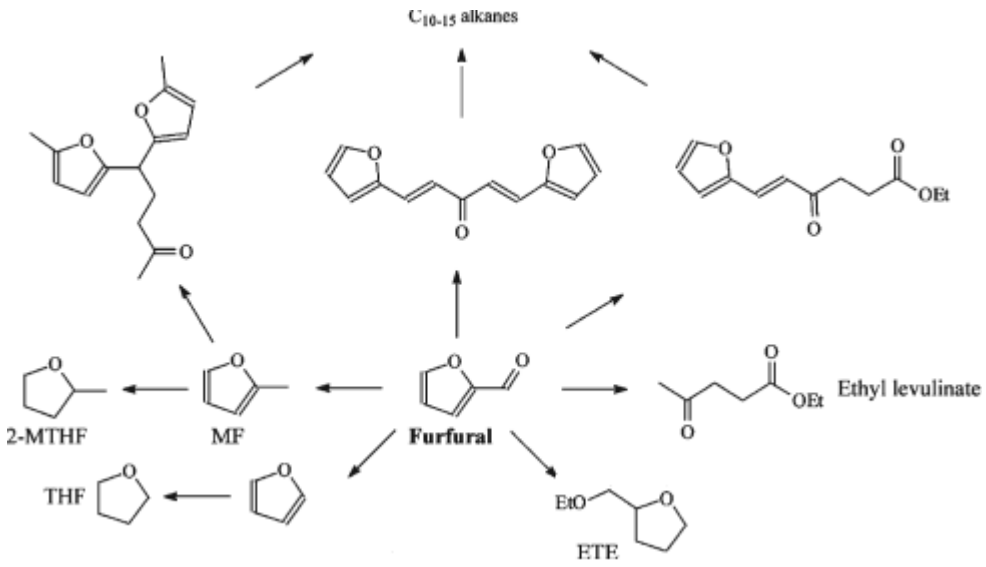
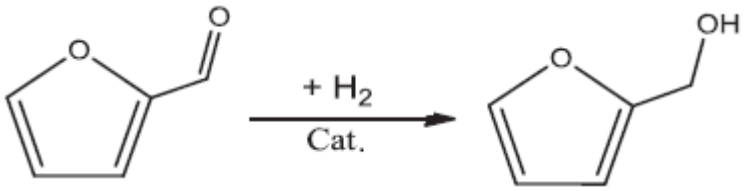


Figura 1.5 Biocarburanti derivanti da furfurale (adattato da Lange et al.[42])

1.3. Alcool furfurilico e altri derivati della furfurale

Fra i numerosi percorsi sintetici cui la furfurale può essere sottoposta solo alcuni trovano, o hanno trovato, applicazione in ambito industriale. Un esempio è l'applicazione della furfurale nel processo di produzione di nylon 6,6, brevettato da DuPont, in cui la furfurale viene utilizzata come precursore di entrambi i monomeri costituenti il polimero. Tuttavia però l'ultimo impianto dedicato a questo processo venne chiuso nel 1961, a causa del minor costo delle materie prime di origine fossile[13].

Considerazioni completamente diverse riguardano il furfuril alcool (FAL), prodotto ottenuto per idrogenazione selettiva della funzionalità aldeidica presente sull'anello aromatico (Schema 1.2).



Schema 1.2 Idrogenazione selettiva della furfurale a furfuril alcool.

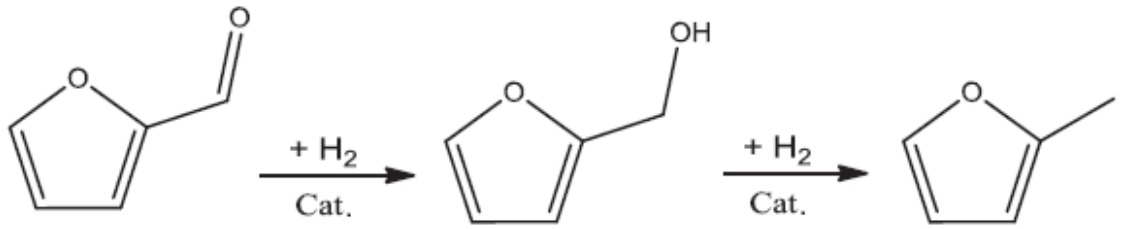
Secondo stime recenti, più del 60% della produzione mondiale di furfurale è dedicata alla produzione di tale molecola[9]. L'alcol furfurilico trova principalmente impiego nelle fonderie come precursore per la formazione di resine ad elevata resistenza termica, meccanica e chimica. Altri impieghi sfruttano la marcata resistenza agli agenti corrosivi e ai solventi; il FAL viene infatti utilizzato per produrre fibre furaniche che vengono utilizzate come agenti rinforzanti in materiali plastici compositi che trovano

applicazione, vista l'elevate resistenza all'attacco di solventi e agenti corrosivi, in processi chimici in cui si usano solventi aromatici clorurati o organici ossigenati.

Attualmente, a livello industriale, si fa ricorso a catalizzatori a base di ossidi di cromo, a temperature comprese fra 130 e 200°C e a pressioni fino a 30bar[43]. Tali sistemi mostrano una buona attività e selettività nella conversione della furfurale nell'alcol corrispondente. Tuttavia, data la tossicità di questo tipo di catalizzatori[7],tale da non consentirne lo smaltimento in discarica[44] e la necessità di far ricorso a condizioni di reazione"spinte", si è attualmente alla ricerca di catalizzatori non tossici che garantiscano inoltre la possibilità di progettare processi che operino in condizioni più moderate di temperatura e pressione[45].

In Schema 1.3 viene invece riportato il processo di idrogenazione consecutivo che avviene sull'alcol furfurilico. Nello specifico è possibile notare come l'idrogenolisi del legame C-O della funzionalità alcolica presente nel FAL porti alla formazione del 2-metilfurano (MFU).

.



Schema 1.3 Idrogenazione della furfurale a 2-metilfurano.

Studi effettuati su tale molecola hanno mostrato come questa possieda caratteristiche che ne permettono l'impiego come componente in biocarburanti[5].

I processi di sintesi di tale molecola sono condotti prevalentemente in fase gas, in presenza di idrogeno e a partire dalla furfurale, utilizzando catalizzatori a base di Cu e metalli nobili (Pt, Pd). Nonostante in tali condizioni la maggior parte dei catalizzatori riportati in letteratura mostri un'elevata conversione della furfurale e buone rese in metilfurano, tali sistemi sono caratterizzati da una rapida disattivazione, aspetto che incide negativamente sullo sviluppo di processi industriali volti alla produzione di tale molecola[9]. Alla luce di tali osservazioni è evidente che risulti necessario sviluppare catalizzatori per la produzione del metilfurano che possano essere efficacemente rigenerati, o comunque, che mostrino una maggiore stabilità catalitica[42].

Capitolo 2. Idrogenazione selettiva di furfurale a furfuril alcool e 2-metilfurano

2.1. Introduzione

Come già visto nel capitolo precedente, i due principali prodotti derivanti dalla riduzione selettiva della funzione aldeidica della furfurale, ovvero il furfuril alcool e il 2-metilfurano, hanno particolari ed interessanti applicazioni. In questo capitolo verranno descritte le principali alternative catalitiche proposte per sostituire i catalizzatori attualmente in uso nelle industrie per la produzione di queste due molecole, con particolare attenzione verso le strategie sostenibili che si stanno affermando negli ultimi anni.

2.2. Produzione di alcool furfurilico

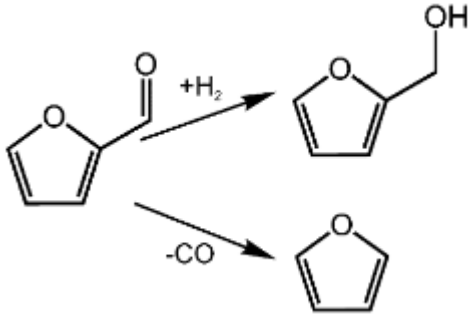
Come già accennato nel capitolo precedente, i sistemi catalitici utilizzati a livello industriale per la produzione di alcool furfurilico a partire da furfurale mostrano caratteristiche che rendono il processo scarsamente compatibile con i moderni dettami di sostenibilità ambientale ed economica.

Al fine di superare il problema relativo alla tossicità intrinseca dei catalizzatori a base di cromo, sono stati sviluppati negli anni diversi sistemi catalitici che consentono di operare la riduzione della furfurale utilizzando idrogeno come agente riducente sia per processi che operano in fase liquida che in fase gassosa. Un esempio sono i sistemi a base di metalli nobili, principalmente Pt. Questo tipo di catalizzatori sono noti per la loro capacità di ridurre la furfurale fin dagli anni 20 del secolo scorso[8], anche se sono caratterizzati da una scarsa selettività a causa delle differenti reazioni collaterali che possono catalizzare; tra le pricipali vi sono l'idrogenolisi del legame C-O, decarbonilazione e idrogenazione dell'anello aromatico. Al fine di migliorarne la selettività sono stati proposti diversi accorgimenti nella preparazione di tali catalizzatori, come ad esempio il drogaggio con un metallo di transizione elettropositivo (Sn, Fe, Ga)[46] o la deposizione del metallo su superfici parzialmente riducibili (TiO_2, ZrO_2)[47]. Un approccio particolare che vede impiegati catalizzatori a base di Pt in reazioni condotte in fase vapore, viene riportato nel 2002 da Kijenski et al.[48], i quali hanno testato l'attività catalitica di sistemi in cui il Pt viene depositato su vari supporti, come SiO_2, γ-

Al_2O_3,MgO, TiO_2, a loro volta ricoperti da uno strato singolo di ossido di metallo di transizione (TiO_2, V_2O_5, ZrO_2). Tale studio ha mostrato che nelle condizioni ottimali il Pt così depositato risulta essere più selettivo nella produzione del furfuril alcool rispetto al tradizionale catalizzatore in cui il Pt metallico è depositato su un ossido metallico.

Un altro metallo ampiamente studiato come fase attiva nei processi di riduzione della furfurale ad alcool furfurilico è il Ni, il quale trova impiego come Ni Raney o all'interno di leghe amorfe (ad esempio Ni–P, Ni–B, Ni–P–B, e Ni–Fe–B). Un esempio di impiego del Ni Raney è stato proposto da Baijun et al.[49], in cui il Ni Raney stesso viene impregnato con eteropoliacidi di tipo Keggin. Questa modifica ha permesso di migliorare notevolmente le prestazioni catalitiche del Ni Raney sia in termini di conversione della furfurale che in termini di selettività in alcool furfurilico, a scapito della produzione di tetraidrofurfurale.

Per quanto riguarda invece i catalizzatori di più recente sviluppo, sono da sottolineare quelli costituiti da nanoparticelle metalliche supportate. In questo tipo di reazioni la determinazione delle proprietà catalitiche del sistema è influenzata non solo dalla composizione chimica del catalizzatore e dalla natura del supporto, così come visto per i catalizzatori descritti in precedenza, ma anche dalle caratteristiche geometriche delle nanoparticelle, come testimoniato dal lavoro di Somorjai et al.[50]. In particolare, questo lavoro evidenzia l'influenza che dimensioni e forma delle nanoparticelle di Pt disperse su silice mesoporosa hanno sull'esito della reazione fra furfurale e idrogeno in fase gassosa. In tali condizioni la furfurale può essere soggetta a due differenti reazioni tra di loro in competizione: la decarbonilazione, che porta alla produzione di furano, e la riduzione ad alcool furfurilico, così come mostrato in Schema 2.1.



Schema 2.1 Reazioni di idrogenazione della furfurale a 2-metilfurano e di decarbonilazione a furano tra di loro in competizione in presenza di catalizzatori a base di nanoparticelle di Pt.

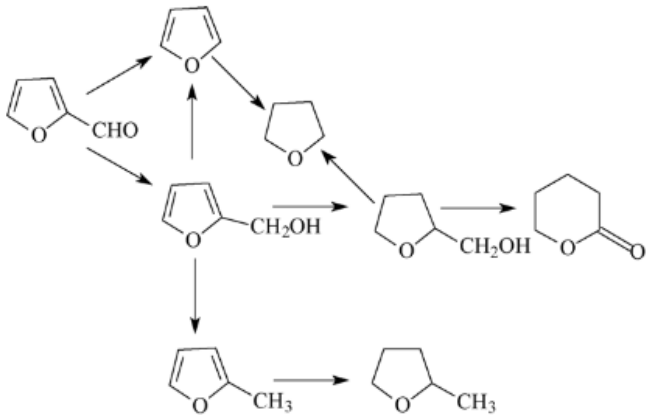
I test catalitici effettuati hanno mostrato come un catalizzatore costituito da nanoparticelle di dimensioni inferiori ai 3nm determini una selettività maggiore in

furano, mentre nanoparticelle le cui dimensioni sono comprese fra 3 e 7nm favoriscano la reazione di riduzione ad alcool furfurilico.

I sistemi nanoparticellari a base di Pt sono oggetto di indagine anche per quanto riguarda la loro applicabilità in fase liquida. Taylor et al.[43] hanno dimostrato che nanoparticelle di Pt di dimensioni di 4 nm supportate su diversi ossidi,come MgO, CeO_2 e γ-Al_2O_3 sono altamente selettive nella produzione di alcool furfurilico, utilizzando metanolo e butanolo come solventi.

2.3. Produzione di metilfurano a partire da furfurale

Per quanto concerne l'idrogenazione della furfurale a metilfurano in fase gas, sono ampiamente studiati i catalizzatori a base di Cu[42,51,52], i quali tuttavia sono soggetti a rapida divattivazione[53]. Fra questi di particolare interesse sono i catalizzatori polimetallici testati da Zheng et al.[54]. Questi hanno mostrato buone selettività nella conversione della furfurale a metilfurano, come nel caso del catalizzatore Cu/Zn/Al/Ca/Na=59:33:6:1:1 per il quale è riportata una resa del 87% in metilfurano, e inoltre hanno permesso di gettare luce sui percorsi di reazione che portano ai vari prodotti di idrogenazione della furfurale (Schema 2.2).



Schema 2.2 Percorsi riduzione furfurale in presenza di catalizzatori polimetallici a base di Cu[54]

Sempre facendo ricorso a catalizzatori a base di Cu, Stevens et al.[55] hanno mostrato come sia possibile mettere a punto sistemi che possano favorire selettivamente l'idrogenazione della furfurale ad alcool furfurilico o a metilfurano, modificando esclusivamente la temperatura di reazione. Questo particolare processo viene condotto in CO_2 supercritica, condizioni nelle quali l'agente riducente, l'idrogeno molecolare, risulta essere totalmente miscibile nell'ambiente di reazione. Di conseguenza i fenomeni di trasporto di materia risultano essere trascurabili, rendendo le reazioni di idrogenazione più veloci in tali

condizioni rispetto a quanto accade nelle idrogenazioni condotte in presenza di solventi tradizionali[56].

2.4. H-transfer in processi di riduzione della furfurale

Tutti gli esempi di riduzione della furfurale riportati nei capitoli precedenti vedono l'impiego di idrogeno molecolare come agente riducente. Tuttavia questo tipo di approccio implica alcune problematiche di natura sia tecnica che ambientale dovute principalmente all'uso di un gas facilmente infiammabile ad alta diffusività quale l'H_2, che viene spesso utilizzato in condizioni di elevata pressione con conseguente aumento dei costi e della complessità di gestione degli impianti[6].

Negli ultimi anni grande interesse sta riscontrando la reazione di H-transfer per la riduzione selettiva di legami C=O, la quale prevede il trasferimento di idrogeno da una molecola donatrice (generalmente un alcool) ad una molecola target, come mostrato in Schema 2.3.

$$AH_2 + B \rightleftharpoons A + BH_2$$

Schema 2.3 Meccanismo semplificato di H-transfer

Questo tipo di reazione di idrogenazione mostra notevoli vantaggi rispetto alle reazioni in cui si usa l'idrogeno molecolare quale agente riducente, fra cui[57,58]:

a) economicità ed elevata disponibilità delle molecole H-donatrici,
b) processi intrinsecamente più sicuri,
c) idrogenazione selettiva della funzionalità carbonilica,
d) catalizzatori più economici.

Questi vantaggi hanno suggerito l'applicazione di tale reazione su varie molecole piattaforma, come ad esempio acido levulinico, HMF, glicerolo e furfurale.

Nel caso specifico della furfurale è possibile ottenere mediante la reazione di H-transfer sia l'alcool furfurilico che il 2-metilfurano. Relativamente ai catalizzatori che promuovono la riduzione della furfurale ad alcool furfurilico in fase liquida, Marchi et al.[59] hanno studiato sistemi a base di Cu che consentono nelle condizioni ottimali (150°C) di ottenere una conversione totale della furfurale ad alcool furfurilico nell'arco di 6 ore di reazione usando isopropanolo come solvente e come agente H-donatore. Per quanto riguarda i processi che portano alla formazione di 2-metilfrano, Vlachos et al.[60] hanno ottenuto una resa in tale molecola pari al 76% utilizzando catalizzatori a base di Ru e 2-butanolo e 2-pentanolo come molecole H-donatrici (10 ore di reazione, 180°C).

Anche all'interno del laboratorio di ricerca di Catalisi dell'Università di Bologna sono stati condotti studi incentrati sulla riduzione della furfurale mediante H-transfer. Il primo di questi[10] ha riguardato la possibilità di utilizzare metanolo come agente H-donatore in fase liquida utilizzando MgO come catalizzatore. Nelle condizioni ottimali (160°C) la resa in alcol furfurilico registrata è stata paria al 97%. Il MgO si è rivelato essere un ottimo catalizzatore poiché in grado di attivare il metanolo anche a basse temperature; inoltre l'uso del metanolo come specie H-donatrice fa sì che nelle condizioni operative riportate gli unici sottoprodotti siano specie gassose come CO, CO_2 e CH_4 e quindi facilmente allontanabili dalla miscela di reazione.

Lo studio del comportamento di tale catalizzatore è stato eseguito anche per reazioni condotte in fase gas, utilizzando sempre metanolo come fonte di idrogeno, dimostrando come il sistema risulti essere totalmente selettivo nella conversione della furfurale ad alcool furfurilico per temperature comprese fra 200° e 320°C, mentre per temperature superiori si ha una progressiva diminuzione della selettività in alcool furfurilico a vantaggio del 2-metilfurano. Un altro catalizzatore che è stato studiato per la riduzione in fase gas della furfurale è il catalizzatore Mg/Fe/O, il quale, nelle condizioni ottimali (380°C) converte il 90% delle furfurale alimentata nell'arco di un'ora di reazione con una selettività in 2-metilfurano pari a 70%. Tuttavia entrambi i catalizzatori tendono a disattivarsi nel giro di un'ora. Considerando che gli stessi catalizzatori vengono utilizzati nella reazione di alchilazione del fenolo, si è deciso di provare il $FeVO_4$, il quale viene industrialmente utilizzato per l'alchilazione del fenolo, in virtù della capacità di attivare il metanolo e di non disattivarsi nel corso della reazione.

Capitolo 3. Applicazioni catalitiche del $FeVO_4$

3.1. Introduzione

In catalisi il vanadio è ampiamente utilizzato sotto forma di ossidi ed ossidi supportati[61], i quali trovano impiego in varie applicazioni fra cui la rimozione di NOx dai gas di combustione[62], l'ossidazione del metanolo a formaldeide[63] o più in generale in reazioni di ossidazione selettiva[61].

Oltre a queste applicazioni in cui il vanadio si trova sotto forma di ossidi, vi sono quelle in cui è utilizzato come vanadato. In questo capitolo verranno discusse le caratteristiche e le applicazioni del vanadato di ferro.

3.2. $FeVO_4$

Fra i vari vanadati, il ferro vanadato è sicuramente uno dei più interessanti per via dei differenti ambiti in cui può essere applicato.

Per quanto concerne la struttura, a temperatura e pressione ambiente il $FeVO_4$ è un solido bruno/arancione caratterizzato da una struttura triclina (riportata in Figura 3.1) la cui cella unitaria contiene 6 Fe^{3+}, 6 V^{5+} e 24 O^{2-}[64].

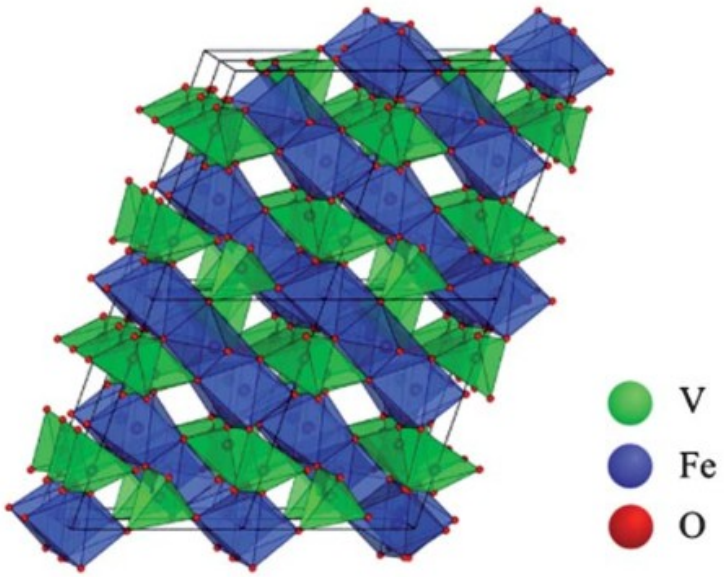


Figura 3.1 Struttura $FeVO_4$[65]

Le applicazioni di tale solido in catalisi interessano principalmente l'ossidazione di idrocarburi poliaromatici[66], l'ossidazione del metanolo a formaldeide in aria[67], e, soprattutto, nell'alchilazione di fenoli in fase gas[68].

Per quanto riguarda gli impieghi che esulano dal campo della catalisi questo solido viene utilizzato come sensore per il rivelamento di H_2S in aria[69], o come anodo per la produzione di batterie ricaricabili[70].

Capitolo 4. Parte sperimentale

4.1. Introduzione

Il lavoro di tesi è stato incentrato sulla sintesi e caratterizzazione del catalizzatore $FeVO_4$ e sullo studio delle proprietà catalitiche di tale solido nella reazione di riduzione della furfurale in fase gas utilizzando metanolo come fonte di idrogeno. La procedura di sintesi del catalizzatore, le caratterizzazioni effettuate sullo stesso, le caratteristiche dell'impianto utilizzato per effettuare i test catalitici e le metodologie di analisi dei prodotti sia gassosi che liquidi ottenuti durante la reazione, verranno descritte in questo capitolo.

4.2. Sintesi catalizzatore

La sintesi del catalizzatore è stata effettuata mediante la tecnica di precipitazione a partire dalle soluzioni acquose di sali contenti Ferro e Vanadio: nello specifico si sono preparate due soluzioni equimolari (relativamente ai due metalli) di nitrato ferrico nonaidrato e metavanadato d'ammonio. La soluzione contente il metavanadato è stata aggiunta all'altra soluzione goccia a goccia alla temperatura di 40°C e sotto agitazione. Una volta terminata l'aggiunta, il pH della soluzione ottenuta è stato corretto al valore di 6.8 utilizzando una soluzione di ammoniaca al 14%. Dopo aver stabilizzato il pH, il precipitato è stato lasciato a invecchiare per un'ora alla temperatura di sintesi mantendo attiva l'agitazione. Il solito ottenuto durante la sintesi è stato recuperato per filtrazione e lavato con abbondante acqua tiepida al fine di allontanare tutte le specie ioniche adsorbite sulla superficie del solido. Il filtrato è stato essiccato per una notte in stufa a 110°C e poi calcinato a 650°C per 3 ore.

4.3. Caratterizzazione catalizzatore

Lo scopo delle analisi effettuate sul catalizzatore sintetizzato è quello di valutare l'effettiva formazione del composto desiderato mediante tecniche spettroscopiche quali la diffrattometria a raggi X (XRD) e l'analisi Raman; le stesse analisi sono state condotte sui campioni scaricati al fine di avere informazioni su eventuali transizioni di fase cui il catalizzatore è soggetto durante la reazione e sui composti pesanti depositatisi sul catalizzatore durante la reazione. Oltre a queste sono state effettuate altre analisi il cui

obiettivo è stato quello di avere ulteriori informazioni sulle caratteristiche del catalizzatore (ad esempio la determinazione dell'area superficiale mediante la tecnica BET) o sulla natura dei composti depositati sul catalizzatori (TGA).

Analisi XRD

La diffrattometria a raggi X (XRD) è stata utilizzata per determinare sia la struttura bulk dei solidi calcinati che quella dei catalizzatori scaricati. I diffrattogrammi sono stati ottenuti mediante un diffrattometro Philips X'Pert, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame (Kα, λ = 1,5718 nm) e confrontati con quelli registrati con gli standard JCPDS.
Le analisi sono state eseguite sui solidi finemente macinati e le acquisizioni sono state effettuate nell'intervallo 5-80° 2θ con step di 0,1° ogni due secondi.

Analisi TGA

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita sui campioni scaricati per cercare di quantificare i composti pesanti che si depositano sulla superficie dei catalizzatori nel corso delle reazioni. Lo strumento utilizzato è uno SDT Q 600.
Le analisi sono state condotte sia in aria che in azoto; in entrambi i casi le rampe utilizzate prevedono un aumento di 10°C/min fino a 700°C.

Analisi BET

La tecnica BET è stata utilizzata per determinare l'area superficiale dei campioni freschi, utilizzando un SORPTY 1750.

Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman sono stati registrati utilizzando lo strumento Renishaw Sistema 1000, dotato di microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x e 50x e laser a diodo 514 nm. Gli spettri sono stati registrati nella finestra spettrale 500-2000 cm^{-1}.

Analisi elementare

L'analisi elementare è stata eseguita sulle soluzioni ottenute per mineralizzazione mediante trattamento in acqua regia a caldo sia per i catalizzatori freschi che per gli scaricati. La taratura dello strumento utilizzato (VARIAN SpectrAA 100 con atomizzatore a fornetto di grafite) è stata effettuata facendo ricorso a soluzioni diluite degli standard di Vanadio e Ferro a titolo noto.

4.4. Purificazione della furfurale

Al pari di altre molecole piattaforma, la furfurale è soggetta a problematiche relative alla conservazione che col passare del tempo ne alterano il grado di purezza.

Nel caso della furfurale è noto che la stessa possa subire l'ossidazione al corrispondente acido in presenza di acqua o ossigeno atmosferico e luce. Inoltre l'aumento di acidità, può catalizzare la formazione di oligomeri della furfurale.

Questi fenomeni che compromettono la purezza della furfurale hanno anche degli effetti visivi sulla furfurale stessa, la cui colorazione tende ad imbrunirsi in presenza di oligomeri.

Da un punto di vista pratico, la presenza di oligomeri nella furfurale porta a due problematiche non trascurabili: la prima riguarda l'impossibilità di effettuare un calcolo accurato del numero di moli di furfurale effettivamente iniettate durante le ore di reazione; la seconda, invece, riguarda la rapida ostruzione delle linee di alimentazione in impianto nel corso dei test di reazione.

Poiché la furfurale fornita dalle aziende produttrici è sempre molto scura, si è messo a punto un sistema di distillazione azeotropica con acqua, così come avviene a livello industriale[32]. Il vantaggio della distillazione azeotropica è che l'azeotropo acqua/furfurale smiscela a temperatura ambiente; inoltre, essendo un azeotropo di minimo (97°C) si scongiurano eventuali fenomeni di degradazione termica cui la furfurale potrebbe andare incontro se venisse purificata per distillazione semplice.

4.5. Test catalitici

Nella sezione seguente verrà descritto l'impianto da laboratorio utilizzato per condurre i test catalitici e le tipologie di analisi strumentali cui si è fatto ricorso per determinare quantitativamente i prodotti gassosi e liquidi ottenuti nel corso dei test stessi.

Impianto

L'impianto utilizzato per condurre i test catalitici può essere schematizzato in tre differenti zone:

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

Nella zona di alimentazione si trovano tutti i dispositivi per l'alimentazione dei reagenti liquidi e del gas inerte.

I reagenti liquidi vengono iniettati mediante delle pompe ad infusione ad elevata precisione all'interno di linee termostatate. In particolare la temperatura delle linee viene mantenuta leggermente al di sopra della temperatura di ebollizione dei reagenti, al fine di garantirne la vaporizzazione istantanea. Per quanto riguarda l'inerte gassoso, è utilizzato un flusso costante di N_2 puro, la cui portata volumetrica viene mantenuta costante da un mass-flow-meter posto a monte dell'impianto. In questa zona dell'impianto è presente anche un manometro che consente di monitorare la pressione interna all'impianto stesso.
La zona di reazione è collegata direttamente alla zona di alimentazione ed è costituita da reattore e forno. Il reattore, costituito da un tubo di vetro di diametro pari a 0,8 cm e lungo 35cm, presenta un setto ceramico fisso sul quale viene posizionato il catalizzatore. La temperatura del letto catalitico viene semplicemente indicata da un indicatore collegato ad una termocoppia posta all'interno del reattore, mentre la temperatura del forno viene controllata automaticamente da una termocoppia posizionata all'interno della camicia del forno stesso. Poiché i sistemi di controllo di temperatura del forno e di misura di temperatura del letto catalitico non sono interfacciati fra loro è necessario agire manualmente sul set point di temperatura del forno per portare il letto catalitico alla temperatura desiderata.
Infine, la zona di raccolta è costruita in maniera tale da poter garantire l'accumulo dei prodotti condensabili e lo spurgo in continuo dei prodotti gassosi. I gas in uscita dal reattore vengono raffreddati a -26°C all'interno di tre gorgogliatori montati in serie ed immersi in un bagno di glicole. Di questi gorgogliatori il primo è riempito con acetonitrile da HPLC mentre negli altri due sono posti 1 cm ciascuno di elementi di riempimento. Sulla linea che porta gli incondensabili al vent, a valle dei gorgogliatori, è presente una valvola che permette di deviare il flusso di gas all'interno di un GC, garantendo l'analisi online dei gas stessi.

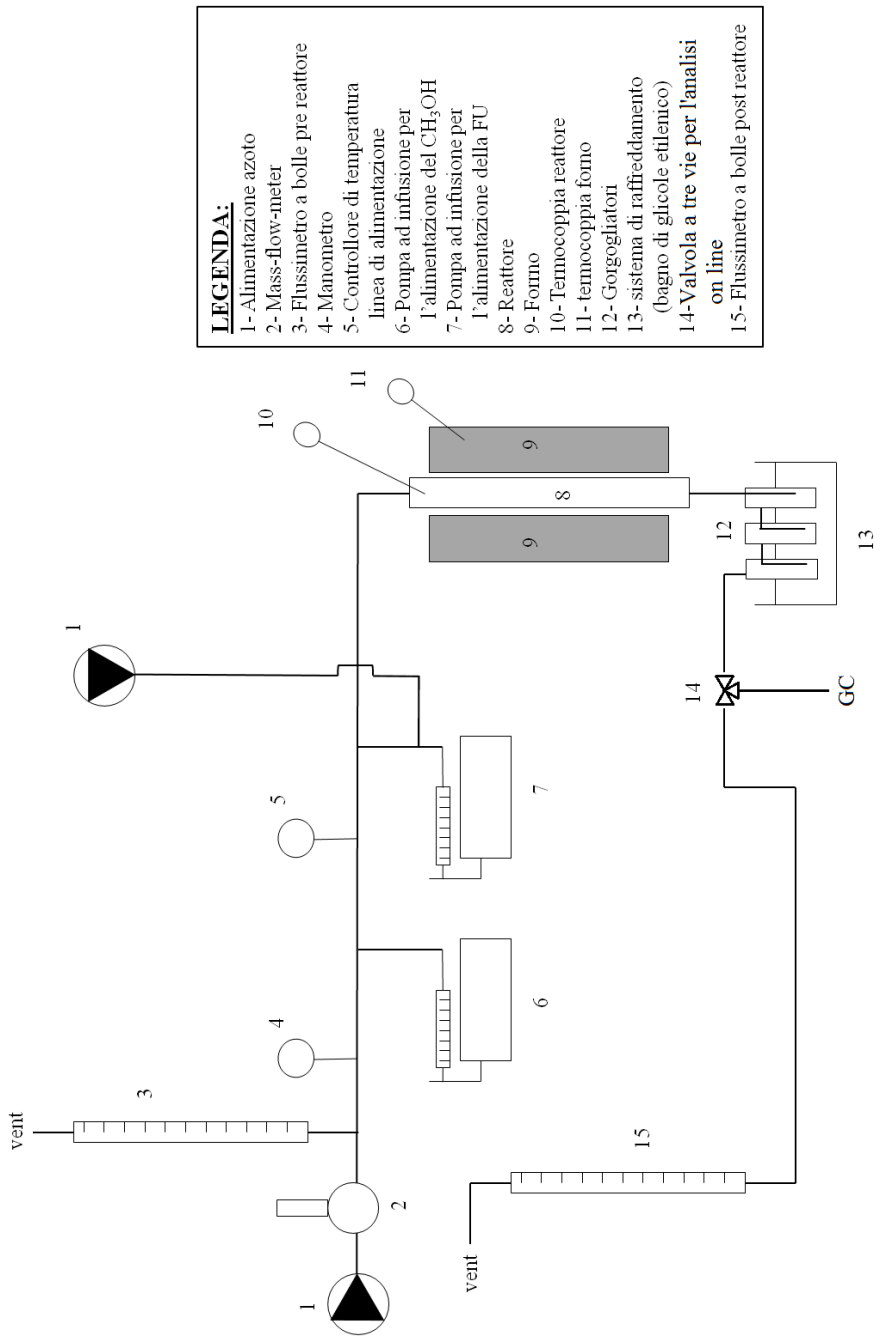


Figura 4.1 Schema impianto utilizzato.

Analisi prodotti di reazione

Come già accennato in precedenza, i test catalitici hanno portato alla formazione sia di prodotti liquidi che di prodotti gassosi. Al fine di avere un quadro quanto più chiaro possibile è stato necessario fare ricorso ad analisi strumentali per la determinazione quantitativa di entrambi i tipi di prodotti.

L'analisi dei prodotti liquidi presenti nella miscela di reazione è stata eseguita mediante cromatografia HPLC, utilizzando una colonna C-18 Agilent POROshell 120 4,6x50mm

ed effettuando una eluizione in gradiente utilizzando acqua ed acetonitrile come eluenti. In particolare, il metodo di eluizione utilizzato prevede l'invio in colonna di una miscela acqua:acetonitrile 90:10, la cui composizione varia nell'arco di 4 minuti fino a giungere il rapporto 50:50. Nei 4 minuti successivi questo rapporto varia ulteriormente fino a 30:70 e poi mantenuto fisso per 2 minuti. Per quanto riguarda la rivelazione degli analiti separati nel corso dell'eluizione, lo strumento è equipaggiato con un DAD UV-vis che permette di monitorare costantemente la variazione di assorbanza a differenti lunghezze d'onda. Le lunghezze d'onda selezionate per valutare la concentrazione degli analiti sono 215 e 253 nm.

La separazione e seguente analisi dei composti gassosi viene effettuata mediante un GC Clarus 500 della PerkinElmer, in cui è montata una colonna impaccata con Carbosphere® 80/100 mesh la quale consente di separare N_2, H_2, CO, CO_2, CH_4 nel corso della stessa analisi. La rivelazione degli analiti è stata effettuata mediante un TCD.

Capitolo 5. Risultati e discussione

5.1. Introduzione

In questo capitolo verranno mostrati e discussi i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei catalizzatori e quelli relativi ai test catalitici. La caratterizzazione è stata effettuata non solo sui catalizzatori tal quali, per verificare l'efficacia della procedura di sintesi, ma anche su quelli scaricati e sui rigenerati, al fine di valutare eventuali modifiche alla struttura chimica del catalizzatore che occorrono durante la reattività o durante la rigenerazione. Per quanto concerne i test catalitici effettuati, questi sono stati condotti con lo scopo di evidenziare il comportamento del sistema catalitico al variare della temperatura tenendo fisso il tempo di contatto. Al fine di verificare la stabilità del sistema catalitico ulteriori test di reattività sono stati condotti su catalizzatori rigenerati mediante combustione dei depositi carboniosi presenti sul catalizzatore scaricato e su catalizzatori pretrattati con metanolo.

5.2. Caratterizzazione del catalizzatore

Il catalizzatore a base di $FeVO_4$, sintetizzato mediante la tecnica della coprecipitazione e calcinato a 650°C, presenta un'area superficiale di $12 m^2 g^{-1}$, valore in linea con i dati presenti in letteratura[71].

Al fine di determinare la composizione chimica e la struttura del catalizzatore sintetizzato sono state eseguite le seguenti caratterizzazioni: analisi XRD, analisi Raman e analisi elementare.

L'analisi XRD ha rivelato la formazione della struttura cristallina triclina tipica del $FeVO_4$ (JCPDS 38-1372) così come riportato Figura 5.1.

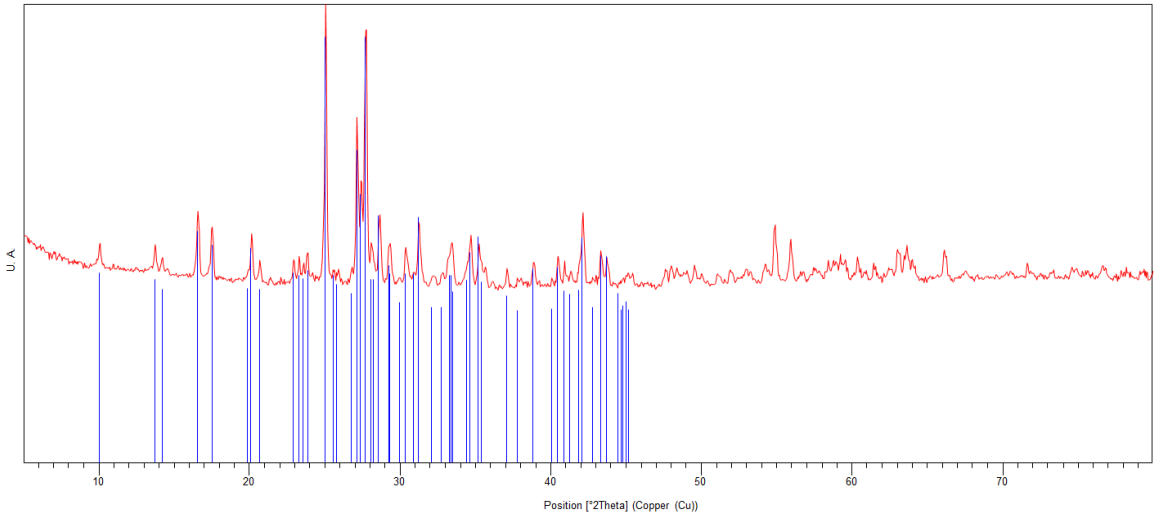


Figura 5.1 Difrattogramma del FeVO4 calcinato a 650°C confrontato con il riferimento.

Tuttavia, data la complessità del diffrattogramma (tipica dei sistemi triclini) e la presenza di una porzione dello stesso per il quale non esiste un riferimento, non è possibile escludere la presenza di impurezze nel solido calcinato.

Lo spettro Raman ottenuto sul catalizzatore calcinato nelle condizioni operative descritte in precedenza ha permesso di confermare la formazione di una fase cristallina comparabile con quella riportata in letteratura per la specie $FeVO_4$[71]. In dettaglio, lo spettro Raman del $FeVO_4$ può essere suddiviso in quattro differenti zone[72]:

1. 1050-880 cm^{-1} relativa agli stretchings dei legami terminali V=O,
2. 880-700 cm^{-1} propria degli stretchings dei legami V—O - - Fe,
3. 700-550 cm^{-1} relativa sia agli stretching V—O - - Fe e V - - O - - Fe,
4. a numeri d'onda inferiori a 550 cm^{-1} si hanno i segnali relativi alle deformazioni dei legami V—O—V e degli stretchings Fe—O.

Inoltre, è possibile notare una banda a 1300cm^{-1} attribuibile alla ematite (α-Fe_2O_3)[73], possibile impurezza derivante dalla procedura di sintesi.

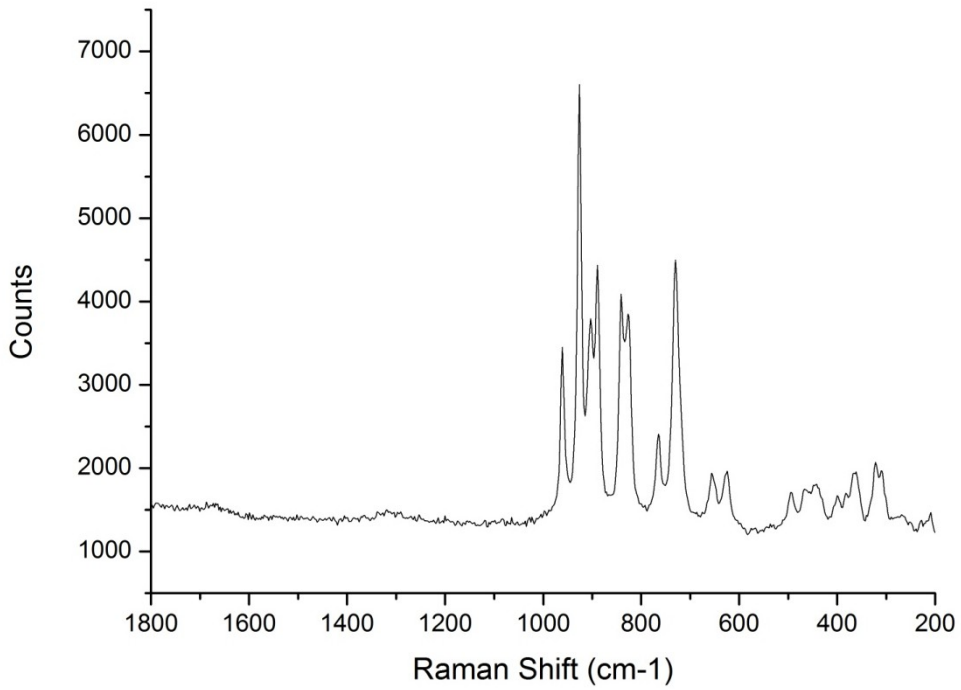


Figura 5.2 Spettro Raman del $FeVO_4$ calcinato.

L'analisi elementare eseguita facendo ricorso alla spettroscopia atomica, ha confermato l'ipotesi relativa alla presenza di impurezze contenenti ferro, in quanto il rapporto molare Fe/V nel catalizzatore fresco è pari a 1,09, leggermente maggiore rispetto al rapporto teorico.

5.3. Test catalitici

I test catalitici eseguiti nell'impianto descritto nel capitolo precedente hanno avuto lo scopo di studiare la reattività del sistema in funzione della temperatura e del tempo di contatto. Tutte le prove catalitiche sono state eseguite nelle seguenti condizioni operative:

- Temperatura di esercizio: 250÷400°C
- Pressione di esercizio: 1 atm
- Tempo di contatto: 0,1÷1 s
- Composizione alimentazione: 1% FU, 10% MeOH, 89% N_2
- Portata volumetrica complessiva: 60 mL/min
- Tempo di reazione complessivo: 6 h
- Frequenza di analisi prodotti fase liquida: 1 h
- Dimensione dei pellet: 30÷60 mesh

Nelle condizioni operative elencate, l'impianto utilizzato è noto per la sua inerzia nei confronti dei reagenti

Effetto del tempo di reazione

Lo studio dell'effetto del tempo di reazione sulle prestazioni del sistema catalitico è stato inizialmente condotto alla temperatura di 320°C e a tempi di contatto pari a 1 s. In queste condizioni i prodotti ottenuti dalla reazione fra furfurale (FU) e metanolo sono:alcool furfurilico (FAL), 2-metilfurano (MFU), 2,4-dimetilfurano (DMF) e 2-vinilfurano (VINFU).

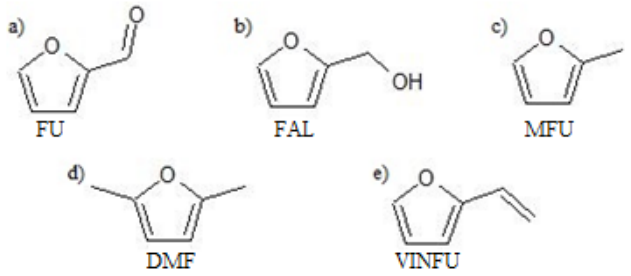


Figura 5.3 Prodotti ottenuti dall'upgrade della furfurale (a): alcool furfurilico (b), 2-metilfurano (c), 2,5-dimetilfurano (d),2-vinilfurano (e)

L'andamento della conversione e delle selettività nei prodotti ottenuti in funzione del tempo di reazione nelle condizioni citate è riportato in Figura 5.4.

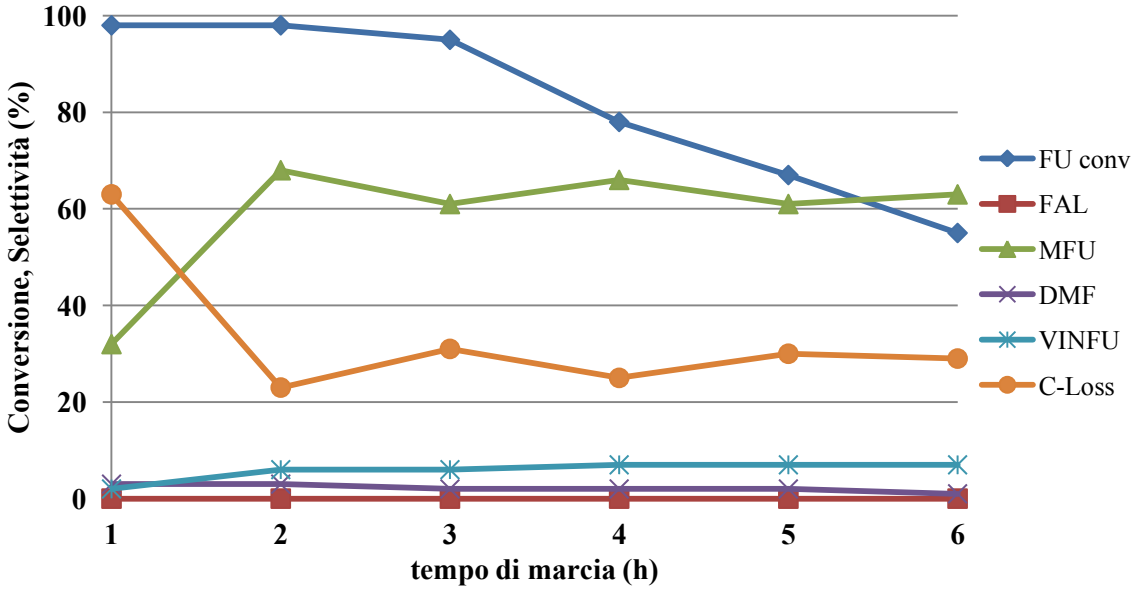


Figura 5.4 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s (— Conversione FU, — Selettività MFU, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Per quanto riguarda l'andamento della conversione della furfurale nel corso delle sei ore di reazione, ciò che emerge dall'analisi dei dati ottenuti è che il sistema mostra un'elevata capacità di convertire la furfurale alimentata nelle prime tre ore di reazione, in cui si hanno valori di conversione superiori al 95%, mentre nelle tre ore successive la percentuale di furfurale convertita diminuisce progressivamente passando prima al 78 e poi al 55%. Relativamente alle selettività, queste mostrano un andamento pressoché costante a partire dalla seconda ora di reazione in poi, come evidenziato in Tabella 5.1.

Tempo di marcia (h)	**Conversione (%)**	**Selettività (%)**				
		FAL	**MFU**	**DMF**	**VINFU**	**CLOSS**
1	98	0	32	3	2	63
2	98	0	68	3	6	23
3	95	0	61	2	6	31
4	78	0	66	2	7	25
5	67	0	61	2	7	30
6	55	0	63	1	7	29

Tabella 5.1 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s

In particolare, è possibile notare la completa assenza di FAL fra i prodotti di reazione nel corso di tutte le ore di reazione. Facendo sempre riferimento all'andamento delle selettività in funzione del tempo di reazione è importante sottolineare che nel corso della prima ora si registra un'elevata perdita al carbonio, calcolata come: $CLoss = 100 - (Sel_{FAL} + Sel_{MFU} + Sel_{VINFU} + Sel_{DMF})$.

Confrontando l'andamento della conversione e delle selettività è possibile ipotizzare l'avvelenamento dei siti attivi presenti sul catalizzatore. Le selettività sembrano non essere influenzate significativamente dal calo di conversione che si verifica nel corso delle sei ore di reazione indicando che, qualsiasi sia il percorso di reazione che porta ai singoli prodotti, l'avvelenamento dei siti attivi presenti sulla superficie del catalizzatore avvenga in maniera omogenea, indipendentemente dalla natura degli stessi.

Per quanto riguarda l'analisi dei prodotti in fase gas (riportata in Figura 5.5), è possibile notare come la produzione di CO sia particolarmente elevata nel corso dei primi minuti di reazione, soprattutto se si effettua il confronto con le altre specie gassose (ovvero CH_4,

H_2 e CO_2) prodotte nello stesso periodo e con le quantità di CO prodotte nelle successive ore.

Andando a confrontare questo aspetto con quanto visto per i prodotti in fase liquida, è possibile anche in questo caso affermare che nel corso della prima ora di reazione il catalizzatore si comporta in maniera differente da quanto avviene nelle successive cinque ore.

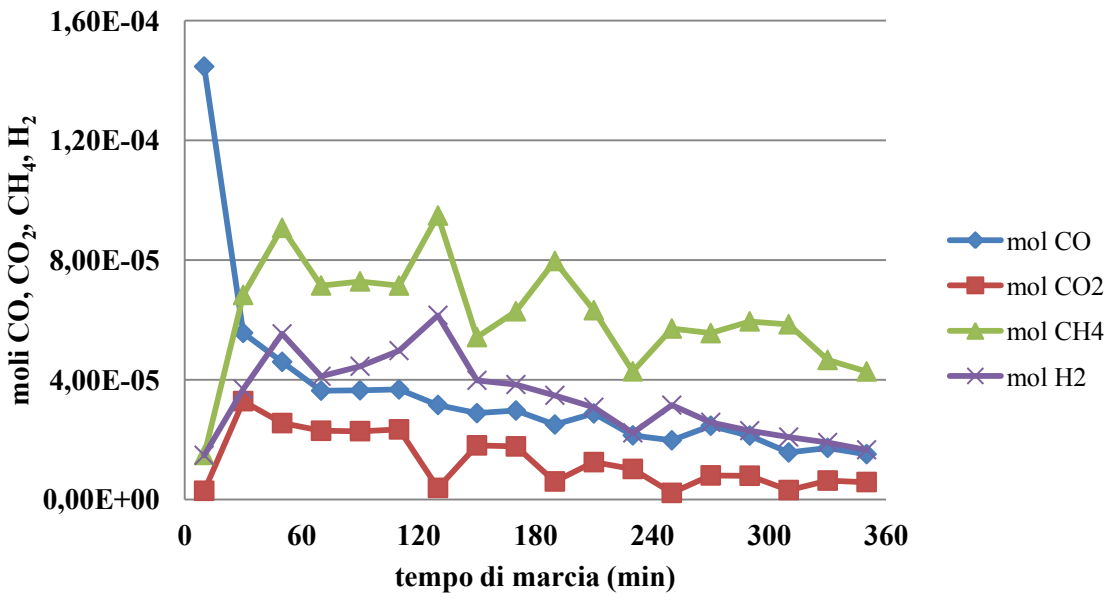
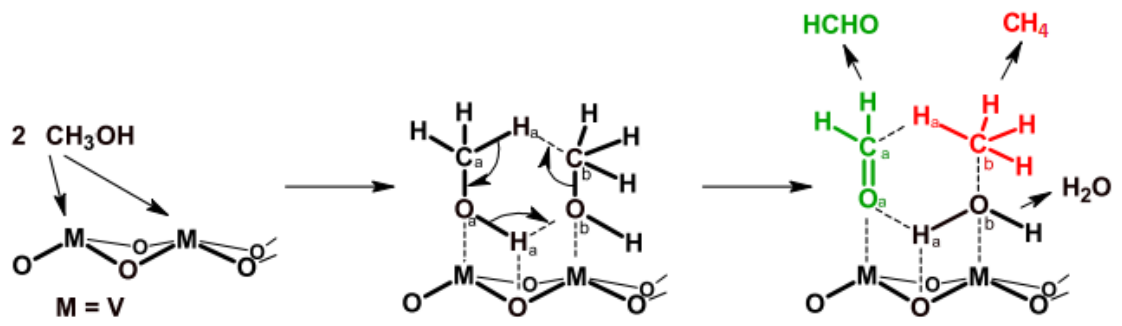


Figura 5.5 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s

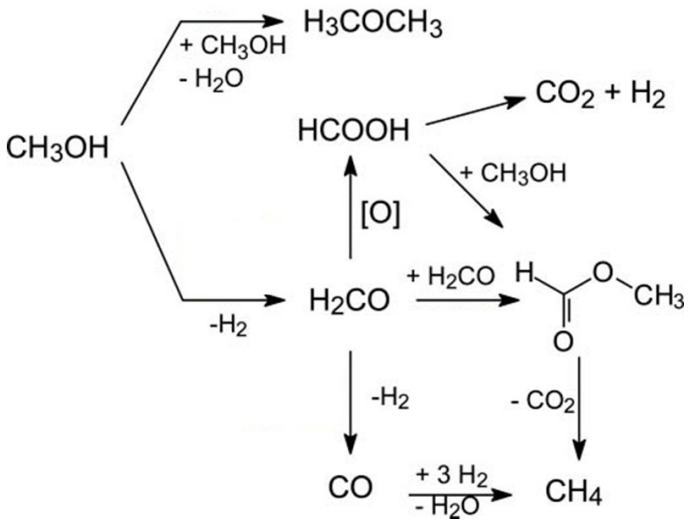
Dai dati risulta evidente come vi sia un'elevata produzione di CH_4 nel corso di tutte le ore di reazione. Inoltre è possibile osservare una certa discontinuità nei dati ottenuti a 130, 190, 250 e 310 minuti. Poiché queste analisi vengono effettuate 10 minuti dopo l'interruzione dell'alimentazione dei reagenti al fine di poter recuperare gli accumuli ed eseguire le analisi per la determinazione dei prodotti in fase liquida, tale discontinuità è da imputare alla procedura di campionamento.

Tutti i prodotti gassosi derivano dalle varie reazioni che subisce la formaldeide, la quale è il coprodotto della reazioni di H-transfer che il metanolo subisce. Infatti, oltre alla reazione di H-transfer fra metanolo e furfurale, è nota in letteratura[74] la reazione di H-transfer fra due molecole di metanolo, catalizzata in fase gas da catalizzatori a base di vanadio. Tale reazione (il cui schema è riportato di seguito) giustificherebbe anche l'elevata produzione di metano registrata durante tutte le ore di marcia.



Schema 5.1 H-transfer fra due molecole di metanolo. Riadattato da Ueda et al.[74]

Per comprendere quali possano essere i percorsi di reazione che portano alla formazione degli altri prodotti gassosi può essere utile fare riferimento alle ipotesi avanzate da Cavani et al.[75] relative alle reazioni che il metanolo può subire in fase gas in presenza di MgO come catalizzatore.



Schema 5.2 Principali reazioni che il metanolo può subire in fase gas[75].

Come riportato in Schema 5.2, un passaggio cruciale nella formazione dei vari prodotti gassosi è la deidrogenazione del metanolo a formaldeide.

La formaldeide a questo punto può essere soggetta a tre differenti fenomeni. Il primo di questi è l'ossidazione ad acido formico il quale può essere a sua volta decomposto a CO_2 e H_2 o può reagire con metanolo per dare il corrispondente estere metilico. Il secondo processo determina anch'esso la produzione di metil formiato, il quale può decomporre per dare CO_2 e CH_4. Infine, l'ultimo fenomeno che la formaldeide può subire è la deidrogenazione che può portare alla formazione di CO e H_2. Da notare come il processo di formazione del dimetiletere (DME) sia completamente assente con il catalizzatore $FeVO_4$, diversamente da quanto avviene per il catalizzatore $AlVO_4$[76].

Oltre al quadro di reazioni appena descritto, per via della presenza di acqua come coprodotto delle reazioni di idrogenolisi, potrebbero verificarsi altre due reazioni che determinano la formazione di prodotti gassosi. La prima di queste è la reazione di Water Gas Shift (WGS, riportata in Schema 5.3), la quale è nota per essere catalizzata in presenza di Fe^{3+}[77], e coinvolge la CO come reagente oltre all'acqua; la seconda, che invece vede coinvolto il metanolo, è la reazione di reforming, riportata in Schema 5.4

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Schema 5.3 Schema di reazione di WGS

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$$

Schema 5.4 Reforming del metanolo

Per fare luce su quali reazioni hanno luogo nelle condizioni operative descritte è stato effettuato un test catalitico in continuo, ovvero senza arrestare l'alimentazione ogni ora per eseguire l'analisi dei prodotti in fase liquida, e con campionamenti della fase gassosa più frequenti (un'analisi ogni 10 minuti) rispetto a quanto fatto per il test catalitico mostrato in Figura 5.6.

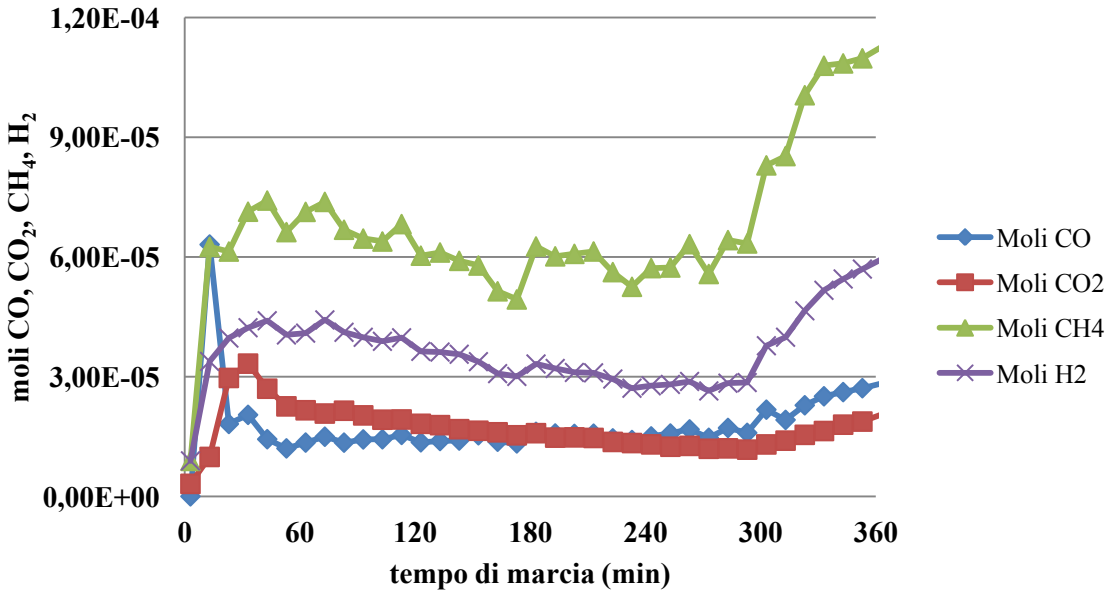


Figura 5.6 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s

Dalla figura riportata è possibile notare come a partire dalla sesta ora di reazione la quantità di prodotti gassosi sia in costante crescita. Tale fenomeno è da imputare

all'ostruzione del capillare di alimentazione della furfurale che si è verificata nel corso dell'ultima ora di reazione.

In Figura 5.7 è riportato l'andamento dei rapporti delle moli dei prodotti gassosi ottenuti nel corso delle sei ore di marcia.

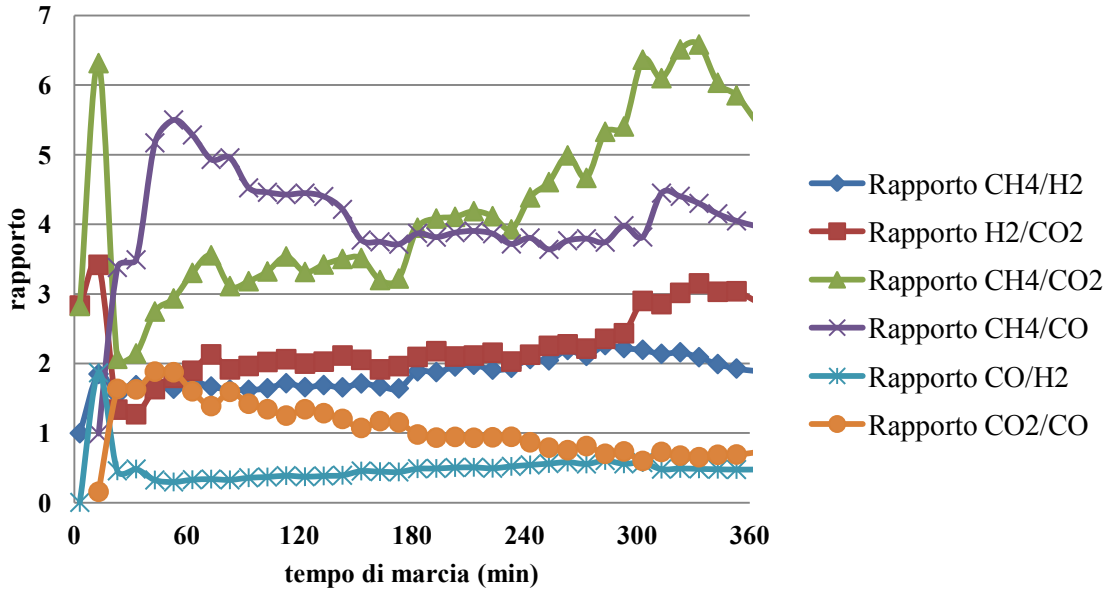


Figura 5.7 Andamento dei rapporti fra le moli dei prodotti gassosi in funzione del tempo di marcia (CH_4/ H_2 —, H_2/CO_2 —, CH_4/CO_2 —,CH_4/CO —, CO/H_2 —, CO_2/CO —). Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s

Quanto visto in Figura 5.6 e Figura 5.7 permette di fare le seguenti osservazioni:

1. Una quantità di metano così elevata è giustificabile solo se si considera come principale fonte di tale gas la reazione H-transfer fra due molecole di metanolo. Se invece derivasse principalmente dalle altre due vie reattive, ovvero sia la decomposizione del metilformiato o la reazione fra CO e H_2, si dovrebbe avere, nel primo caso, una produzione pressoché uguale di CO_2, mentre nel secondo si dovrebbe registrare una bassissima quantità di H_2, poiché per ogni molecola di CH_4 che si forma se ne consumano 3 di H_2.
2. L'H_2 in uscita dal sistema viene prodotto, oltre che dalla deidrogenazione della formaldeide, anche dalle reazioni di WGS e di reforming del metano, per via del rapporto inferiore all'unità fra CO e H_2. Inoltre bisogna considerare che la reazione di WGS per ogni molecola di H_2 prodotta ne consuma una di CO.
3. L'aumento di quantità di prodotti gassosi registrato nel corso della sesta ora di reazione, ovvero quando il sistema di alimentazione ha iniziato ad alimentare sempre meno furfurale, suggerisce che l'interazione fra furfurale e superficie del

catalizzatore sia un fattore limitante l'interazione fra metanolo e catalizzatore stesso.

Per meglio comprendere le ragioni del diverso comportamento del catalizzatore nella prima ora di reazione e della sua successiva disattivazione sono state effettuate differenti caratterizzazioni sul catalizzatore scaricato.

La caratterizzazione XRD del campione scaricato al termine delle sei ore di marcia ha mostrato una sostanziale differenza nella struttura rispetto al catalizzatore fresco, come mostrato Figura 5.8.

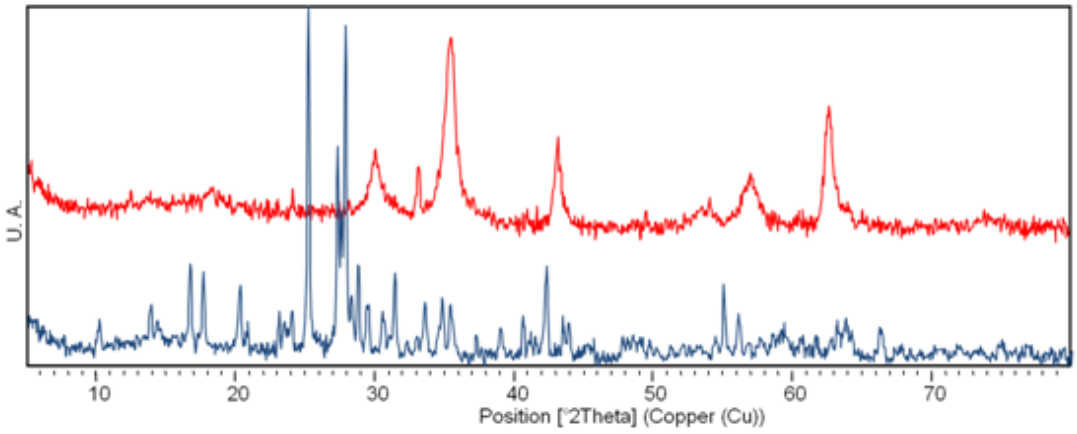


Figura 5.8 Confronto fra il difrattogramma del catalizzatore scaricato al termine delle sei ore di reazione a 320°C (—) e quello calcinato a 650°C (—)

Questo aspetto, lascia intendere che la fase attiva del catalizzatore non sia quella del $FeVO_4$ calcinato, ma una fase che si viene a creare nel corso della reazione, e considerando che nel corso della prima ora il catalizzatore si comporta in maniera differente da quanto visto nelle altre cinque ore, è ragionevole ipotizzare che questa modifica avvenga durante la prima ora di reazione.

Studi eseguiti su questo tipo di catalizzatore all'interno del nostro laboratorio di ricerca[76] hanno infatti mostrato che il catalizzatore subisce, in presenza di metanolo in fase gas, una modifica della struttura, cui è associata la riduzione del catalizzatore. Questa riduzione è stata riscontrata andando a valutare le moli complessive di O in uscita dal reattore rispetto alle moli di metanolo iniettate nel reattore a 320°C in presenza di $FeVO_4$ come catalizzatore. Nei primi 30/35 minuti di reazione il catalizzatore subisce la perdita di circa il 25% degli O presenti nella sua struttura originale, passando quindi dalla stechiometria Fe:V:O=1:1:4 alla stechiometria 1:1:3.

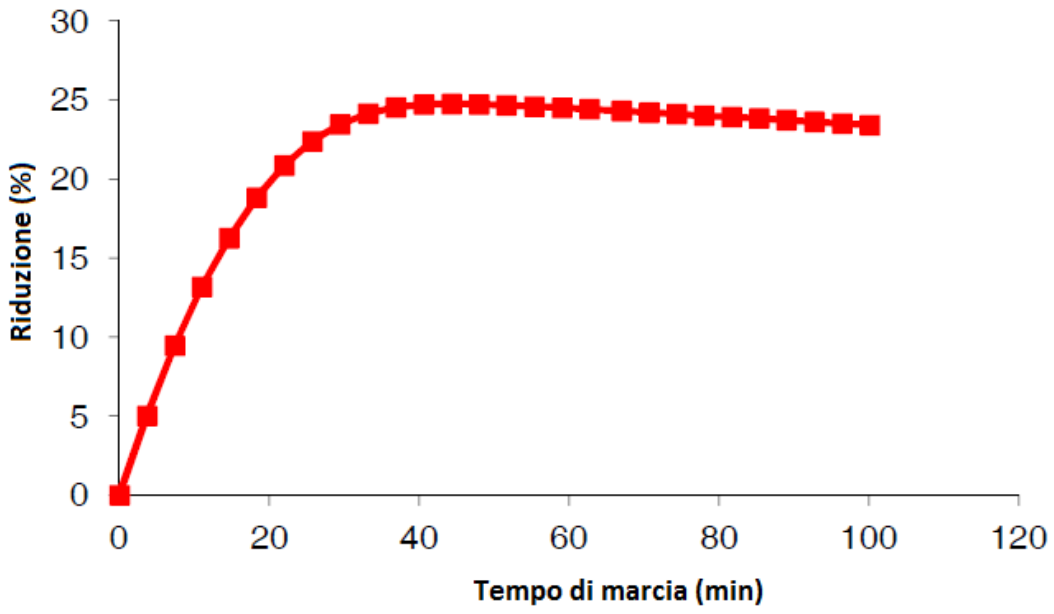


Figura 5.9 Riduzione del catalizzatore $FeVO_4$ in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: T=320°C.

Per quanto riguarda il rapporto molare Fe/V nel catalizzatore scaricato, questo risulta essere pari a 1,09, valore identico a quanto visto per il catalizzatore fresco, indice del fatto che la modifica della struttura è da imputare esclusivamente alla riduzione del catalizzatore e non a variazioni della rapporto stechiometrico dei metalli presenti nel campione.

Sui campioni scaricati è stata eseguita un analisi termogravimetrica in aria (riportata in Figura 5.10) per tentare di determinare la quantità di depositi carboniosi presenti sulla superficie del catalizzatore stesso.

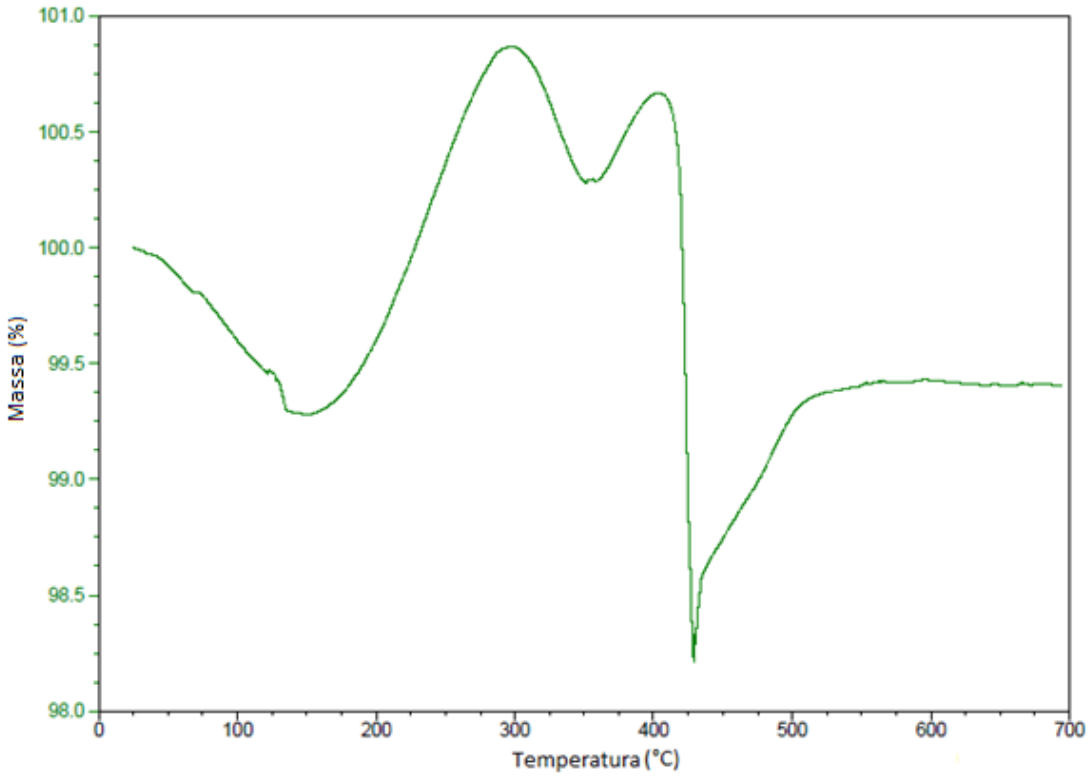


Figura 5.10 Analisi termogravimetrica in aria del campione scaricato (condizioni di reazione: T=320°C, t=1s).

Il termogramma ottenuto mostra che nella prima parte dell'analisi il campione perde una esigua percentuale di massa. Considerata la temperatura alla quale questa avviene è plausibile ipotizzare che dal campione desorbano delle molecole d'acqua adsorbite sul campione. A partire da 150°C in poi il termogramma mostra due massimi (rispettivamente a 290 e 390°C), dopo i quali la massa del campione subisce una repentina diminuzione (98,2% a 430°C) dovuta alla combustione dei depositi carboniosi, per poi riprendere peso e stabilizzarsi al 99,4% fino alla temperatura di fine rampa. Questo andamento irregolare lascia ipotizzare che il campione tenda a riossidarsi in presenza di ossigeno nella finestra di temperature che va dai 200 ai 550°C. Inoltre questo fenomeno, verificandosi in un intervallo di temperature così ampio, impedisce di valutare direttamente la quantità delle specie carboniose presenti nel campione. Per superare questo inconveniente si è effettuata una prova in cui la prima parte dell'analisi viene effettuata con la medesima rampa di temperatura in atmosfera inerte (N_2 puro), al termine della quale l'atmosfera è stata cambiata da N_2 ad aria.

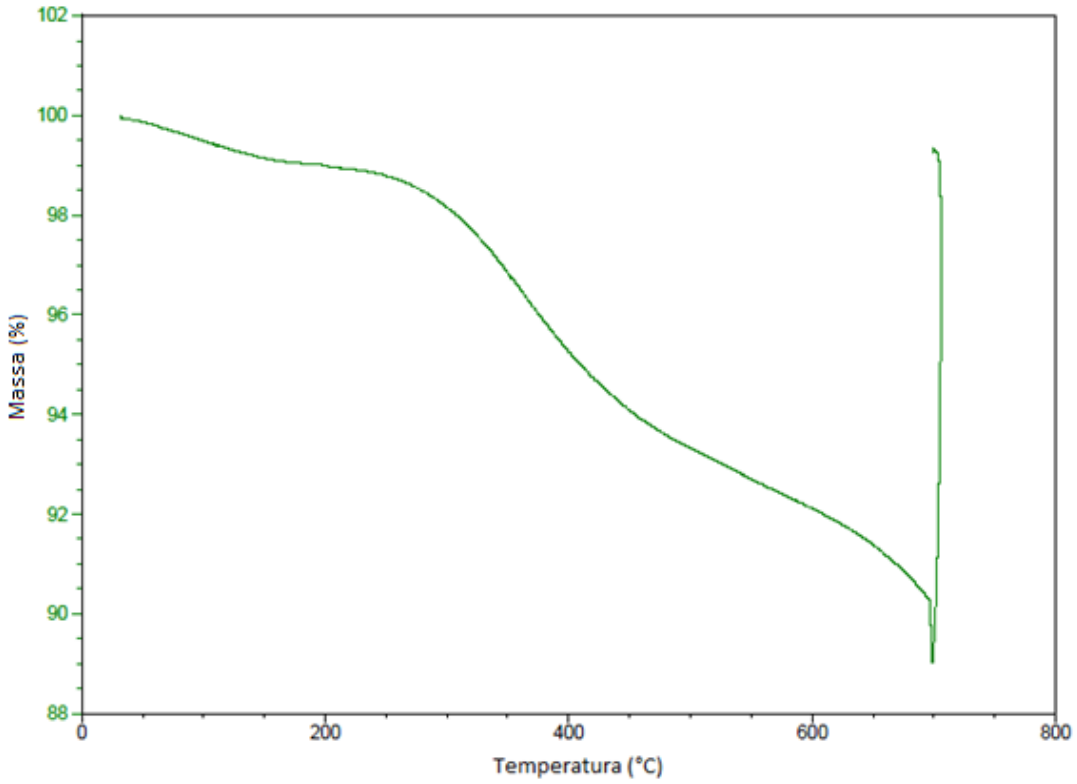


Figura 5.11 Analisi termogravimetrica in atmosfera dinamica (inerte fino a 700°C e poi in aria) del campione scaricato (condizioni di reazione: T=320°C, t=1s).

Nelle condizioni descritte la perdita di massa del campione è più marcata rispetto a quanto visto in precedenza, e il passaggio di atmosfera determina in un primo momento una diminuzione di peso cui segue un aumento che riporta la massa del catalizzatore a valori prossimi a quelli originari. Complessivamente, la massima perdita di massa che si registra è pari a circa l'11%, che può essere imputata alla rimozione dalla superficie dei depositi carboniosi. È possibile giungere alla medesima considerazione anche se si assume che la riossidazione del campione porta alla formazione di una specie chimica a stechiometria Fe:V:O=1:1:4, la cui massa sarebbe di circa 10% superiore a quella del catalizzatore scaricato (che come detto ha stechiometria 1:1:3). Infatti solo una perdita pari alla differenza di massa fra le due specie chimiche determinerebbe un valore finale di massa identico a quello iniziale.

L'analisi Raman ha confermato la presenza di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore e si è rivelata utile nella determinazione della struttura dei depositi stessi. Infatti, come riportato in letteratura[78], è possibile distinguere le seguenti strutture di coke:

- Grafite cristallina: distinguibile come coppia di bande, G e D2, rispettivamente a 1580 e 1620 cm^{-1}
- "Diamond-like": distinguibile come banda (detta D1) a 1380 cm^{-1}

- Carbone amorfo: dà luogo ad una banda (D3) molto larga (anche 300cm^{-1}) intorno a 1500 cm^{-1}
- Grafite disordinata: riconoscibile come banda (D4) a 1200 cm^{-1}.

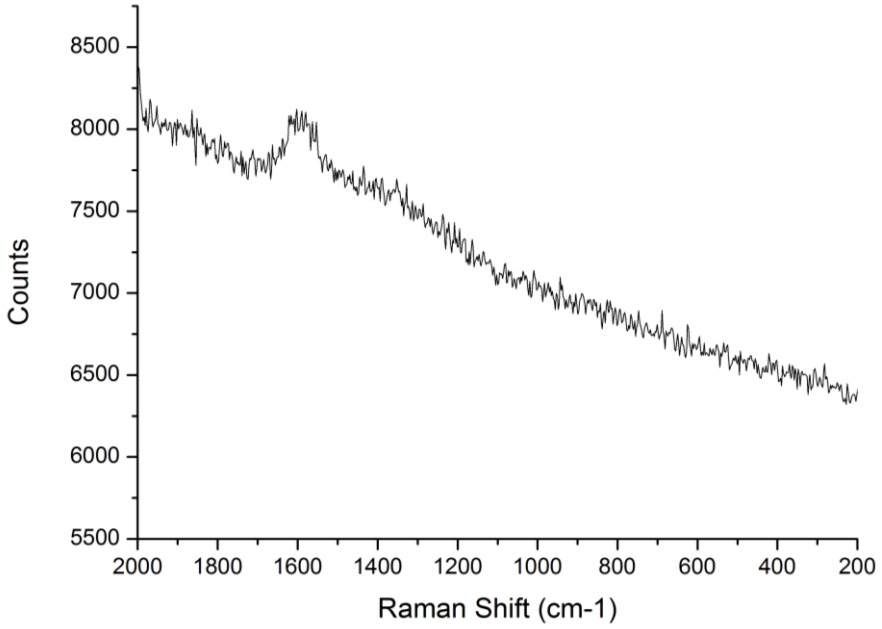


Figura 5.12 Spettro Raman del catalizzatore scaricato. Condizioni operative: T=320°C, t=1s, tempo di marcia 6 ore.

Come è possibile notare da Figura 5.12 lo spettro Raman del catalizzatore scaricato presenta la banda D3 caratteristica del carbone amorfo.

Effetto della temperatura

Lo studio dell'effetto della temperatura sulle prestazioni del sistema catalitico è stato eseguito nell'intervallo di temperatura fra i 250 e 400°C e per tempi di contatto pari a 0,5 e 1s.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti effettuando le sei ore di reazione a 250°C, i dati relativi alle conversioni e alle selettività registrate per i due differenti tempi di contatto sono riportati in Figura 5.13 e Figura 5.14.

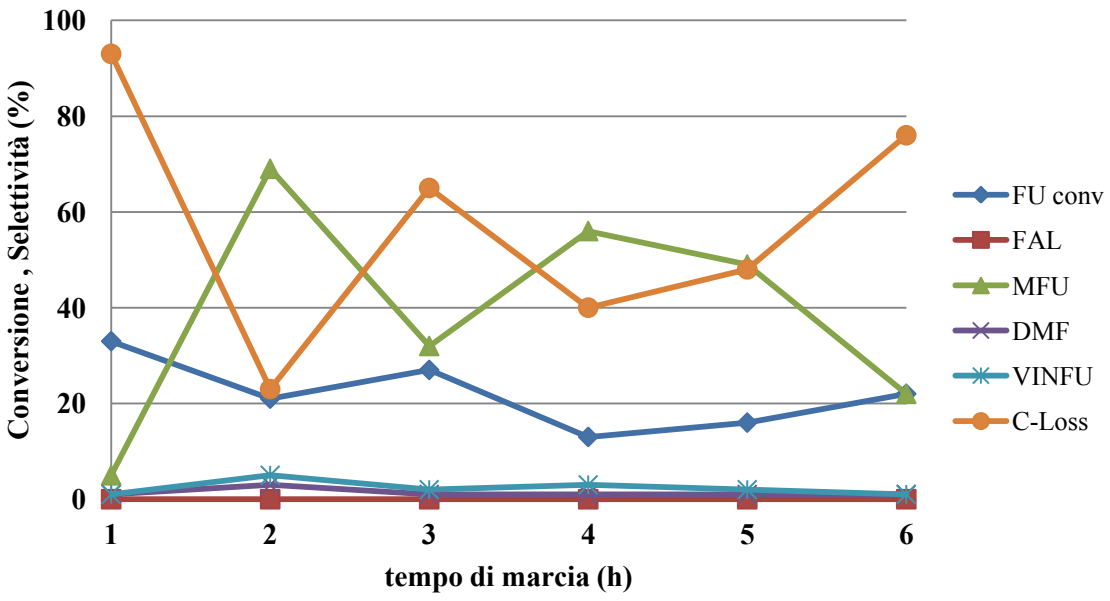


Figura 5.13 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=250°C, tempo di contatto 0.5s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

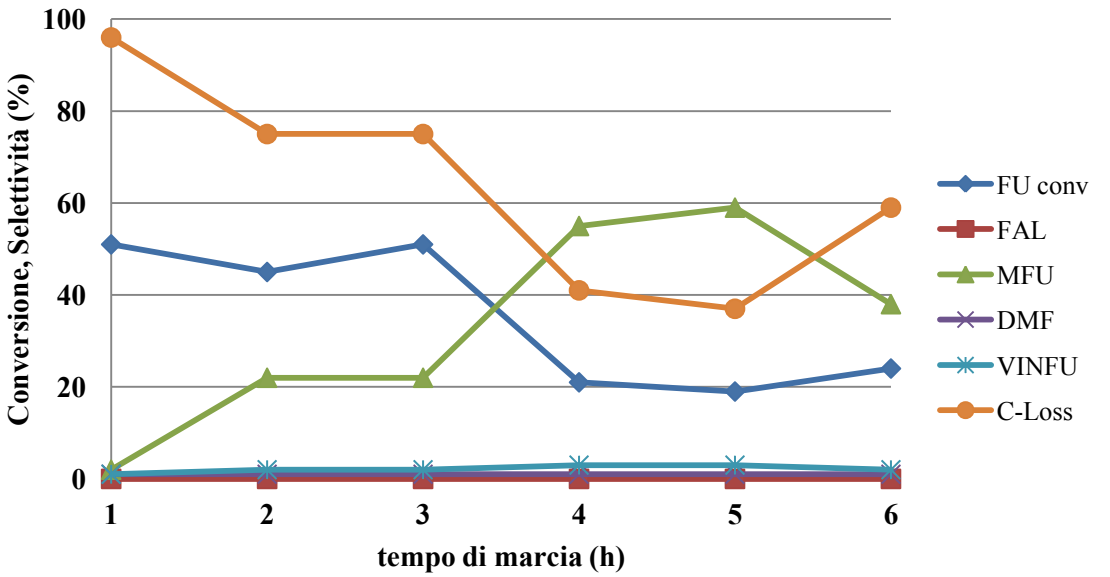


Figura 5.14 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=250°C, tempo di contatto 1s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

In entrambi i casi si nota come il catalizzatore mostri una scarsa tendenza a convertire la furfurale alimentata e, al tempo stesso, si registra nella maggior parte dei casi una perdita al carbonio superiore al 40% (Tabella 5.2 e Tabella 5.3).

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	33	0	5	0	0	95
2	21	0	69	3	5	23
3	27	0	32	1	2	65
4	13	0	56	1	3	40
5	16	0	49	1	2	48
6	22	0	22	0	1	77

Tabella 5.2 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=250°C, tempo di contatto 0.5s

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	51	0	2	1	1	96
2	45	0	22	1	2	75
3	51	0	22	1	2	75
4	21	0	55	1	3	41
5	19	0	59	1	3	37
6	24	0	38	1	2	59

Tabella 5.3 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=250°C, tempo di contatto 1s

Tale comportamento può essere giustificato andando a valutare la quantità di prodotti gassosi rivelata nel corso delle sei ore di reazione (riportate in Figura 5.15 e Figura 5.16), dove si nota come il sistema sia scarsamente reattivo nell'attivazione e successiva trasformazione del metanolo, processo chiave nelle reazioni di H-transfer[10].

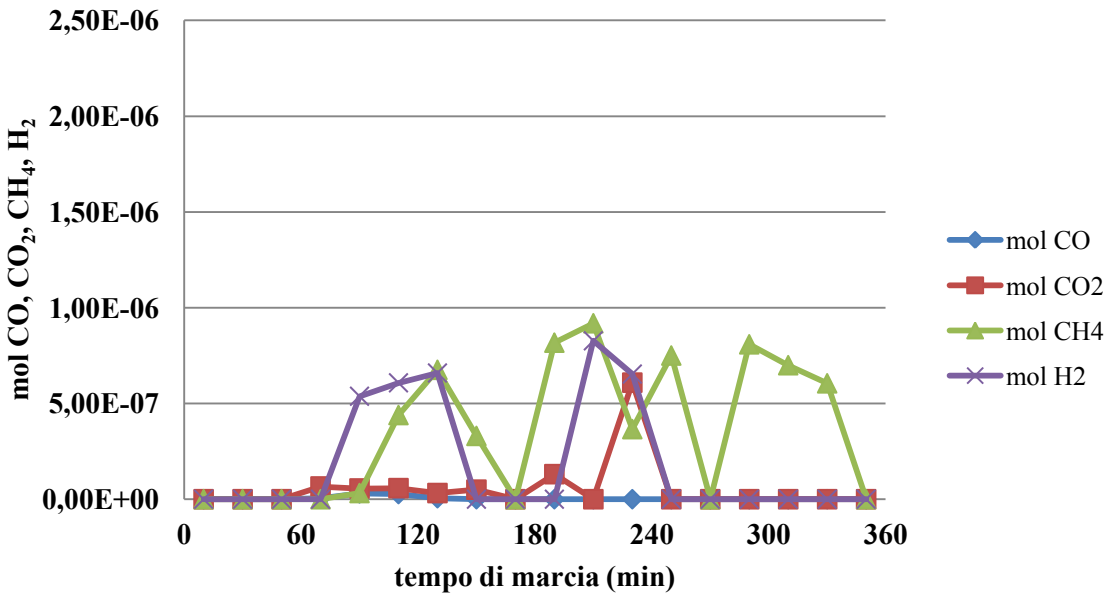


Figura 5.15 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=250°C, tempo di contatto 0.5s

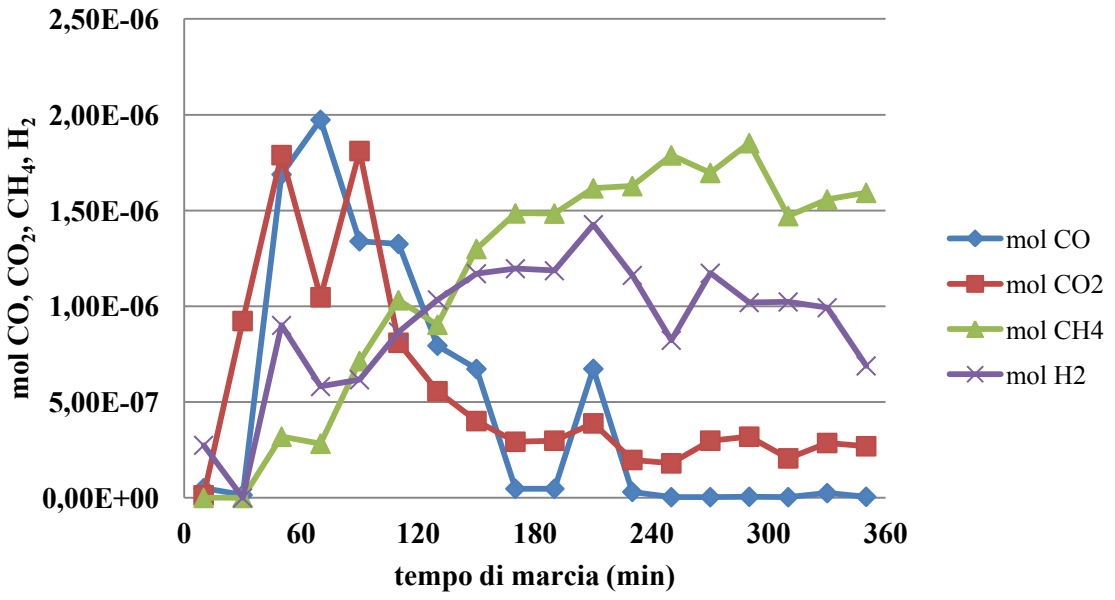


Figura 5.16 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=250°C, tempo di contatto 1s

Già a partire da 300°C, il catalizzatore mostra una maggiore capacità di attivare e convertire il metanolo rispetto a quanto visto a 250°C, così come è possibile evincere dai grafici riportati di seguito.

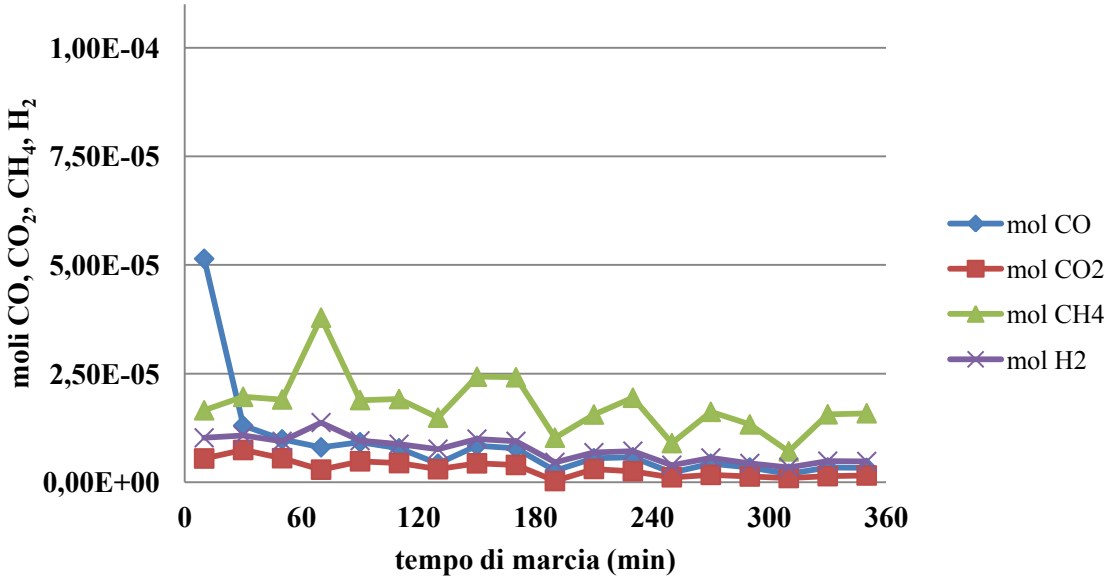


Figura 5.17 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=300°C, tempo di contatto 0.5s

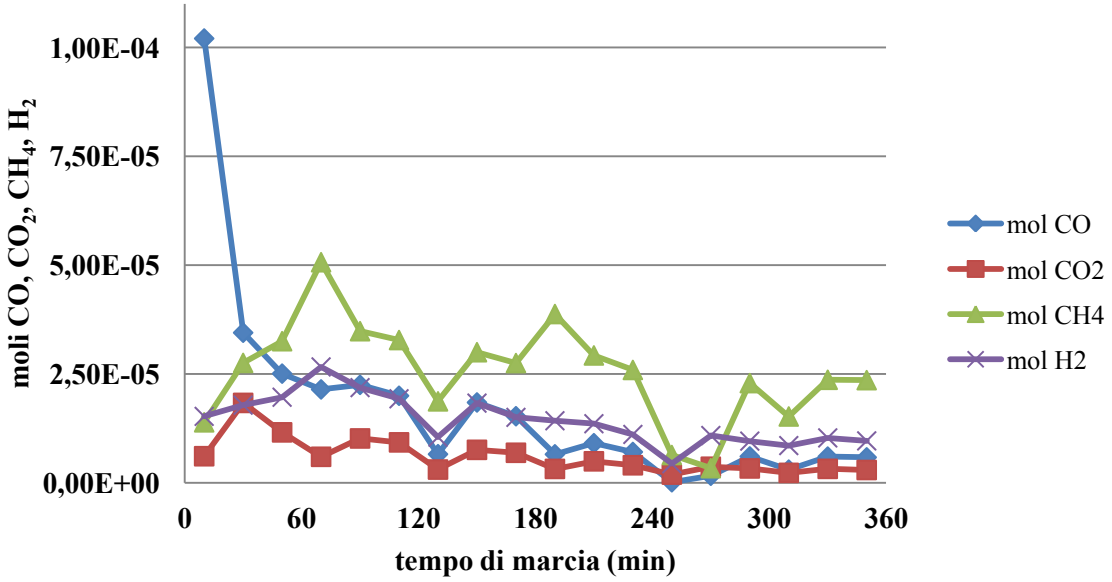


Figura 5.18 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=300°C, tempo di contatto 1s

Questo incremento di attività nella attivazione del metanolo ha come effetto l'aumento della quantità di furfurale convertita e una maggiore stabilità nelle prestazioni catalitiche per tutte le ore di reazione come mostrato in Figura 5.19 e Figura 5.20.

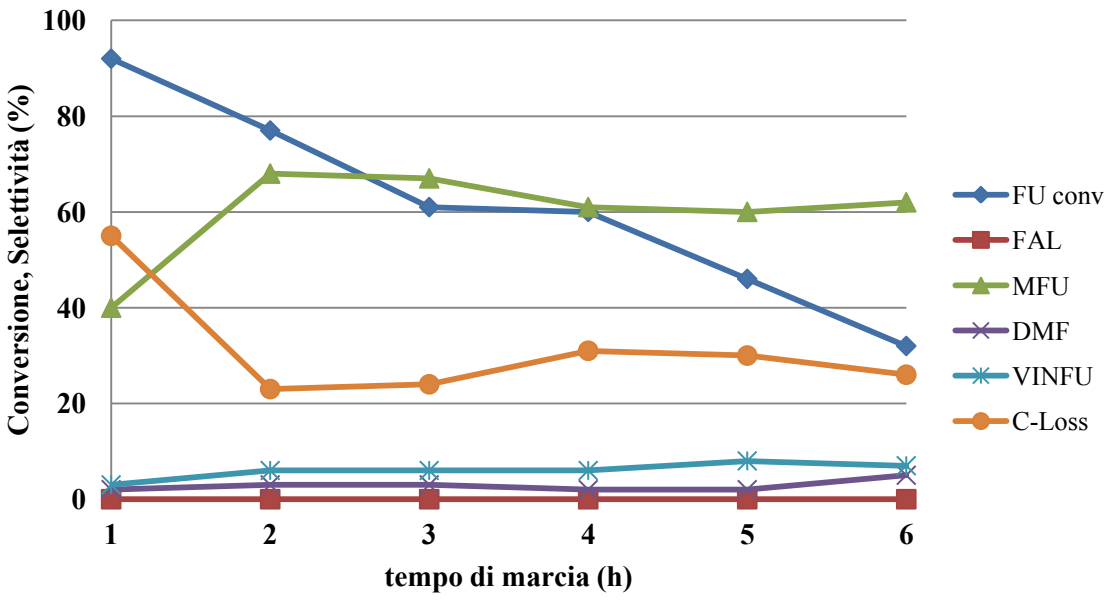


Figura 5.19 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=300°C, tempo di contatto 0.5s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

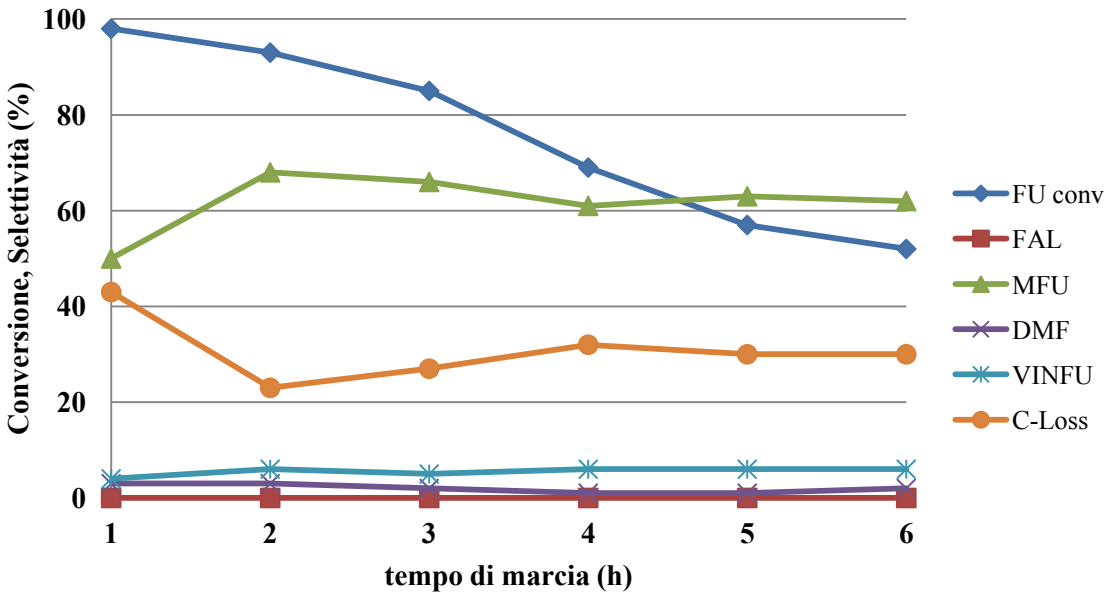


Figura 5.20 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=300°C, tempo di contatto 1s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Come già descritto in precedenza per l'andamento della conversione e delle selettività a 320°C, anche in questo caso non si verifica una diminuzione delle selettività in funzione della diminuzione di furfurale convertita.

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	92	0	40	2	3	55
2	77	0	68	3	6	23
3	61	0	67	3	6	24
4	60	0	61	2	6	31
5	46	0	60	2	8	30
6	32	0	62	5	7	26

Tabella 5.4 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=300°C, tempo di contatto 0.5s

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	98	0	50	3	4	43
2	93	0	68	3	6	23
3	85	0	66	2	5	27
4	69	0	61	1	6	32
5	57	0	63	1	6	30
6	52	0	62	2	6	30

Tabella 5.5 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=300°C, tempo di contatto 1s

Per quanto riguarda invece il confronto ai due diversi tempi di contatto, non si notano particolari differenze nelle selettività dei prodotti nel corso delle 6 ore di reazione, ma solo una minore tendenza alla disattivazione a tempi di contatto pari a 1s.

Discorso analogo può essere effettuato andando a valutare il comportamento del sistema catalitico a 350°C.

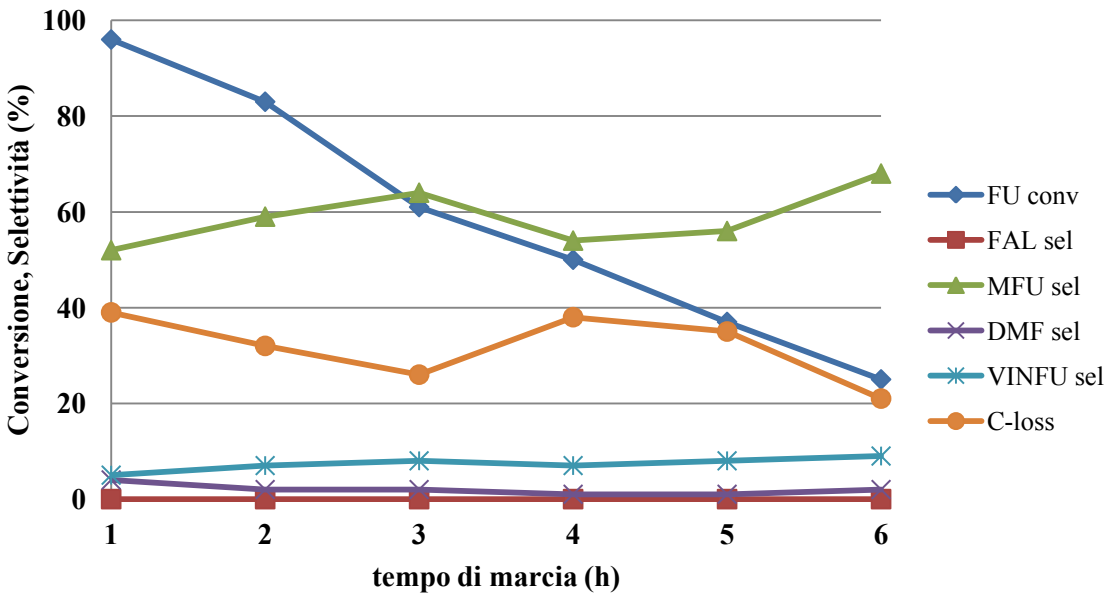


Figura 5.21 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, tempo di contatto 0.5s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

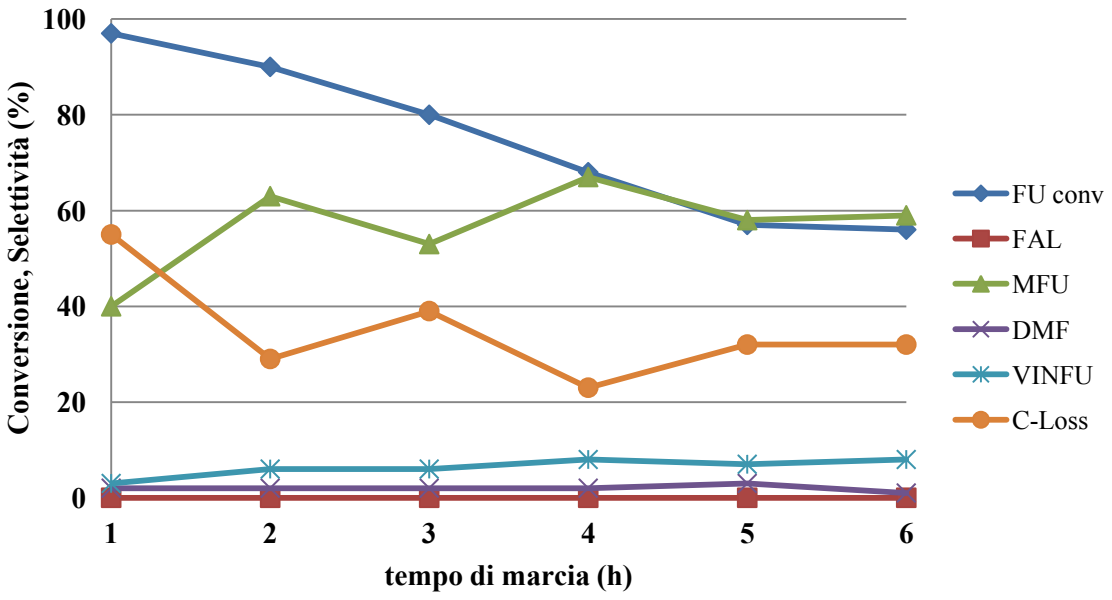


Figura 5.22 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, tempo di contatto 1s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	96	0	52	4	5	39
2	83	0	59	2	7	32
3	61	0	64	2	8	26
4	50	0	54	1	7	38
5	37	0	56	1	8	35
6	25	0	68	2	9	21

Tabella 5.6 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, tempo di contatto 0.5s

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	97	0	40	2	3	55
2	90	0	63	2	6	29
3	80	0	53	2	6	39
4	68	0	67	2	8	23
5	57	0	58	3	7	32
6	56	0	59	1	8	32

Tabella 5.7 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, tempo di contatto 1s

Anche in questo caso vale quanto visto in precedenza: il catalizzatore ha un comportamento pressoché stabile a partire dalla seconda ora di reazione per quanto concerne le selettività dei vari prodotti, mentre nel corso della prima ora, a fronte di una conversione quasi totale, si ha un'elevata perdita al carbonio, segno che il catalizzatore subisce la transizione di fase indipendentemente dalla temperatura di reazione, come mostrato nei diffrattogrammi riportati in Figura 5.23.

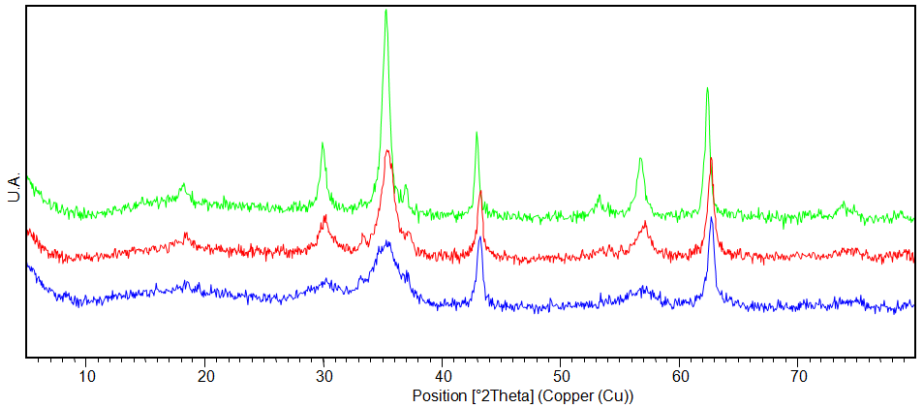


Figura 5.23 Confronto diffrattogrammi ottenuti sui catalizzatori scaricati in funzione della temperatura di reazione. (—250°C, — 300°C, — 350°C)

In particolare è possibile notare come all'aumentare della temperatura di reazione aumenti l'intensità dei riflessi, indice dell'aumento della cristallinità del sistema all'aumentare della temperatura cui viene sottoposto il catalizzatore durante la reazione.

In accordo con i dati visti in precedenza anche quelli relativi alla fase gas, in cui nei primi minuti si registra una produzione elevata di CO, mentre nelle analisi successive il prodotto maggioritario è il metano.

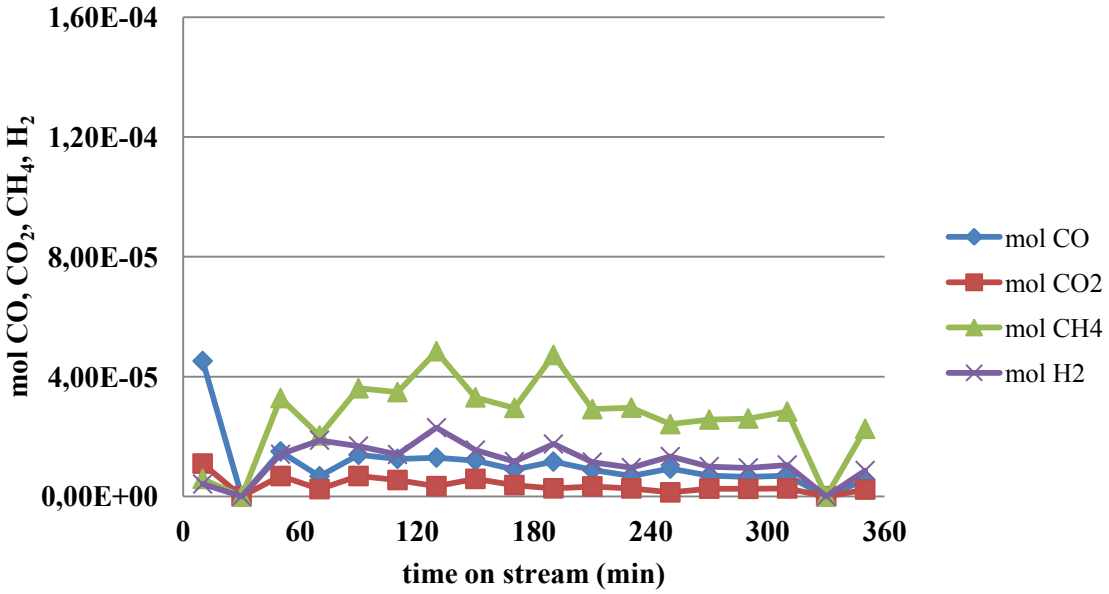


Figura 5.24 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, tempo di contatto 0.5s

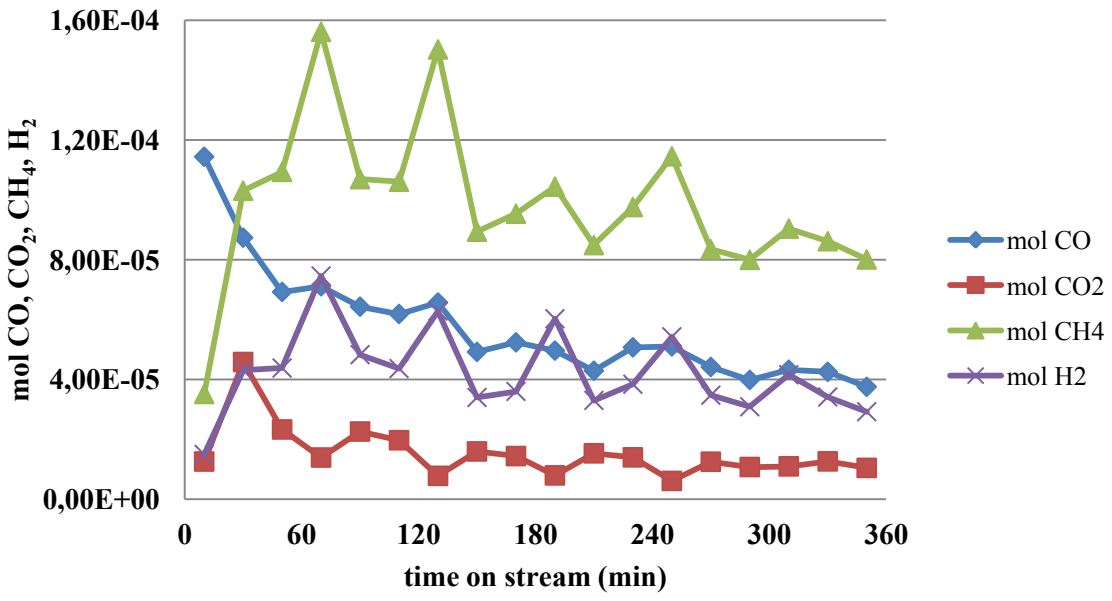


Figura 5.25 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=350°C, tempo di contatto 1s

Discorso a parte deve essere effettuato per il comportamento del catalizzatore a 400°C, sia per quanto riguarda la conversione della furfurale che per quella del metanolo. Com'è possibile evincere da Figura 5.26 e Figura 5.27, emerge che il sistema non raggiunge una condizione in cui si ha una stabilità nelle selettività come visto per i test catalitici eseguiti a 300 e a 350°C.

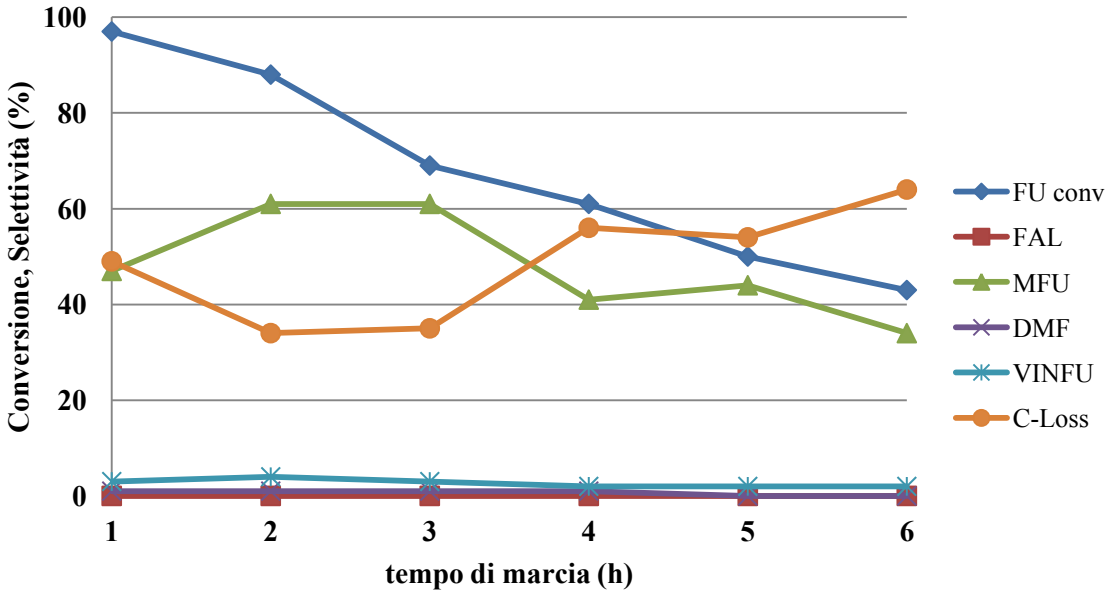


Figura 5.26 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 0.5s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

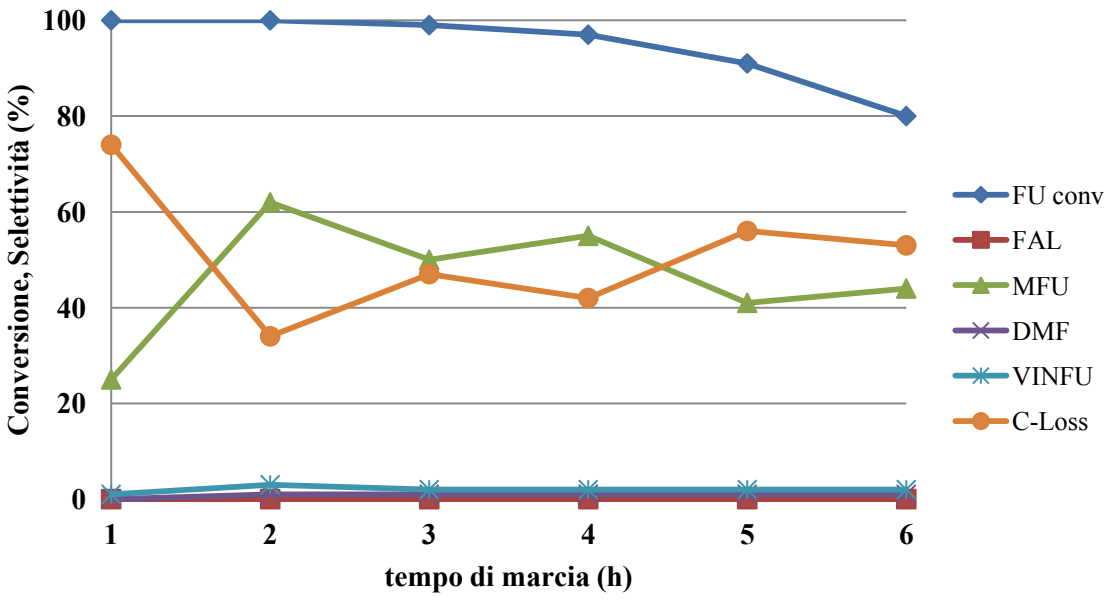


Figura 5.27 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 1s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Inoltre la perdita al carbonio risulta essere particolarmente elevata, segno che a questa temperatura la degradazione termica della furfurale inizia ad avere un effetto rilevante.

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	97	0	47	1	3	49
2	88	0	61	1	4	34
3	69	0	61	1	3	35
4	61	0	41	1	2	55
5	50	0	44	0	2	54
6	43	0	34	0	2	65

Tabella 5.8 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 0.5s

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	100	0	25	0	1	74
2	100	0	62	1	3	34
3	99	0	50	1	2	47
4	97	0	55	1	2	42
5	91	0	41	1	2	56
6	80	0	44	1	2	53

Tabella 5.9 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 1s

Per quanto riguarda invece la fase gas si nota che a questa temperatura di reazione vi sia un'elevata produzione di idrogeno, e a tempi di contatto pari ad 1s, questa molecola sia addirittura il maggioritario fra i prodotti gassosi.

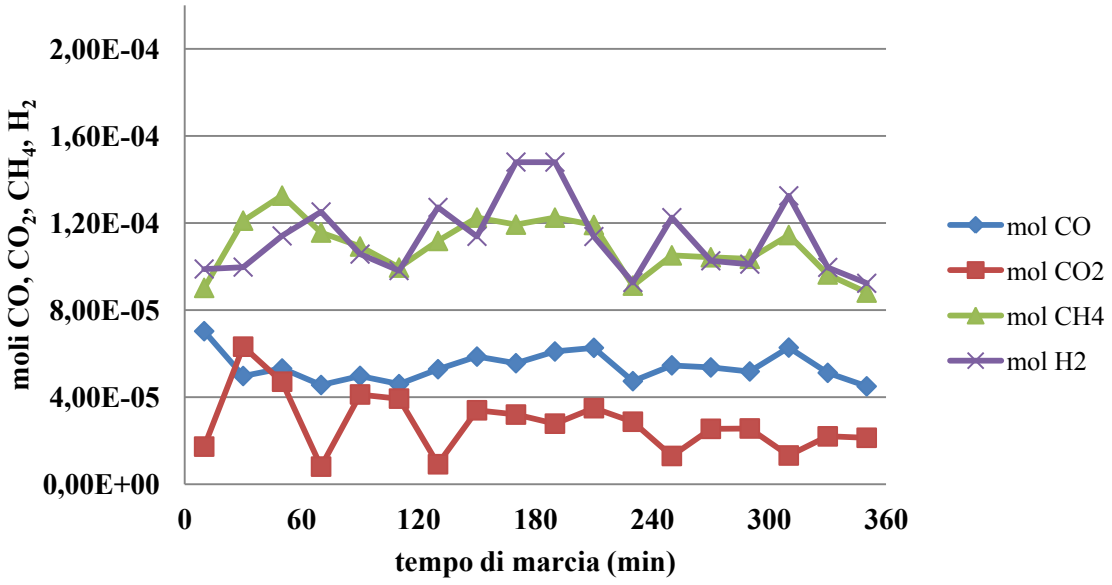


Figura 5.28 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 0.5s

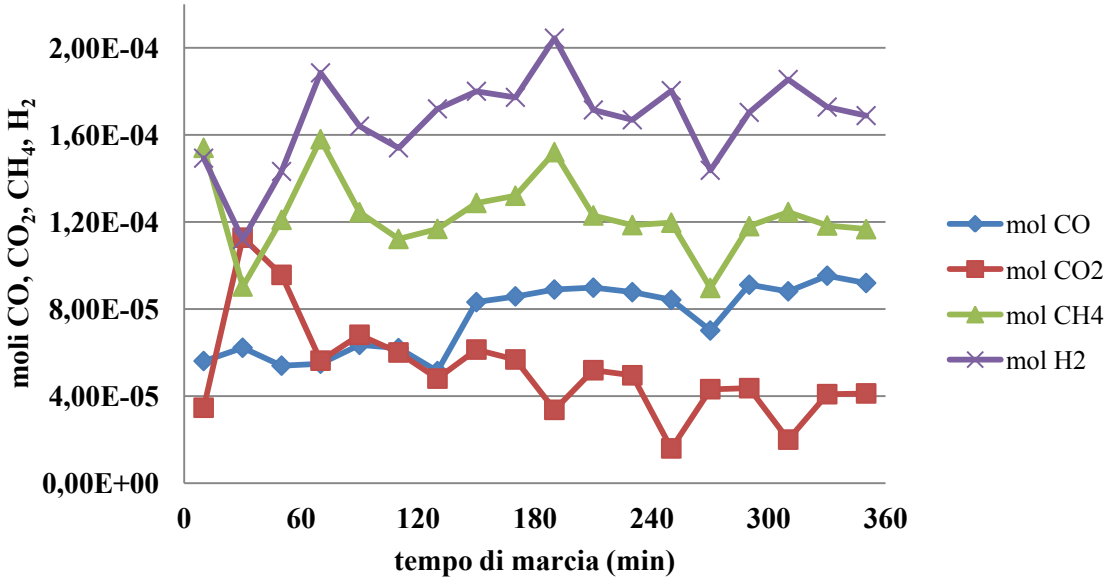


Figura 5.29 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=400°C, tempo di contatto 1s

Andando a integrare i dati relativi al comportamento del catalizzatore a 320°C e tempo di contatto pari a 1s (mostrati in Figura 5.4 e Tabella 5.1) è stato possibile ricostruire l'andamento delle conversioni e delle selettività in funzione della temperatura di reazione. In particolare il confronto è stato effettuato sulle seconde ore di reazione, cioè al termine dell'ora in cui si ha la stabilizzazione delle prestazioni catalitiche a seguito della modifica della struttura del catalizzatore.

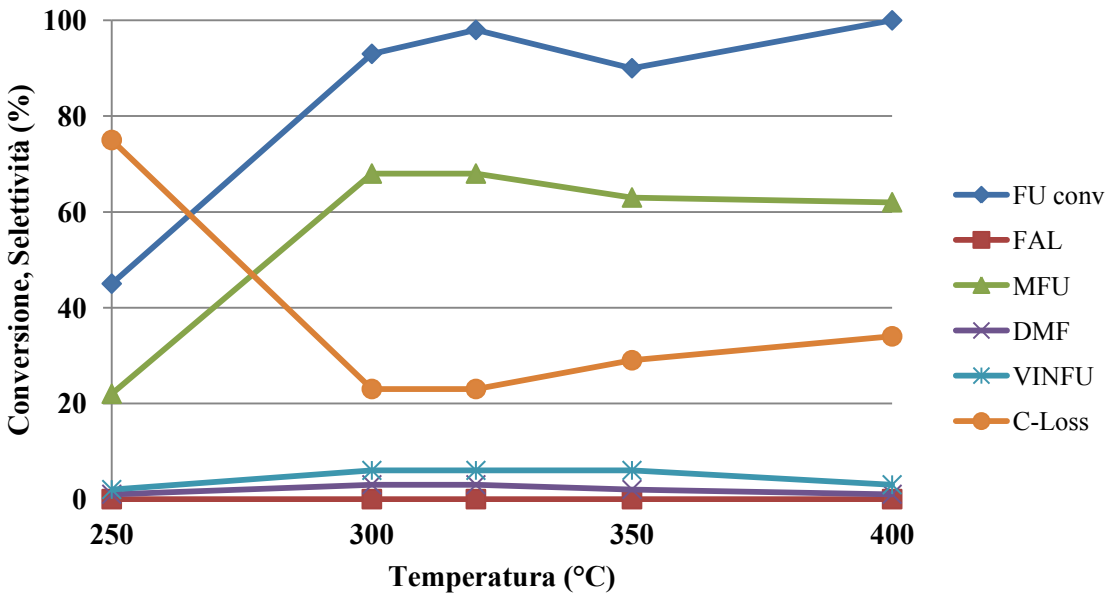


Figura 5.30 Andamento conversione e selettività nei prodotti ottenuti nel corso della seconda ora di reazione. Condizioni operative: tempo di contatto=1 s. (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Temperatura (°C)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
250	45	0	22	1	2	75
300	93	0	68	3	6	23
320	98	0	68	3	6	23
350	90	0	63	2	6	29
400	100	0	62	1	3	34

Tabella 5.10 Andamento della conversione e delle selettività nei prodotti ottenuti nel corso della seconda ora di reazione. Condizioni operative: tempo di contato=1s.

Questo tipo di analisi ha permesso di individuare quale sia l'intervallo di temperatura ottimale, ovvero fra i 300 e i 350°C. In tale intervallo infatti si ha un'elevata conversione e la minore perdita al bilancio. Al tempo stesso, come già visto in precedenza, l'andamento delle selettività nelle ore successive alla prima risulta essere pressoché costante solo nelle analisi condotte nel suddetto intervallo così come mostrato in figura[1] e tabella, in cui sono riportati gli andamenti delle selettività in MFU lungo le sei ore di marcia alle differenti temperature di reazione.

[1] Per semplicità in figura sono omessi gli andamenti delle selettività a 300 e 350°C.

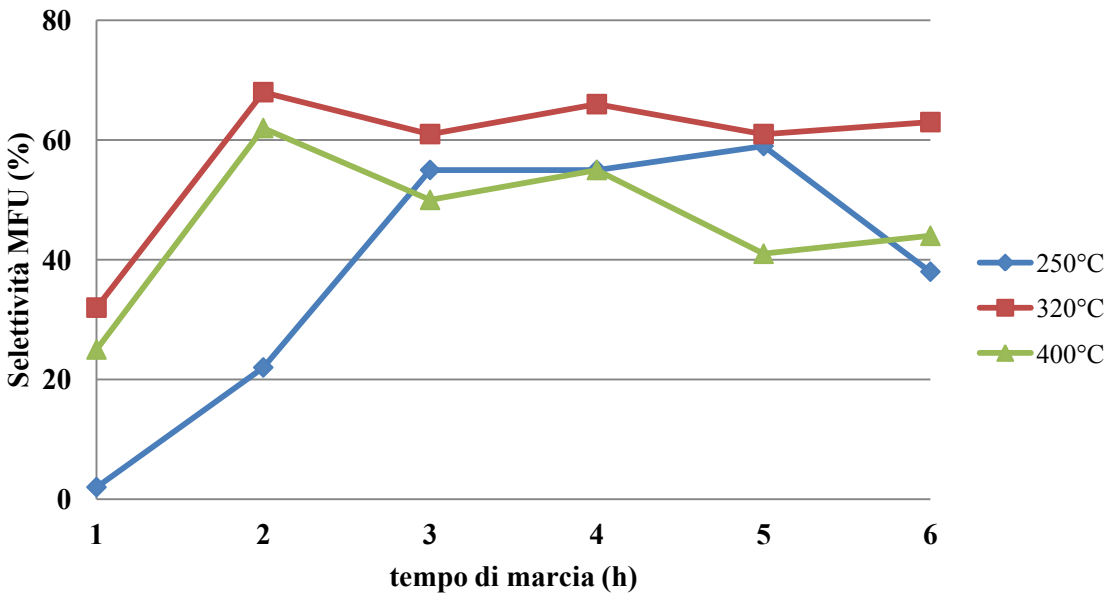
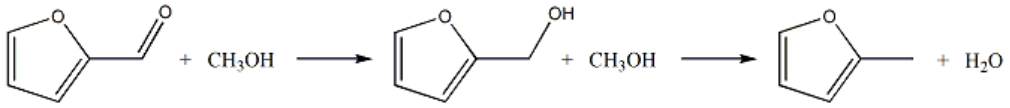


Figura 5.31 Andamento delle selettività in MFU in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: tempo di contatto=1 s. (— 250°C, — 320°C, — 400°C)

Tempo di marcia (h)	Selettività MFU(%)				
	250°C	300°C	320°C	350°C	400°C
1	2	50	32	40	25
2	22	68	68	63	62
3	55	66	61	53	50
4	55	61	66	67	55
5	59	63	61	58	41
6	38	62	63	59	44

Tabella 5.11 Andamento delle selettività in MFU in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: tempo di contatto=1 s

Inoltre, in tutte le prove effettuate non si riscontra la produzione di FAL, che da letteratura è l'intermedio nella produzione di MFU da FU secondo lo Schema 5.5.



Schema 5.5 Schema di reazione riduzione FU a MFU[10]

Studio della stabilità del sistema

Uno degli obiettivi principali del lavoro di tesi è stato quello di valutare la stabilità del sistema con particolare attenzione sulla durabilità delle performance catalitiche nel

tempo. Come già visto nel paragrafo precedente il comportamento del catalizzatore è caratterizzato da due fenomeni che ne riducono la finestra di tempo in cui lo stesso lavora nelle condizioni ottimali. In particolare il primo riguarda la prima ora di reazione, dove, come già accennato, si osserva il cambiamento di fase del catalizzatore e si ha un'elevata perdita al carbonio, mentre il secondo è relativo alla disattivazione del catalizzatore che porta ad un progressivo peggioramento della conversione col passare del tempo. Alla luce di ciò sono stati effettuati dei tentativi di rigenerazione del catalizzatore per combustione dei depositi carboniosi accumulatisi sulla superficie del catalizzatore che si è supposto siano la principale causa della disattivazione del catalizzatore. Le prove di rigenerazione sono state condotte alimentando aria a 450°C per 4 ore, temperatura inferiore a quella cui il catalizzatore viene sottoposto durante la calcinazione (650°C). Sul catalizzatore così rigenerato sono state effettuate sei ore di reazione, al termine delle quali è stata rieseguita una seconda rigenerazione e un'ulteriore prova catalitica di sei ore. I risultati dei test catalitici riportati in Figura 5.32 e Figura 5.33, mostrano un'attività catalitica diversa per il catalizzatore rigenerato rispetto al catalizzatore calcinato, soprattutto per quanto concerne la selettività in MFU.

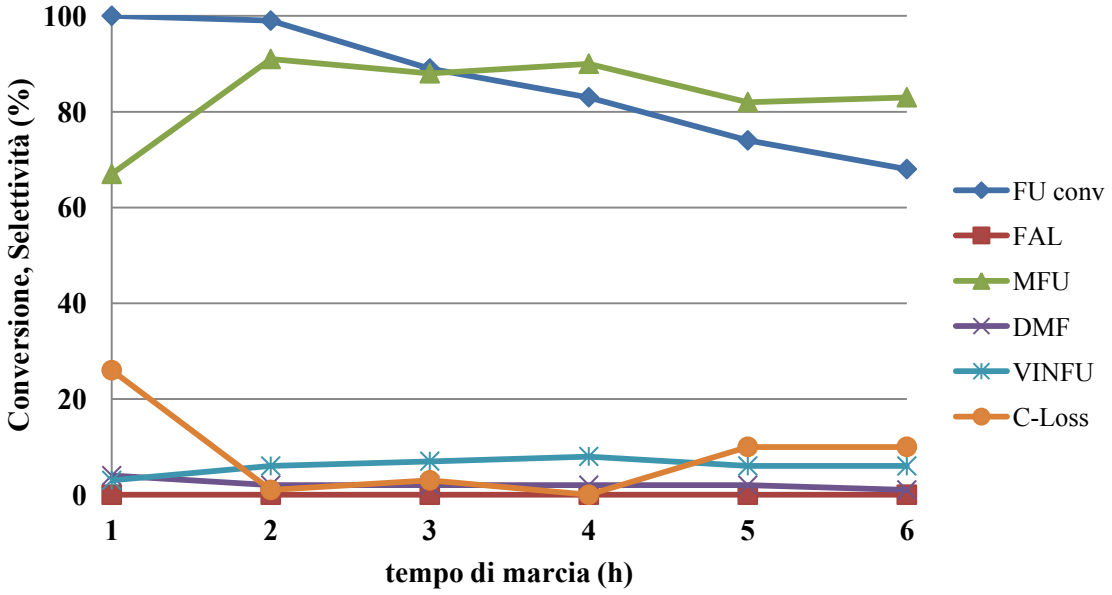


Figura 5.32 Andamento delle selettività e delle conversioni in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: primo riuso, T=320°C, t=1s. (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

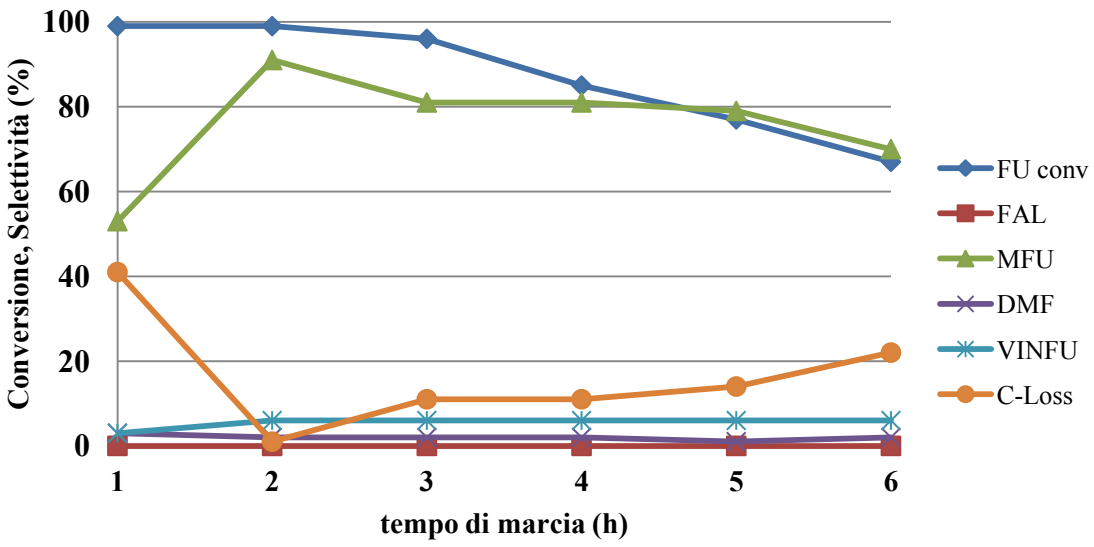


Figura 5.33 Andamento delle selettività e delle conversioni in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: secondo riuso, T=320°C, t=1s. (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

In entrambi i riusi il catalizzatore mostra una selettività più marcata in MFU (media delle ultime 5 ore di reazione: 87% per il primo riuso, 80% per il secondo) rispetto al catalizzatore fresco (64% di media), come è possibile evincere dai dati mostrati in Tabella 5.12 e Tabella 5.13 e Tabella 5.1 (a pagina 28).

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	100	0	67	4	3	26
2	99	0	91	2	6	1
3	89	0	88	2	7	3
4	83	0	90	2	8	0
5	74	0	82	2	6	10
6	68	0	83	1	6	10

Tabella 5.12 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s, primo riuso

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	99	0	53	3	3	41
2	99	0	91	2	6	1
3	96	0	81	2	6	11
4	85	0	81	2	6	11
5	77	0	79	1	6	14
6	67	0	70	2	6	22

Tabella 5.13 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s, secondo riuso

Confrontando comparativamente i prodotti ottenuti utilizzando il catalizzatore fresco e lo stesso dopo la rigenerazione emerge che in tutti e tre i casi il sistema è caratterizzato da un'elevata perdita al carbonio durante la prima ora di reazione. Un'analisi più dettagliata delle conversioni e delle selettività (riportata in Figura 5.34) mostra come la perdita al carbonio sia inferiore a partire dalla prima ora di reazione per i catalizzatori rigenerati rispetto a quanto visto per il calcinato, prova che la rigenerazione non è in grado di riportare il catalizzatore nelle condizioni originarie in cui si trova il catalizzatore fresco.

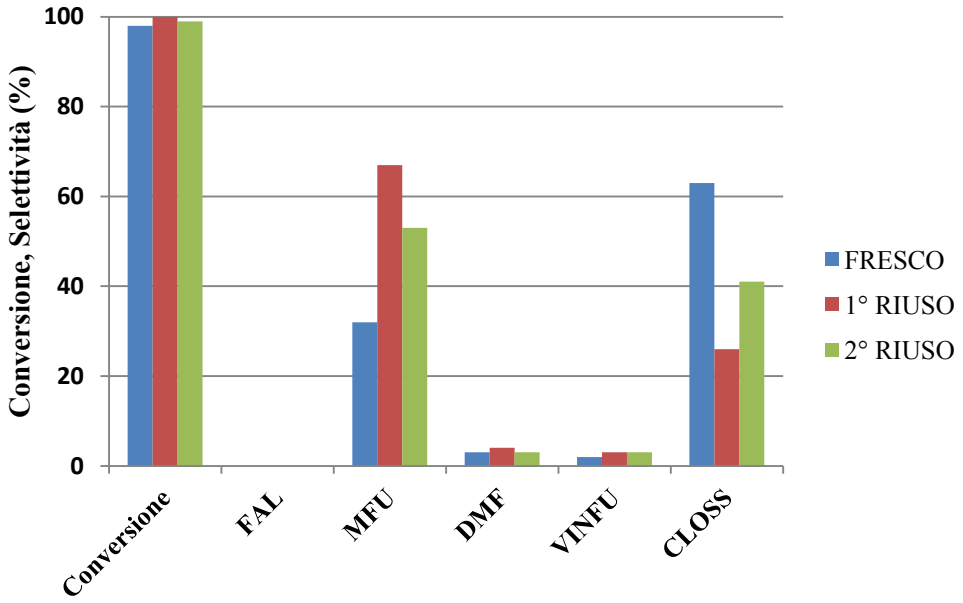


Figura 5.34 Confronto conversioni e selettività durante la prima ora di reazione. Condizioni operative: T=320°C, t=1s.

La perdita al carbonio risulta essere inferiore anche per le successive ore come ad esempio mostrato in Figura 5.35 nel quale è riportato il confronto fra le prestazioni catalitiche del catalizzatore fresco e dei riusi nel corso della seconda ora.

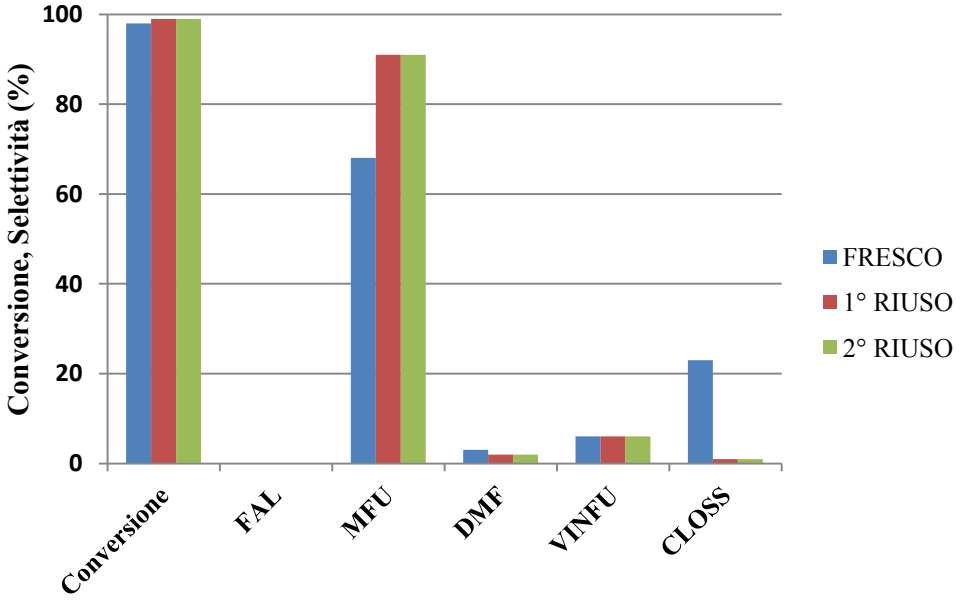


Figura 5.35 Confronto conversioni e selettività durante la seconda ora di reazione. Condizioni operative: T=320°C, t=1s.

Per quanto riguarda i prodotti in fase gas (riportati in Figura 5.36 e Figura 5.37), si nota un comportamento simile a quanto visto per il catalizzatore calcinato, anche se piccole differenze si notano per quanto riguarda il comportamento del catalizzatore nel corso della prima ora: infatti, la produzione di CO risulta essere particolarmente elevata nel corso dei primi minuti di reazione nel caso del catalizzatore calcinato e del secondo riuso. Questo differente comportamento fra i due riusi potrebbe essere imputato a una differente efficacia nel processo di rigenerazione. Infatti, anche per quanto riguarda il comportamento del catalizzatore nella conversione della furfurale, si può notare come il catalizzatore sottoposto al secondo trattamento di rigenerazione mostri caratteristiche intermedie fra il catalizzatore calcinato e lo stesso catalizzatore dopo un solo trattamento di rigenerazione, come già visto in Figura 5.34.

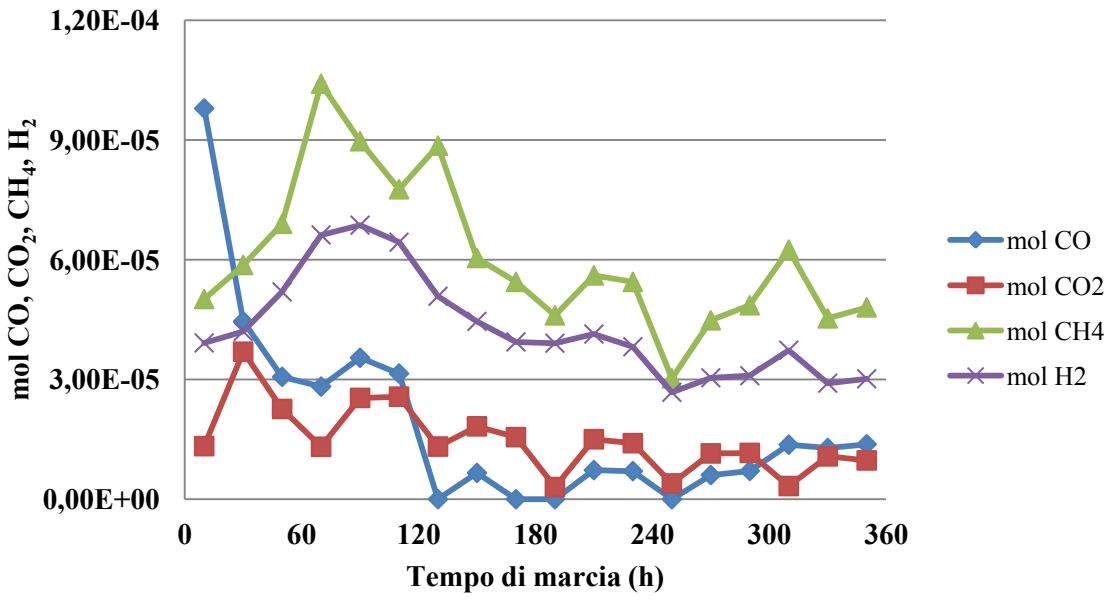


Figura 5.36 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s, primo riuso

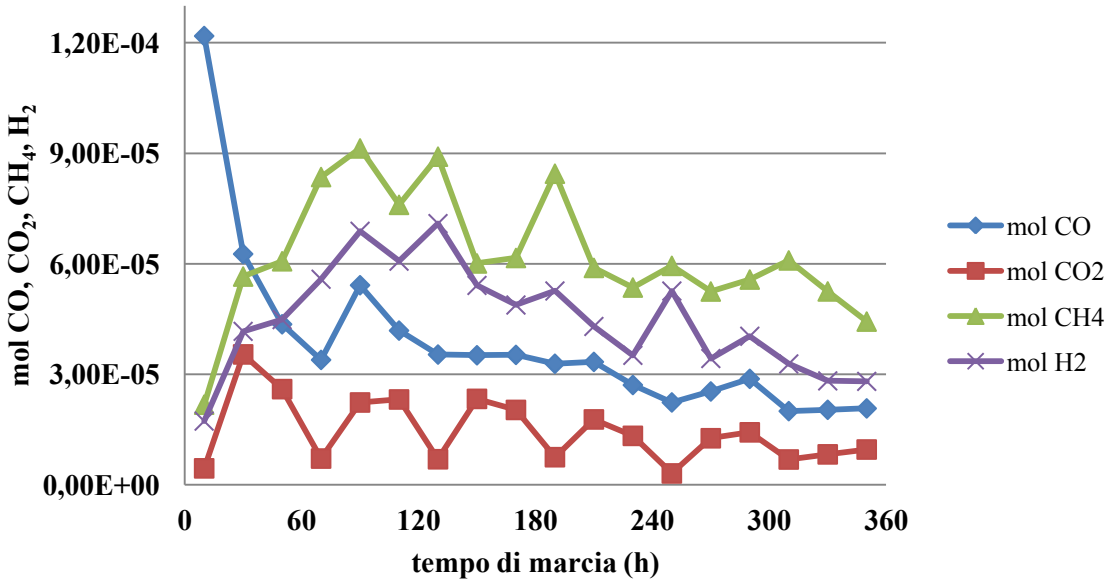


Figura 5.37 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s, secondo riuso

Per quanto riguarda l'effetto del trattamento di rigenerazione sulla struttura del catalizzatore è stata effettuata caratterizzazione XRD su un catalizzatore sottoposto al trattamento di rigenerazione.

Il diffrattogramma ottenuto dall'analisi XRD del catalizzatore rigenerato evidenzia la tendenza del catalizzatore a formare la fase triclinica caratteristica del $FeVO_4$, come

mostrato Figura 5.38Figura 5.38 Diffrattogramma FeVO4 rigenerato per 4 ore in aria a 450°C..

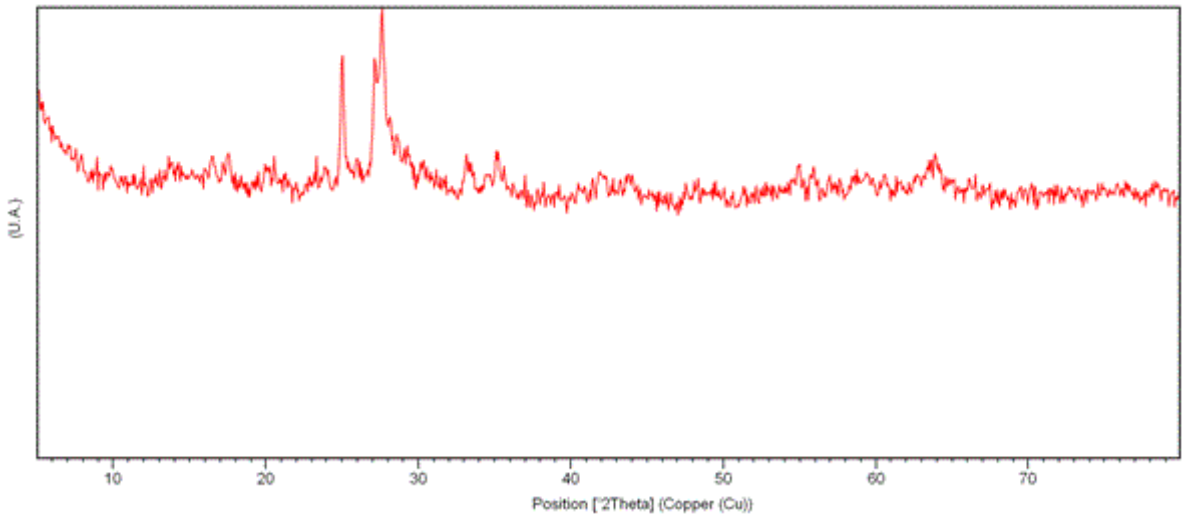


Figura 5.38 Diffrattogramma FeVO4 rigenerato per 4 ore in aria a 450°C.

Tuttavia sia l'intensità dei picchi che la loro risoluzione risulta essere nettamente inferiore a quanto visto in Figura 5.1 a pagina 25, ulteriore conferma che il processo di rigenerazione non è stato in grado di riportare il sistema nelle sue condizioni originarie.

Studio pretrattamento del catalizzatore

Alla luce delle considerazioni effettuate nei paragrafi precedenti, si è deciso di affrontare il problema che caratterizza la prima ora di reazione, durante la quale, come già detto, si ha un'elevata perdita al carbonio. Come già accennato, il sistema $FeVO_4$ è noto per la sua tendenza a ridursi in presenza di metanolo in fase gas, e questo fenomeno, avvenendo nell'arco della prima ora, sembrerebbe determinare l'elevata perdita al carbonio registrata proprio nel corso della prima ora di reazione. Per questo motivo sono stati condotti test catalitici eseguendo preventivamente la riduzione del catalizzatore, alimentando esclusivamente metanolo, al termine della quale sono state condotte le sei ore di reazione con le modalità descritte nei paragrafi precedenti. La temperatura alla quale sono state eseguite sia le riduzione dei catalizzatori che le prove catalitiche è 320°C, temperatura alla quale avviene la riduzione della superficie del catalizzatore e al tempo stesso si hanno le migliori prestazioni catalitiche, così come descritto nei paragrafi precedenti.
Il test catalitico riportato in Figura 5.39 mostra come la preriduzione del catalizzatore porta ad un effettivo miglioramento delle prestazioni catalitiche rispetto a quanto visto per il catalizzatore calcinato.

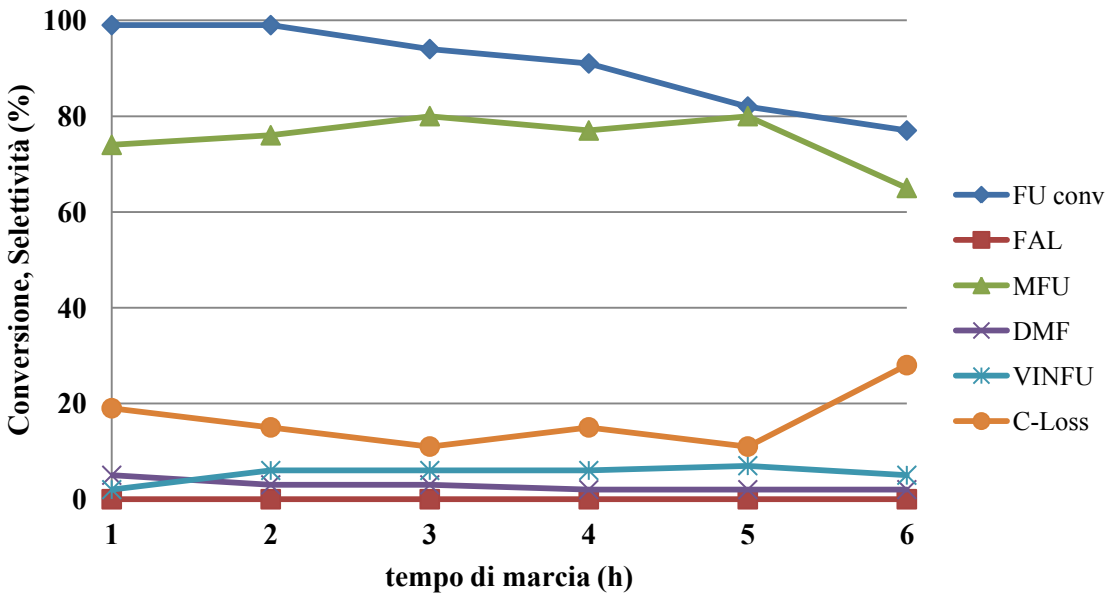


Figura 5.39 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: catalizzatore pretrattato, T=320°C, t=1s. (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

La principale differenza fra l'attività catalitica del catalizzatore fresco (mostrato in Figura 5.4 a pagina 27) e di quello pretrattato riguarda la conversione della FU, la quale, nel primo caso, già nel corso della quarta ora è inferiore a 80% per poi decrescere ulteriormente nel corso delle successive due ore fino al 55%, mentre nel secondo caso per tutte le ore si ha una conversione superiore al 80%, tranne nell'ultima ora di reazione in cui il sistema converte il 77% della furfurale alimentata. Un secondo aspetto molto importante riguarda la perdita al carbonio, la quale risulta essere nettamente inferiore per ciascuna ora di reazione per il catalizzatore pretrattato rispetto a quanto registrato nel corso delle prove effettuate col catalizzatore fresco.

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	99	0	74	5	2	19
2	99	0	76	3	6	15
3	94	0	80	3	6	11
4	91	0	77	2	6	15
5	82	0	80	2	7	11
6	77	0	65	2	5	28

Tabella 5.14 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s, catalizzatore pretrattato.

Per quanto concerne i due prodotti secondari (VINFU e DMF) non vi sono particolari differenze fra le selettività registrate nei due test come mostrato in Figura 5.40

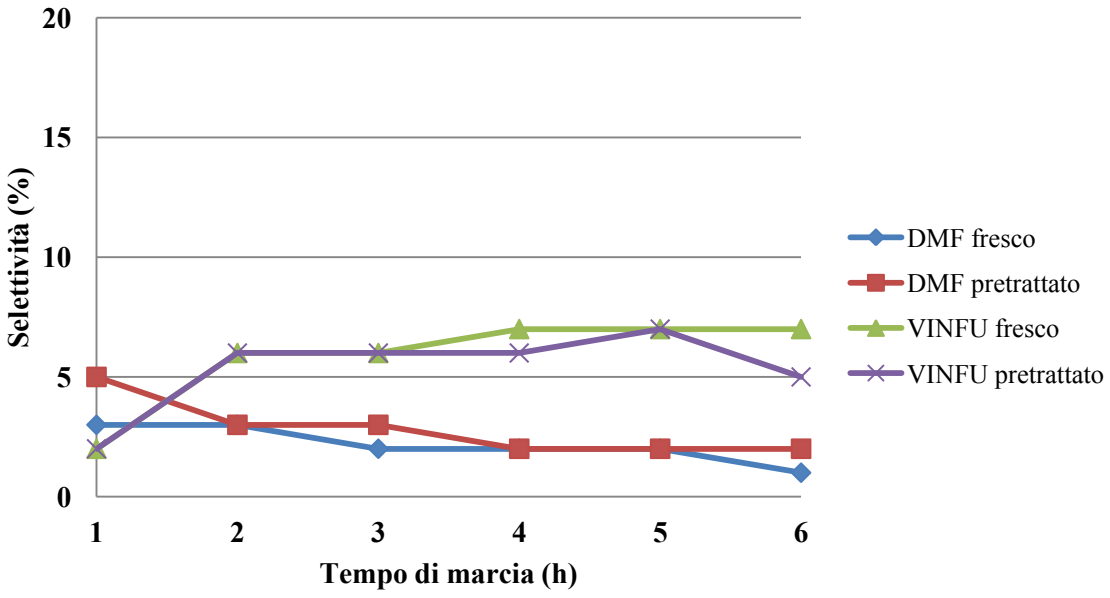


Figura 5.40 Selettività nei prodotti secondari in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative T=320°C, t=1s. (Selettività DMF: —— fresco, —— pretrattato; selettività VINFU: —— fresco, —— pretrattato)

Per quanto riguarda l'analisi dei prodotti in fase gas, questa è stata eseguita anche nel corso del pretrattamento (che come già detto viene effettuato alimentando esclusivamente metanolo nel corso della prima ora) al fine di evidenziare differenze sia nel processo di pretrattamento del catalizzatore che nel corso delle sei ore in cui viene eseguita la reazione.

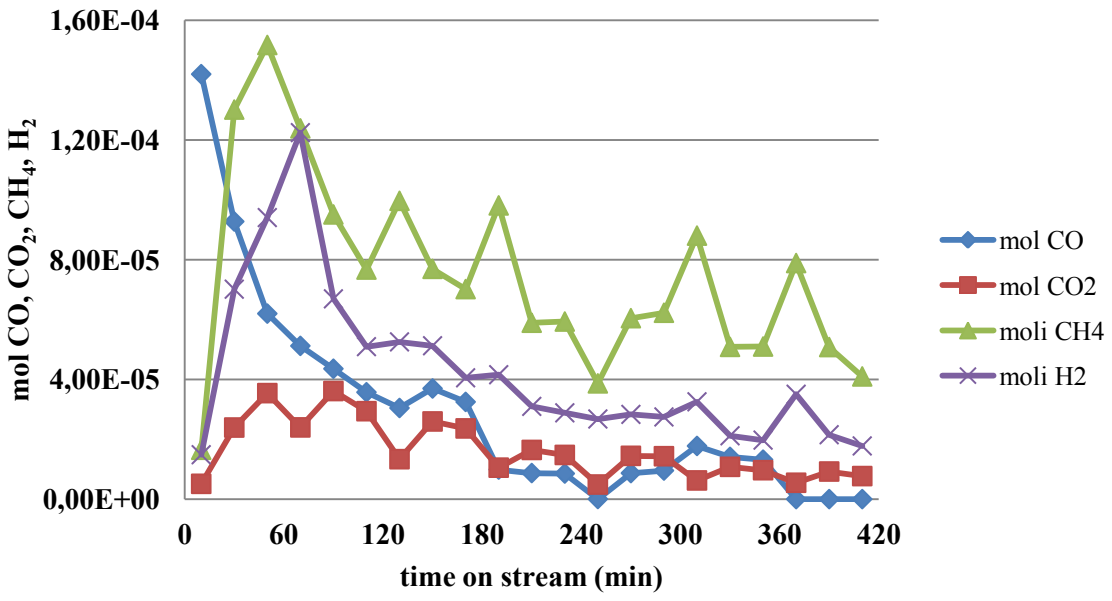


Figura 5.41 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s, catalizzatore pretrattato.

Ciò che emerge dal confronto fra quest'ultima analisi e quanto visto in precedenza per il catalizzatore non pretrattato, è che nel corso della prima ora la quantità di prodotti gassosi risulta essere nettamente superiore in assenza di furfurale nell'ambiente di reazione. Anche in questo caso è possibile affermare che la furfurale compete con l'interazione fra metanolo e catalizzatore, andando difatti a interferire con la riduzione del catalizzatore stesso, che, come già detto, sembra essere un fattore estremamente importante nella definizione delle proprietà catalitiche del sistema stesso.

Studio del meccanismo di reazione[2]

Come già accennato nei paragrafi precedenti, la mancanza di FAL fra i prodotti di reazione ha posto la questione del meccanismo di reazione con cui si ottiene il prodotto principale (MFU) e i due prodotti secondari (VINFU e DMF).

In prima istanza sono stati condotti dei test catalitici a tempi di contatto pari a 0,1 e 0,5s (mostrati rispettivamente in Figura 5.42 e Figura 5.44) al fine di poter effettuare un confronto fra le selettività e le conversioni in funzione del tempo di contatto. Infatti, lo scopo di questi test è quello di verificare se l'abbassamento del tempo di contatto possa dare luogo alla formazione di eventuali intermedi di reazione e per evidenziare quali siano le reazioni consecutive e in parallelo che hanno luogo con tale sistema.

[2] I test catalitici riportati in questo paragrafo sono stati eseguiti utilizzando catalizzatori pretrattati.

A tempi di contatto pari a 0,1s il sistema mostra una scarsa tendenza a convertire la furfurale fin dalla prima ora di reazione, e la selettività nei prodotti decresce progressivamente nel corso delle sei ore di reazione così come mostrato in Figura 5.42.

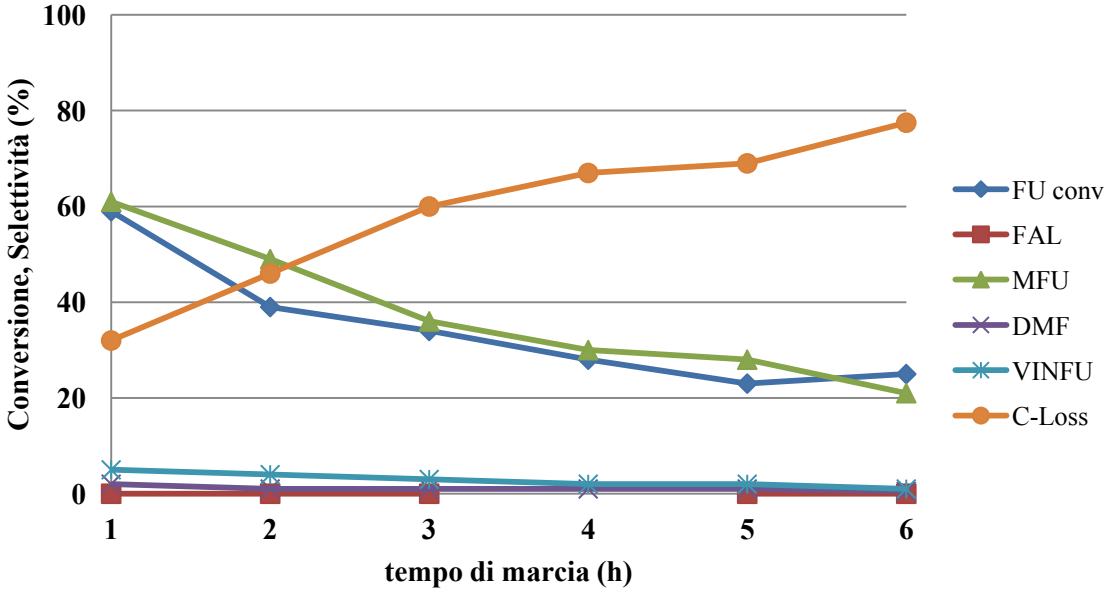


Figura 5.42 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: catalizzatore pretrattato, T=320°C, t=0.1s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

La diminuzione nelle selettività ha pressoché il medesimo effetto su tutti e tre i prodotti di reazione così come evidenziato in Tabella 5.15.

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FAL	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	59	0	61	2	5	32
2	39	0	49	1	4	46
3	34	0	36	1	3	60
4	28	0	30	1	2	67
5	23	0	28	1	2	69
6	25	0	21	0	1	78

Tabella 5.15 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 0.1s, catalizzatore pretrattato.

Per quanto riguarda i prodotti in fase gas anche in questo caso il prodotto principale è il metano anche se le quantità di prodotti gassosi è nettamente inferiore a quanto visto a tempi di contatto dieci volte superiori.

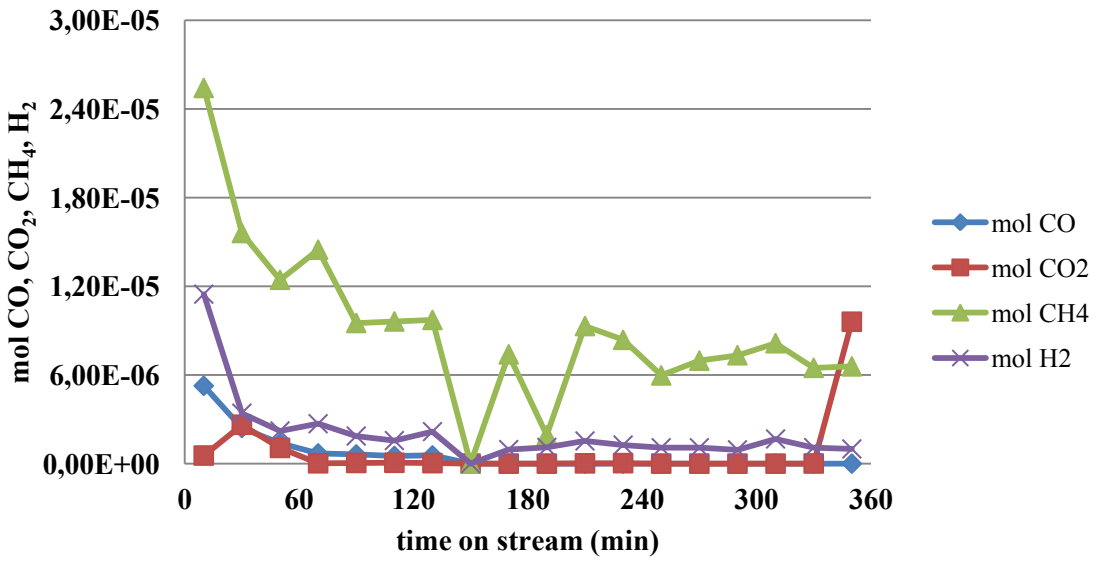


Figura 5.43 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 0.1s, catalizzatore pretrattato.

A tempo di contatto pari a 0,5s il sistema mostra caratteristiche catalitiche simili a quelle viste a tempi di contatto doppi: le selettività nei vari prodotti risultano essere pressoché costanti anche se, in minima parte, risentono della progressiva perdita di capacità del catalizzatore di convertire la furfurale alimentata.

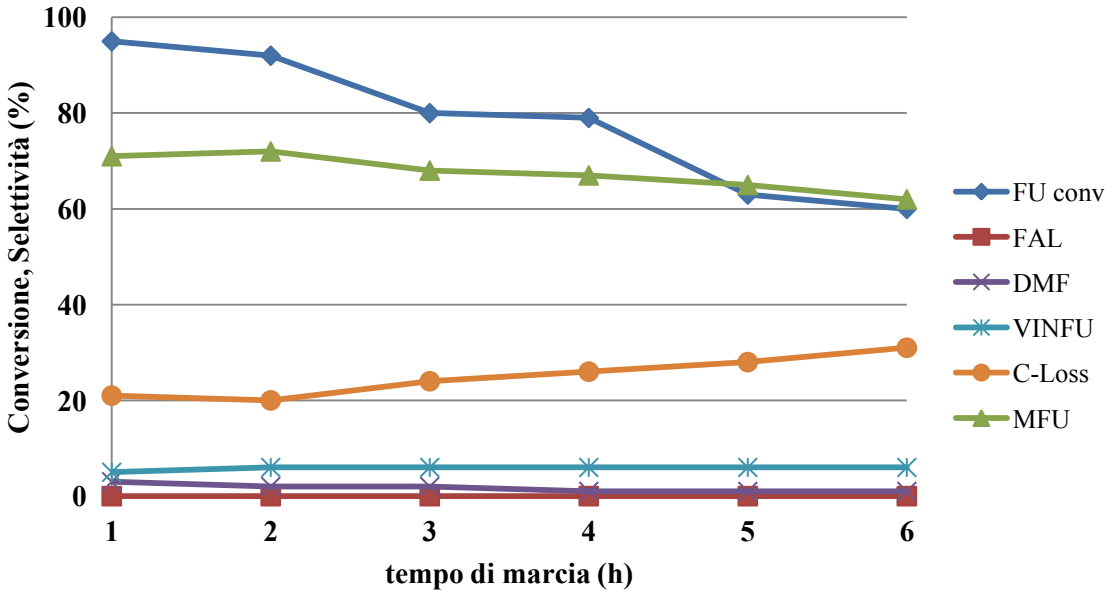


Figura 5.44 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: catalizzatore pretrattato, T=320°C, t=0.5s (— Conversione FU, — Selettività MF, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Un altro aspetto molto importante che emerge dal confronto fra le conversioni a 0,5 e a 1s riguarda il differente andamento della conversione stessa che si registra nell'arco delle sei ore. Infatti, nonostante la conversione sia quasi totale nel corso della prima ora in entrambi i casi (95% a tempi di contatto di 0,5s e 99% a tempo di contatto di 1s.), la diminuzione della conversione nell'arco delle sei ore di reazione è nettamente più marcata a tempi di contatto di 0,5s piuttosto che di 1s (dal 95 al 60% nel primo caso, dal 99 al 77% nel secondo).

Tempo di marcia (h)	**Conversione (%)**	**Selettività (%)**				
		FAL	**MFU**	**DMF**	**VINFU**	**CLOSS**
1	95	0	71	3	5	21
2	92	0	72	2	6	20
3	80	0	68	2	6	24
4	79	0	67	1	6	26
5	63	0	65	1	6	28
6	60	0	62	1	6	31

Tabella 5.16 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 0.5s, catalizzatore pretrattato.

Anche la fase gas mostra caratteristiche simili a quelle viste a tempi di contatto doppi, anche se la quantità dei vari prodotti è circa la metà rispetto a quelli ottenuti nel corso delle sei ore di reazione a tempo di contatto di 1s.

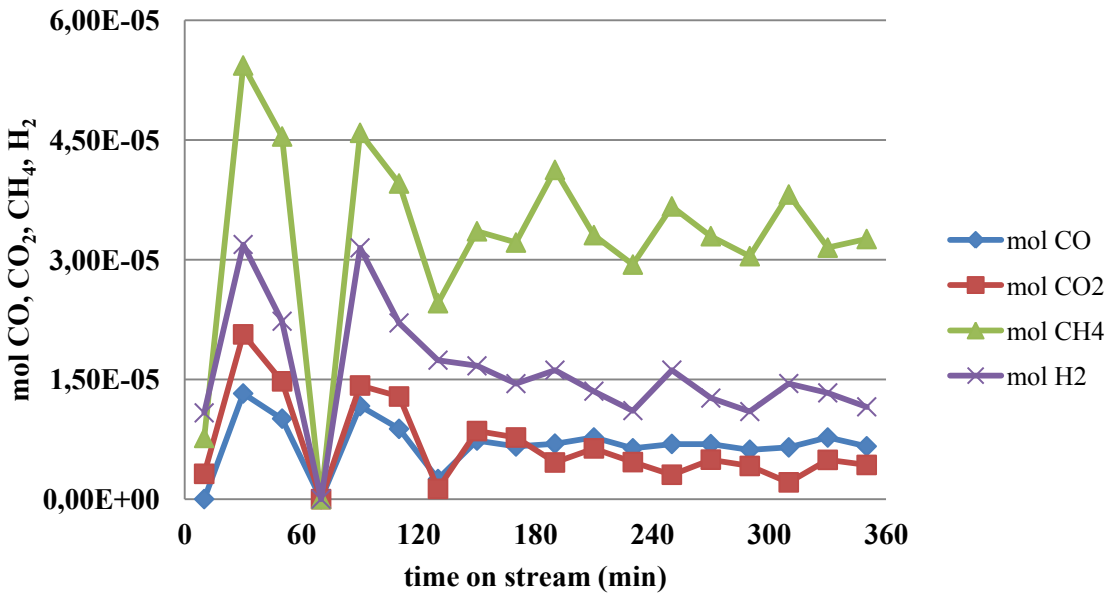


Figura 5.45 Andamento delle moli di CO(——), CO_2 (——), CH_4 (——) e H_2 (——) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 0.5s, catalizzatore pretrattato.

Alla luce di quanto visto fin ora è possibile effettuare il confronto delle conversioni e delle selettività in funzione del tempo di contatto, così come riportato in Figura 5.46, in cui sono confrontati i dati ottenuti nel corso delle prime ore di reazione per ciascun tempo di contatto.

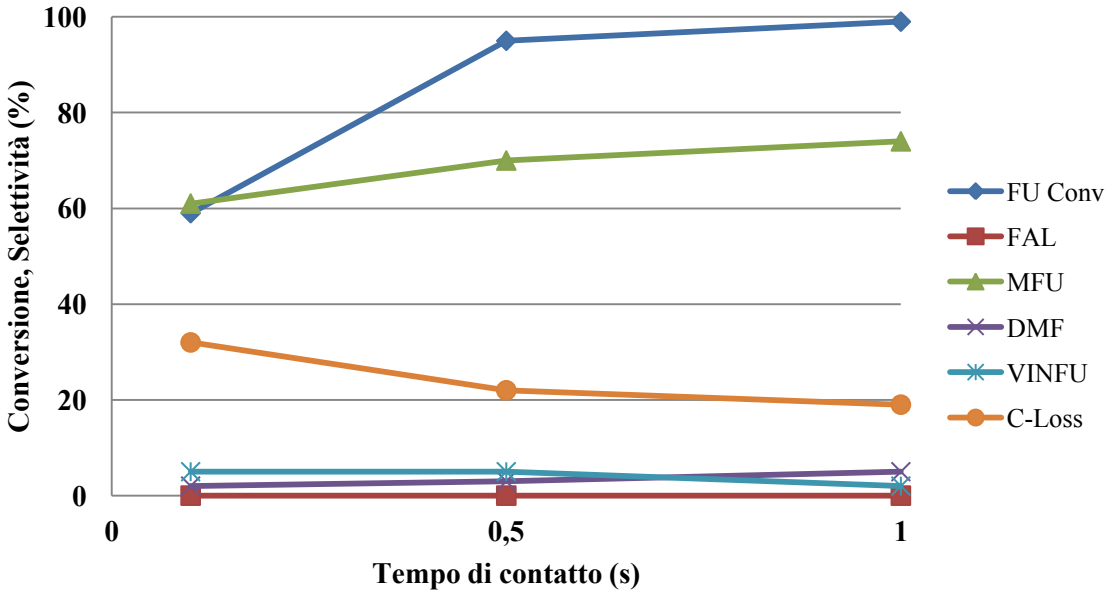


Figura 5.46 Andamento di conversione e selettività dei vari prodotti ottenuti durante la prima ora di reazione in funzione del tempo di contatto. Condizioni operative: catalizzatore pretrattato, T=320°C. (—— Conversione FU, —— Selettività MF, —— Selettività VINFU, —— Selettività DMF, —— Selettività FAL, —— C-Loss)

Dal confronto effettuato non sembra emergere chiaramente quale sia lo schema di reazione per ciascuno dei prodotti ottenuti.

Per poter quindi comprendere i percorsi di reazione che portano all'ottenimento di ciascun prodotto si è deciso di condurre dei test catalitici alimentando FAL e MFU (i cui risultati sono riportati rispettivamente in Figura 5.47 e Figura 5.48) nelle condizioni operative ottimali, ovvero utilizzando catalizzatori pretrattati con metanolo a 320°C e a tempo di contatto pari a 1s.

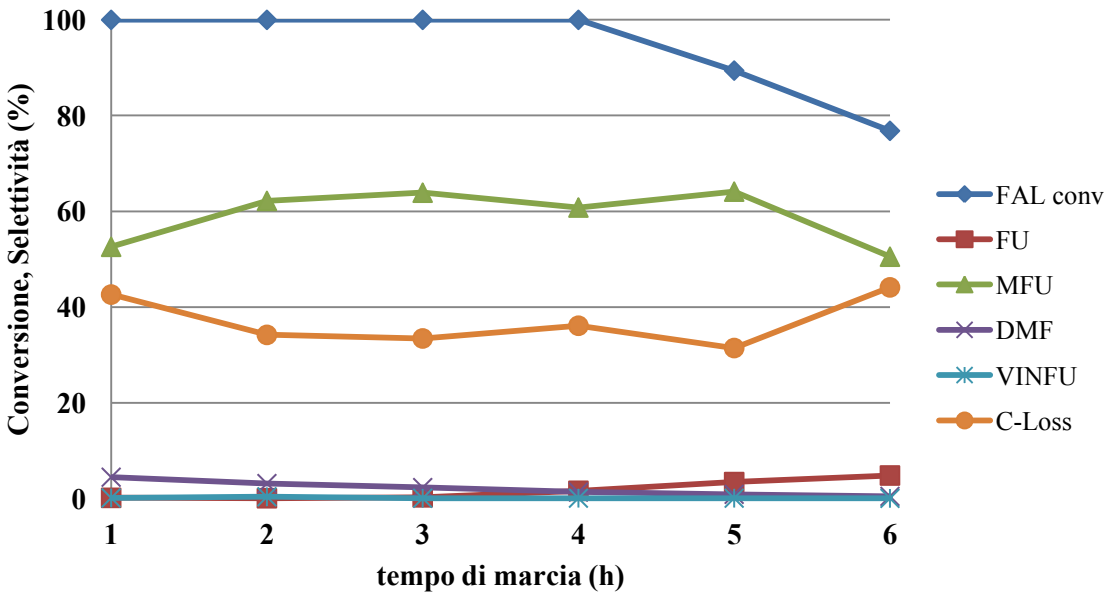


Figura 5.47 Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: T=320°C, t=1s, alimentazione FAL e MeOH (1:10), catalizzatore pretrattato. (—— Conversione FAL, —— Selettività MFU, —— Selettività VINFU, —— Selettività DMF, —— Selettività FU, —— C-Loss)

Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FU	MFU	DMF	VINFU	CLOSS
1	100	0	53	4	0	43
2	100	0	62	3	0	35
3	100	0	64	2	0	34
4	100	2	61	1	0	36
5	89	3	64	1	0	32
6	77	5	51	0	0	44

Tabella 5.17 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, t=1s, alimentazione FAL e MeOH (1:10), catalizzatore pretrattato.

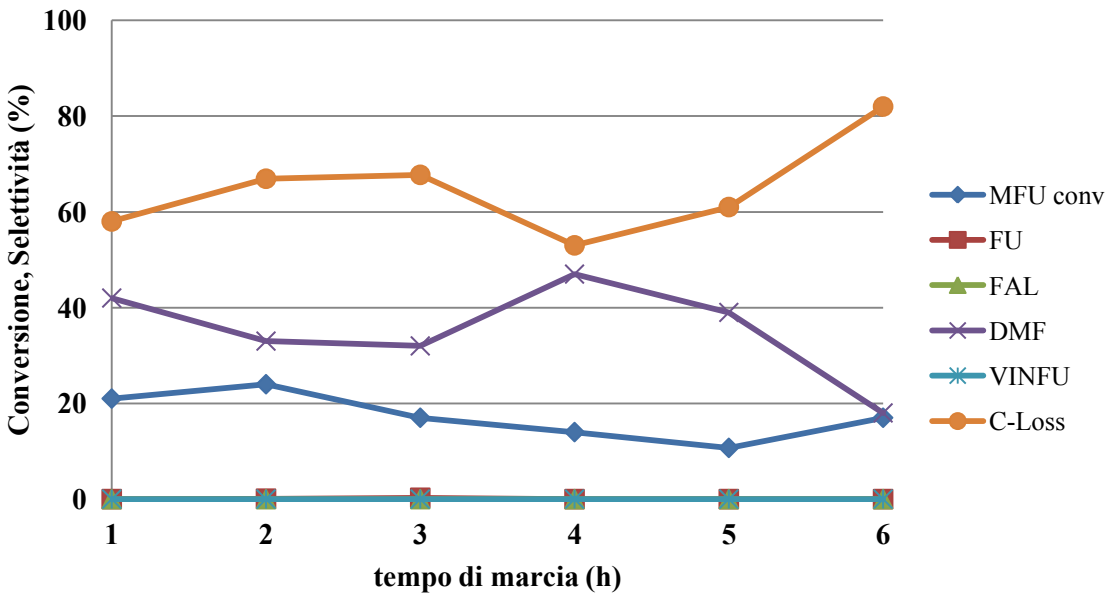


Figura 5.48 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: 320°C, t=1s, alimentazione MFU e MeOH (1:10), catalizzatore pretrattato. (—— Conversione MFU, —— Selettività FU, —— Selettività VINFU, —— Selettività DMF, —— Selettività FAL, —— C-Loss).

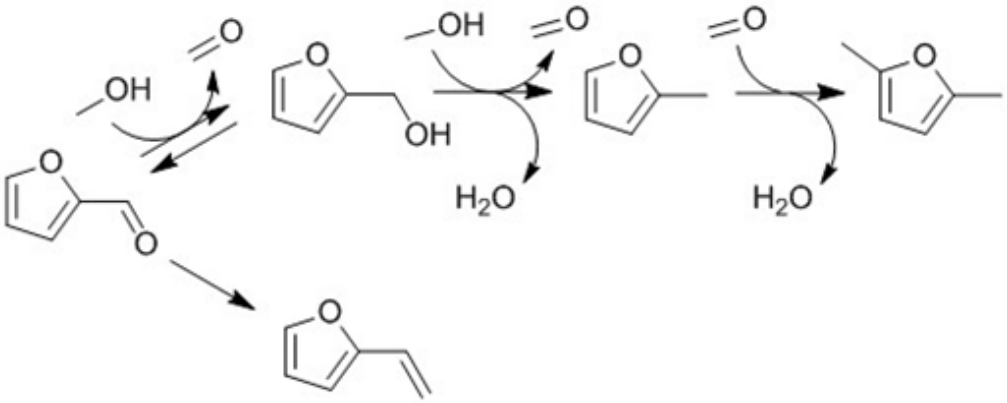
Tempo di marcia (h)	Conversione (%)	Selettività (%)				
		FU	FAL	DMF	VINFU	CLOSS
1	21	0	0	42	0	58
2	24	0	0	33	0	67
3	17	0	0	32	0	68
4	14	0	0	47	0	53
5	11	0	0	39	0	61
6	17	0	0	18	0	82

Tabella 5.18 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, t=1s, alimentazione MFU e MeOH (1:10), catalizzatore pretrattato.

Com'è possibile notare dai dati riportati in Tabella 5.17 e Tabella 5.18, aver cambiato alimentazione ha permesso di evidenziare quali siano gli intermedi di reazione che portano a ciascuno dei prodotti. Infatti, è possibile vedere come il VINFU sia completamente assente fra i prodotti di reazione sia alimentando FAL che MFU, indice del fatto che il VINFU sia prodotto direttamente dalla FU. Tutti gli altri prodotti invece sembrano derivare direttamente dal processo di H-transfer che è responsabile della trasformazione della FU in FAL la quale, nelle condizioni operative, viene immediatamente convertita in MFU. A sua volta il MFU può essere metilato in posizione 5 per dare DMF. Considerando che l'unica molecola che subisce la metilazione è proprio

il MFU (unica molecola che presenta un gruppo elettrondonatore fra quelle che derivano dalla reazione di H-transfer) e che questa avvenga in posizione 5, è ragionevole ipotizzare che la reazione avvenga secondo il meccanismo della sostituzione elettrofila aromatica.

Uno schema di reazione che sintetizzi quanto visto finora è riportato in Schema 5.6.



Schema 5.6 Schema di reazione riassuntivo.

Capitolo 6. Conclusioni

Il lavoro di tesi è stato incentrato sullo studio delle proprietà catalitiche del sistema $FeVO_4$ nella reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) a metil furano (MFU) utilizzando metanolo come fonte di idrogeno, tramite meccanismo di H-transfer. In prima istanza è stata effettuata la sintesi del catalizzatore per coprecipitazione dei precursori di vanadio e ferro. Il solido ottenuto è stato filtrato, essiccato e calcinato. Al termine di queste operazioni sono state condotte le caratterizzazioni che hanno confermato la bontà della procedura di sintesi.

Al termine di queste indagini è stato effettuato lo studio delle proprietà catalitiche del sistema. Inizialmente è stato valutato l'effetto del tempo di reazione sia sull'andamento della conversione e delle selettività nei prodotti liquidi (Figura 6.1) che sulle moli delle specie gassose prodotte durante la reazione (Figura 6.2).

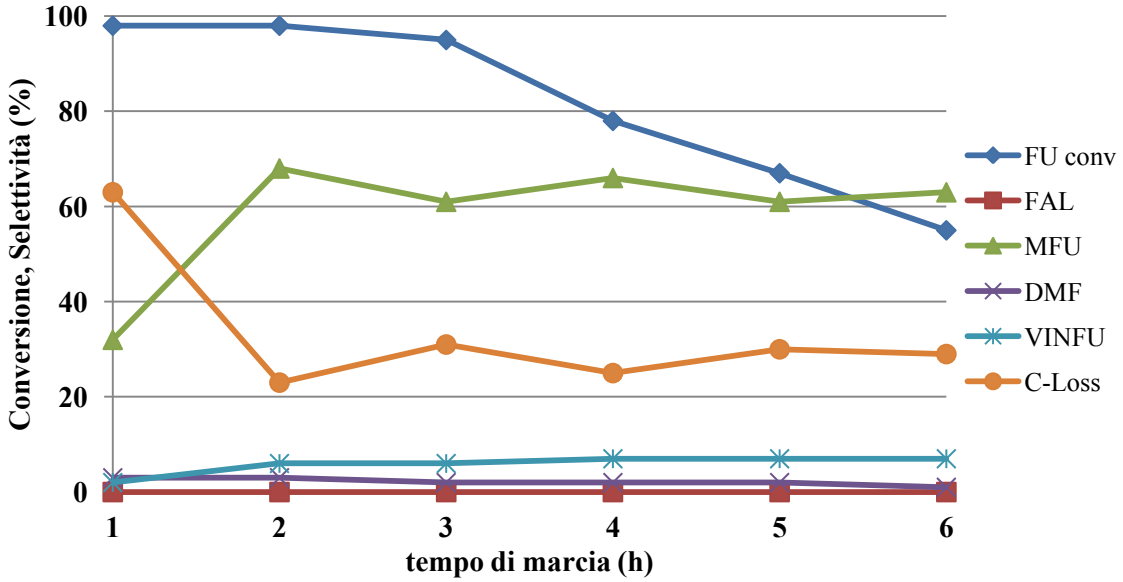


Figura 6.1 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s (— Conversione FU, — Selettività MFU, — Selettività VINFU, — Selettività DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

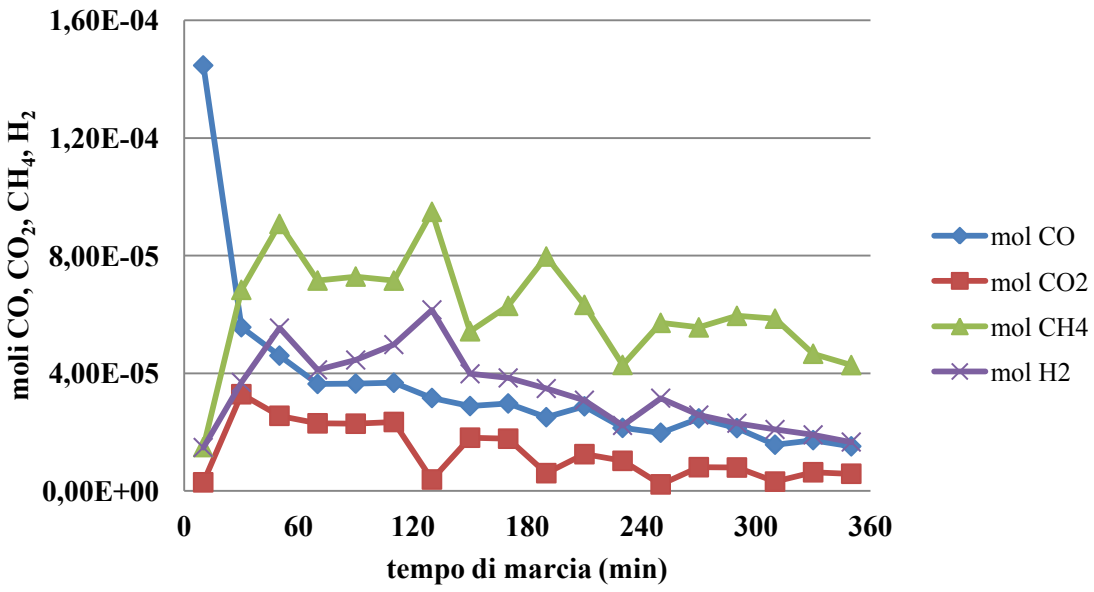


Figura 6.2 Andamento delle moli di CO(—), CO_2 (—), CH_4 (—) e H_2 (—) prodotte in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: T=320°C, tempo di contatto 1s

In entrambi i casi si nota che il catalizzatore tende a disattivarsi nel corso delle 6 ore di reazione, diminuendo man mano la quantità di moli di specie gassose prodotte e la quantità di furfurale convertita. Questo comportamento è da imputare alla formazione di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore, evidenziata sia dall'analisi Raman che dall'analisi termogravimetrica.

Un altro aspetto osservato nel corso di questa analisi è che nella prima ora di reazione il catalizzatore presenta un comportamento differente da quello che mostra nelle ore successive. Infatti se da un lato la conversione della FU rimane pressoché totale nel corso delle prime tre ore, ciò che si può notare dall'analisi del grafico riportato in Figura 6.1 è che vi è una sostanziale differenza tra prima e seconda ora di reazione per quanto riguarda i valori di selettività in MFU e di ammanco al bilancio al carbonio C-Loss. Nello specifico la selettività in MFU incrementa da valori del 30% della prima ora a valori del 70% registrati nella seconda, mentre il C-Loss ha un andamento opposto passando da valori del 65% della prima ora a valori del 25% della seconda. Poiché la caratterizzazione XRD ha mostrato che il catalizzatore scaricato possiede una struttura differente da quello calcinato, è stato ipotizzato che questa differente reattività sia collegata alla trasformazione che il catalizzatore subisce durante la prima ora di reazione. Questa trasformazione è legata alla riduzione che il catalizzatore subisce, passando da una stechiometria Fe:V:O 1:1:4, ad una stechiometria 1:1:3.

L'analisi della reattività in funzione della temperatura ha permesso di individuare l'intervallo di temperatura ottimale per la reazione di H-transfer. Come è possibile notare dal grafico riportato in Figura 6.3, questo intervallo è compreso fra i 300 e i 350°C in quanto a queste temperature i valori medi di conversione della FU, di selettività in MFU e di ammanco al bilancio al carbonio C-Loss ottenuti tra seconda e terza ora di reazione sono i migliori se comparati con quelli ottenuti a temperature maggiori o inferiori. Nello specifico, in questo intervallo, la conversione si attesta sempre a valori prossimi o superiori al 90% mentre la selettività in MFU è prossima a valori del 60-70%; inoltre anche l'ammanco al bilancio al carbonio risulta minimizzato.

A temperature inferiori il sistema non è in grado di attivare il metanolo e ciò si traduce in una bassa conversione della furfurale alimentata, inferiore al 50%, associata a valori di ammanco al bilancio al carbonio prossimi all'80%. Per temperature superiori i fenomeni di degradazione termica della furfurale diventano prevalenti e ciò ha un effetto molto marcato sull'attività catalitica, com'è possibile dedurre dall'elevato C-Loss e dall'elevata conversione che si registrano a 400°C. Infine, un altro dato interessante che è emerso è che in nessuna analisi è stata riscontrata la produzione di FAL, il quale è noto per essere l'intermedio di reazione nella produzione del metilfurano.

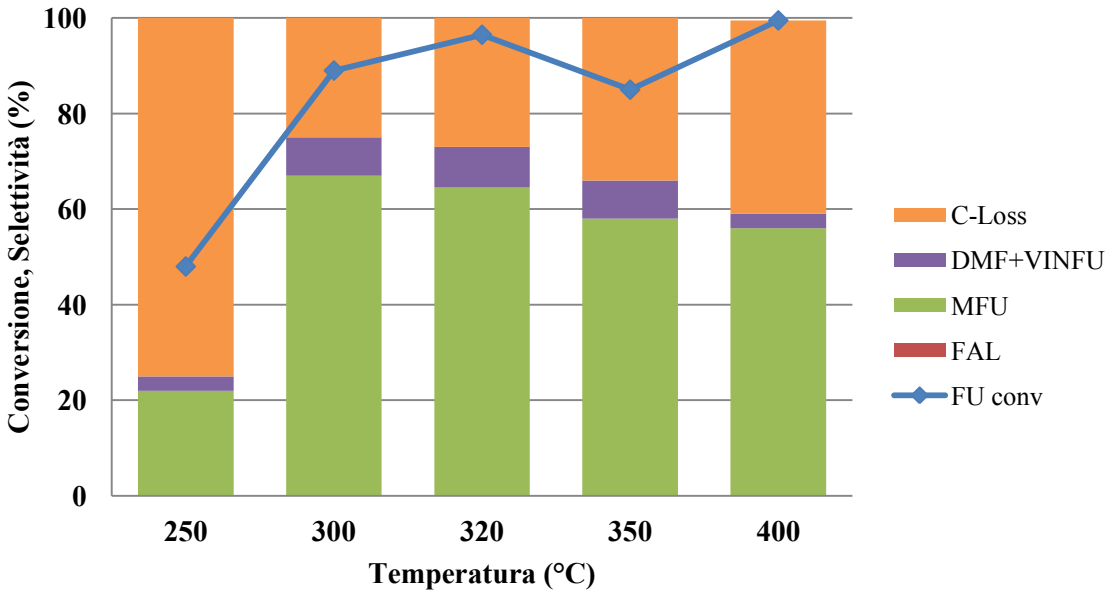


Figura 6.3 Media delle conversioni e delle selettività nelle seconde e terze ore per ciascuna temperatura di reazione. Condizioni operative: tempo di contatto t=1s. (— Conversione FU, — Selettività MFU, — Selettività VINFU+DMF, — Selettività FAL, — C-Loss).

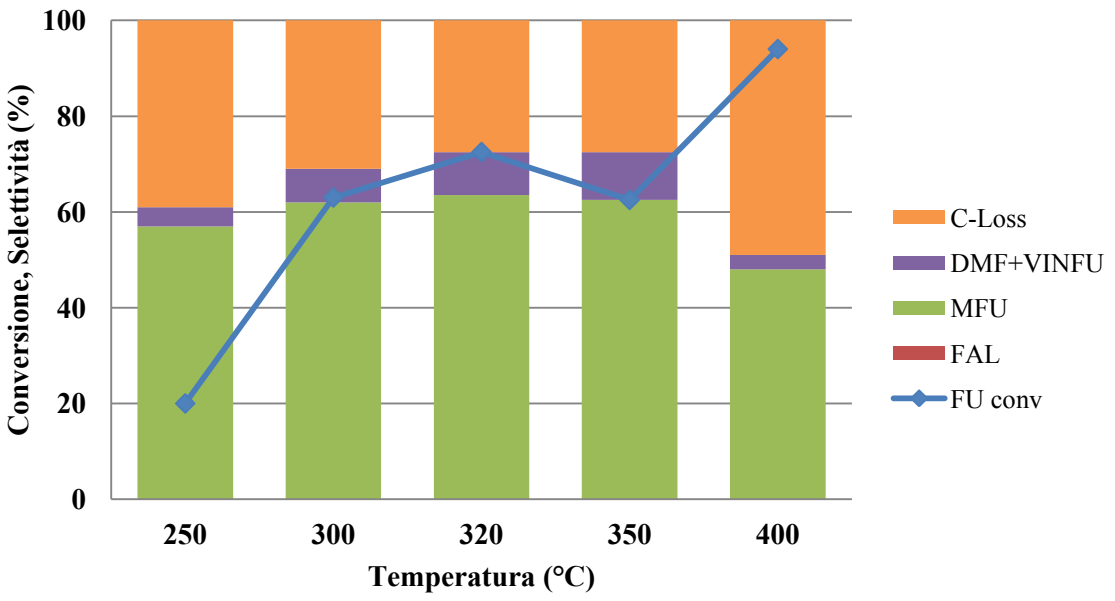


Figura 6.4 Media delle conversioni e delle selettività nelle quarte e quinte ore per ciascuna temperatura di reazione. Condizioni operative: tempo di contatto 1s. (— Conversione FU, — Selettività MFU, — Selettività VINFU+DMF, — Selettività FAL, — C-Loss).

Una volta identificato l'intervallo compreso tra i 300 e i 350°C come quello migliore per eseguire la riduzione, via H-transfer, della FU in fase gas utilizzando metanolo come fonte di idrogeno, è stato possibile, tramite un'analisi più approfondita di dei dati catalitici ottenuti in funzione del tempo di reazione, identificare la temperatura di 320°C come quella ottimale per l'esecuzione dei test catalitici. Ciò è emerso andando ad analizzare i valori medi di conversione della FU, di selettività in MFU e di ammanco al bilancio al carbonio C-Loss ottenuti durante la quarta e quinta ora di reazione (Figura 6.4). A 320°C infatti tali valori risultano essere migliori se comparati con quelli ottenuti a 300 e 350°C.

A questo punto l'attenzione è stata posta sulla rigenerabilità e sulla possibilità di effettuare il pretrattamento del catalizzatore.

La rigenerazione del catalizzatore è stata effettuata a 450°C in aria per 4 ore al fine di rimuovere per combustione le specie carboniose depositate sul catalizzatore. Sul catalizzatore così rigenerato è stata eseguito un test catalitico di sei ore, cui è seguito un altro ciclo di rigenerazione e test catalitico di sei ore.

I catalizzatori rigenerati hanno mostrato un comportamento catalitico migliore di quello dei catalizzatori calcinato, segno che la rigenerazione non porta il catalizzatore nelle medesime condizioni in cui si trova dopo la calcinazione. In particolare si nota che i catalizzatori rigenerati non soffrono della stessa perdita al bilancio che contraddistingue

la prima ora di reazione del catalizzatore fresco, e anche la perdita al bilancio nelle ore successive risulta essere nettamente inferiore per i catalizzatori rigenerati che per quello fresco.

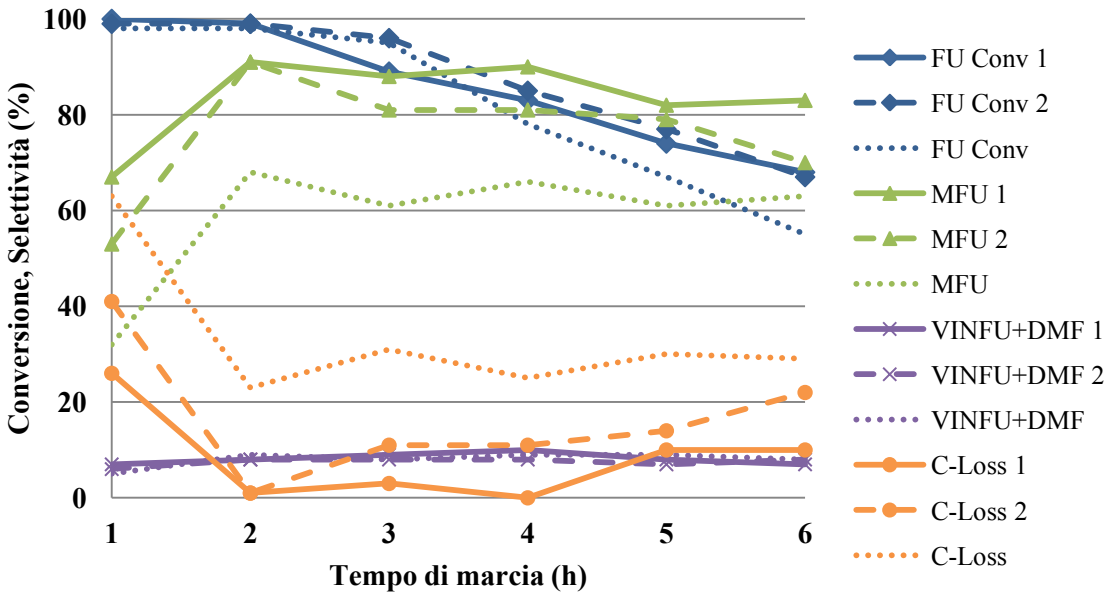


Figura 6.5 Confronto degli andamenti della conversione e delle selettività fra catalizzatore fresco e riusi in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: 320°C, tempo di contatto 1s. (— Conversione FU, — Selettività MFU, — Selettività VINFU+DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

Le considerazioni sulla struttura effettiva della fase attiva del catalizzatore, hanno portato ad effettuare prove catalitiche con catalizzatori preridotti. La preriduzione è stata effettuata alimentando metanolo a 320°C per un'ora. Al termine di questa ora di pretrattamento sono state effettuate sei ore di reazione. I risultati mostrano che il pretrattamento porta ad un effettivo miglioramento delle prestazioni catalitiche, sia in termini di conversione che in termini di C-Loss, segno che la furfurale interagisce con la superficie del catalizzatore andando ad interferire con il processo di riduzione della superficie del catalizzatore.

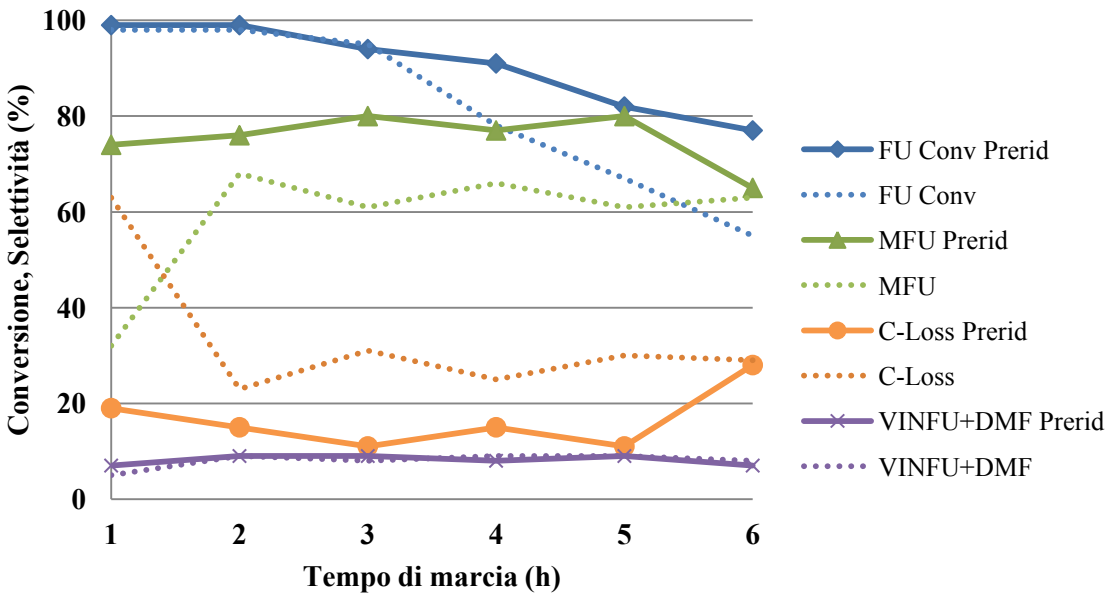


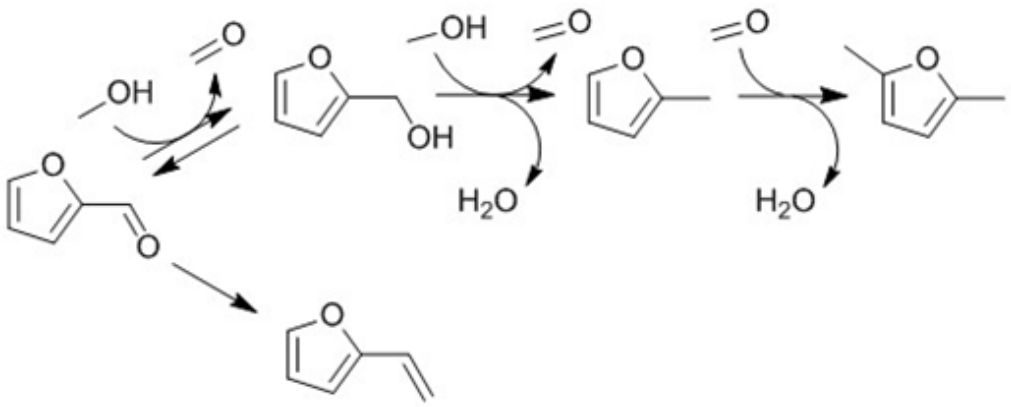
Figura 6.6 Confronto degli andamenti della conversione e delle selettività fra catalizzatore fresco e catalizzatore pretrattato in funzione del tempo di marcia. Condizioni operative: 320°C, tempo di contatto 1s. (— Conversione FU, — Selettività MFU, — Selettività VINFU+DMF, — Selettività FAL, — C-Loss)

L'assenza di FAL (intermedio della reazione di H-transfer che della FU porta al MFU) fra i prodotti di reazione, unita alla presenza di prodotti secondari come il VINFU e il DMF per i quali non sono riportati in letteratura processi catalitici mirati alla produzione di tali molecole a partire dalla FU, ha posto la necessità di approfondire la conoscenza dei percorsi di reazione che portano ad ogni singolo prodotto.

In prima istanza si è effettuato uno studio variando il tempo di contatto, il quale non è stato di particolare aiuto, poiché l'abbassamento del tempo di contatto non ha portato ad alcuna modifica sostanziale della distribuzione dei prodotti e non si è riscontrata la produzione di FAL neanche a bassi tempi di contatto.

Pertanto si è deciso di effettuare test catalitici alimentando FAL e MFU. Questi test hanno permesso di dimostrare che il FAL è l'intermedio di reazione per la produzione di MFU poiché nelle condizioni operative ottimali si ha la conversione del FAL alimentato a MFU. Alimentando MFU è stato possibile osservare che il DMF deriva dall'alchilazione di questo.

Per quanto riguarda il VINFU, l'assenza di questo fra i prodotti di reazione delle prove effettuate alimentando sia FAL che MFU ha permesso di ipotizzare che la sua produzione derivi direttamente dalla FU, mediante un meccanismo tuttora oggetto indagine (Schema 6.1).



Schema 6.1 Schema di reazione riassuntivo

Bibliografia

1 R. Sheldon, *Green Chem.*, 2014, **16**, 950.

2 T. Werpy and G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates*, 2004.

3 J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali and R. T. Raines, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1268–1272.

4 B. M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, a. H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju and K. S. Rama Rao, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 287–293.

5 H. Wei, D. Feng, G. Shu, M. Pan, Y. Guo, D. Gao and W. Li, *Appl. Energy*, 2014, **132**, 317–324.

6 R. a. W. Johnstone, A. H. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 129–170.

7 M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu and F. Jérôme, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1885–1891.

8 W. E. Kaufmann and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 3029–3044.

9 K. Yan, G. Wu, T. Lafleur and C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, **38**, 663–676.

10 T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani and M. Mella, *J. Catal.*, 2014, **317**, 206–219.

11 A. B. Lovins, E. K. Datta, O.-E. Bustnes, J. G. Koomey and N. J. Glasgow, *Winning the Oil Endgame: Innovation for Profits, Jobs, and Security*, 2007.

12 A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. a Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer and T. Tschaplinski, *Science*, 2006, **311**, 484–489.

13 B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, Weinheim, 2012.

14 J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque and A. Sepúlveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5266.

15 F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.*, 2010, **51**, 1412–1421.

16 J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2006.

17 J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, J. M. Campelo and A. a. Romero, *Challenges*, 2012, **3**, 114–132.

18 J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, **12**, 539.

19 J. S. Luterbacher, D. Martin Alonso and J. a. Dumesic, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4816–4838.

20 A. a. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade and C. a. M. Afonso, *Green Chem.*, 2011, **13**, 754.

21 L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin and S. Liu, *RSC Adv.*, 2012, 2, 11184.

22 C. Moreau, M. Naceur and A. Gandini, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 11–30.

23 D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. a. Dumesic, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1493.

24 J. Lewkowski, *Arkivoc*, 2005, **2001**, 17–54.

25 S. P. Teong, G. Yi and Y. Zhang, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2015.

26 S. P. Simeonov, J. a S. Coelho and C. a M. Afonso, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1388–1391.

27 T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C. Kiely, G. Hutchings and F. Cavani, 2011, 2091–2099.

28 Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu and J. a Dumesic, *Nature*, 2007, **447**, 982–985.

29 A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang and J. S. Hwang, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, 2008, **2**, 438–454.

30 C. Miner and H. Brownlee, 1929.

31 J. H. Brownlee, 1938.

32 K. J. Zeitsch, in *Sugar Series*, Elsevier, 2000, vol. 13, pp. 36–74.

33 P. O'Brien, *Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture*, 2006.

34 C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar and C. E. Wyman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2014, **89**, 2–10.

35 V. Puke N., M.;Vedernikovs, N.;Kampars, *Sci. J. RTU.,Materials Sci. Appl. Chem.*, 2010, **22**, 68–73.

36 S. W. Fitzpatrick, 1989.

37 W. De Jong and G. Marcotullio, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2010, **8**.

38 H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007, vol. d, pp. 67–82.

39 D. Win, *Au J Technol*, 2005, **8**, 185–190.

40 Http://www.cropguard.co.za, .

41 A. J. J. E. Eerhart, M. K. Patel and A. P. C. Faaij, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, 2015, **9**, 307–325.

42 J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen and R. Price, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 150–166.

43 M. J. Taylor, L. J. Durndell, M. a. Isaacs, C. M. a. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee and G. Kyriakou, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **180**, 580–585.

44 R. Rao, R. Baker and M. Vannice, *Catal. Letters*, 1999, **60**, 51–57.

45 A. S. Gowda, S. Parkin and F. T. Ladipo, *Appl. Organomet. Chem.*, 2012, **26**, 86–93.

46 T. B. L. W. Marinelli, V. Ponec, C. G. Raab and J. A. Lercher, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IIIProceedings of the 3rd International Symposium*, eds. J. B. C. B. D. D. G. P. M. Guisnet J. Barbier and C. Montassier, Elsevier, 1993, vol. 78, pp. 195–202.

47 P. GALLEZOT and D. RICHARD, *Catal. Rev.*, 1998, **40**, 81–126.

48 J. Kijeński, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki and A. Mikolajska, *Appl. Catal. A Gen.*, 2002, **233**, 171–182.

49 L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi and Katsuyoshi Iwatani, *Appl. Catal. A Gen.*, 1998, **171**, 117–122.

50 V. V Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu and G. a. Somorjai, *Nano Lett.*, 2012.

51 M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.*, 2014, **16**, 516.

52 L. W. Burnett, I. B. Johns, R. F. Holdren and R. M. Hixon, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 502–505.

53 R. Rao, A. Dandekar, R. T. K. Baker and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 1997, **171**, 406–419.

54 H. Y. Zheng, Y. L. Zhu, B. T. Teng, Z. Q. Bai, C. H. Zhang, H. W. Xiang and Y. W. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, **246**, 18–23.

55 J. G. Stevens, R. a. Bourne, M. V. Twigg and M. Poliakoff, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010, **49**, 8856–8859.

56 T. Seki, J.-D. Grunwaldt and A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 4561–4585.

57 D. Scholz, C. Aellig and I. Hermans, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 268–275.

58 D. Wang and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2015, 150610144724008.

59 M. M. Villaverde, T. F. Garetto and A. J. Marchi, *Catal. Commun.*, 2015, **58**, 6–10.

60 P. Panagiotopoulou, N. Martin and D. G. Vlachos, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, **392**, 223–228.

61 J. Haber, *Catal. Today*, 2009, **142**, 100–113.

62 P. Forzatti, *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, **222**, 221–236.

63 P. Forzatti, E. Tronconi, A. S. Elmi and G. Busca, *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, 157, 387–408.

64 J. Zhang, L. Ma, J. Dai, Y. P. Zhang, Z. Z. He, B. Normand and W. Yu, *Phys. Rev. B*, 2014, **89**, 174412.

65 T. Lehnen, M. Valldor, D. Nižňanský and S. Mathur, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 1862–1868.

66 H. Mehner, W. Meisel and A. Br, 1998, **111**, 51–56.

67 I. E. Wachs and L. E. Briand, 2007.

68 H. Nakajima, F. Nomura and J. Shinichi, 1974.

69 G. Mangamma, E. Prabhu and T. Gnanasekaran, *Bull. Electrochem.*, 1996, **12**, 696–699.

70 P. Poizot, E. Baudrin, S. Laruelle, L. Dupont, M. Touboul and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 2000, **138**, 31–40.

71 K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 54–66.

72 H. Tian, I. E. Wachs and L. E. Briand, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 23491–23499.

73 D. L. a. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. T. de Oliveira, S. V. Silva and M. T. T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.*, 1997, **28**, 873–878.

74 Y. Nakamura, T. Murayama and W. Ueda, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, **394**, 137–144.

75 N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri and S. Rovinetti, *J. Catal.*, 2008, **256**, 215–225.

76 D. Zhambakin, Alma Mater, Università di Bologns, 2014.

77 L. Gradisher, B. Dutcher and M. Fan, *Appl. Energy*, 2015, **139**, 335–349.

78 C. Lucarelli, G. Pavarelli, C. Molinari, S. Albonetti, W. Mista, D. Di Domenico and A. Vaccari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 1336–1349.