

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Valorizzazione acque di scarto tramite idrogenazione di acidi carbossilici ad alcoli



Relatori

prof. Bensaid Samir
prof. Pirone Raffaele
firma del relatore (dei relatori)

Candidato

Frandino Fabio
firma del candidato

Marzo 2023

Indice

1.	Introduzione	1
1.1.	Ambiente e risorse energetiche.....	1
1.2.	Biomassa e Biocarburanti	5
1.2.1.	Bioetanolo	6
2.	Idrogenazione di Acidi Carbossilici	7
2.1.	Effetto del tempo di permanenza	11
2.2.	Effetto della temperatura	14
2.3.	Effetto della pressione	16
2.4.	Effetto del pH	18
2.5.	Scopo della tesi	18
3.	Materiali e Metodi	19
3.1.	Reagenti	19
3.2.	Reattore.....	19
3.3.	Sistemi di analisi.....	21
3.3.1.	Micro Gas Cromatografo (μ GC)	21
3.3.2.	High Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	23
3.4.	Procedura sperimentale.....	24
4.	Risultati	25
4.1.	Effetto di t, T, P sulla reazione	25
4.1.1.	Conversione, selettività e resa	25
4.1.2.	Analisi dei prodotti della reazione	33
4.2.	Effetto dei prodotti sulla reazione	39
4.2.1.	Test con solo etanolo	39
4.2.1.1.	Conversione	39
4.2.1.2.	Analisi dei prodotti della reazione	40
4.2.2.	Test con acido acetico ed etanolo come reagenti.	40
4.2.2.1.	Conversione, selettività e resa.....	41
4.2.2.2.	Analisi dei prodotti della reazione	44
4.3.	Effetto del pH sulla reazione	50
4.3.1.	Conversione, selettività e resa.....	50
4.3.2.	Analisi dei prodotti della reazione	53
4.4.	Test acque reali.....	58
5.	Conclusioni.....	59
6.	Bibliografia.....	61

1. Introduzione

1.1. Ambiente e risorse energetiche

Secondo la “bp Statistical Review of World Energy” (2022), la quale analizza i dati del mercato dell’energia dell’anno precedente, molteplici sono le sfide e l’incertezza del sistema energetico globale. [1] Il principale bisogno è il raggiungimento di una decarbonizzazione consistente e rapida così da allinearsi con gli obiettivi del “Paris climate goals”. Tale accordo a partire dal 2015 si impone di limitare il riscaldamento globale e aumentare le capacità degli stati di affrontare l’impatto del cambiamento climatico. Nello specifico i governi degli stati aderenti hanno acconsentito al tentativo di ridurre l’aumento di temperatura annuo a 1,5 °C e alla riduzione delle emissioni adottando le migliori tecniche scientifiche con prove di efficacia per acquisire un equilibrio tra emissioni e asportazioni nella seconda metà del secolo. L’accordo riconosce l’importanza di minimizzare e indirizzare le perdite e il danno associato al cambiamento climatico e il riconoscimento del bisogno di cooperare nell’azione e nel supportare le diverse aree correlate allo sfruttamento delle risorse naturali e agli effetti del riscaldamento globale. Correlato a ciò, vi è l’“European Green Deal”, documento facente parte della cornice per il clima e l’energia del progetto per il 2030. Questo progetto stima di rendere l’Unione Europea un’economia neutrale per il clima entro il 2050 attraverso l’approvvigionamento di energia pulita, conveniente e sicura, la modernizzazione delle industrie e l’adozione di un’economia circolare. Inoltre, si propone di tutelare la biodiversità e concentrarsi sulla mobilità sostenibile, così come su un sistema di alimentazione appropriato. Gli obiettivi principali da raggiungere entro il 2030 sono:

- almeno il 55% di riduzione dei gas serra;
- almeno il 32% di azioni nell’ambito delle energie rinnovabili;
- almeno il 32.5% di miglioramento nell’efficienza energetica.

I benefici di tale accordo sono ricondotti al più generale benessere e miglioramento della salute dei cittadini e delle future generazioni con aria e acqua pulita, terreni salubri e biodiversità, edifici con energia rinnovabile ed efficienti, disponibilità di cibo sano, aumento dei trasporti pubblici, energia pulita e innovazione tecnologia, prodotti con una maggiore resistenza e con possibilità di riutilizzo e riciclo, formazione per la transizione, aziende globalmente competitive e resilienti al cambiamento. [2]

Per quanto riguarda le fonti energetiche e la transizione a fonti rinnovabili, si propone di oltrepassare il sistema odierno che spesso produce energia in maniera inefficiente, con passaggi isolati, causando inquinamento, spreco e riscaldamento climatico. Pertanto, si vuole creare un sistema efficiente e circolare usando i prodotti di scarto e il calore per creare energia, usando elettricità prodotta da fonti rinnovabili per ricaricare strumenti e macchinari anche di uso quotidiano, integrare l’uso di carburanti a ridotta presenza di carbonio come l’idrogeno in settori che non possono essere elettrificati. I tre concetti principali su cui si focalizza il “Green Deal” per permettere la transizione energetica sono:

- assicurare un rifornimento di energia sicuro e conveniente alla popolazione;
- sviluppare un mercato dell’energia integrato e interconnesso utilizzando anche nuove tecnologie digitali;
- dare priorità alle energie efficienti, migliorando la relazione tra costi ed efficacia delle fonti energetiche utilizzate favorendo lo sviluppo dell’energia rinnovabile. [3]

Per raggiungere tali obiettivi è fondamentale riuscire a costruire un sistema energetico cooperativo per supportare lo sviluppo delle fonti rinnovabili, promuovere tecnologie innovative e modernizzare le infrastrutture, produrre in maniera ecosostenibile implementando l'efficienza energetica, decarbonizzare il settore del gas promuovendo integrazione tra settori trasversali, promuovere a livello europeo e globale standard energetici per ampliare le potenzialità del settore. [4] L'obiettivo è passare da un sistema lineare ad un sistema in cui tutte le fonti energetiche sono collegate tra di loro e connesse all'utilizzatore finale (Figura 1).

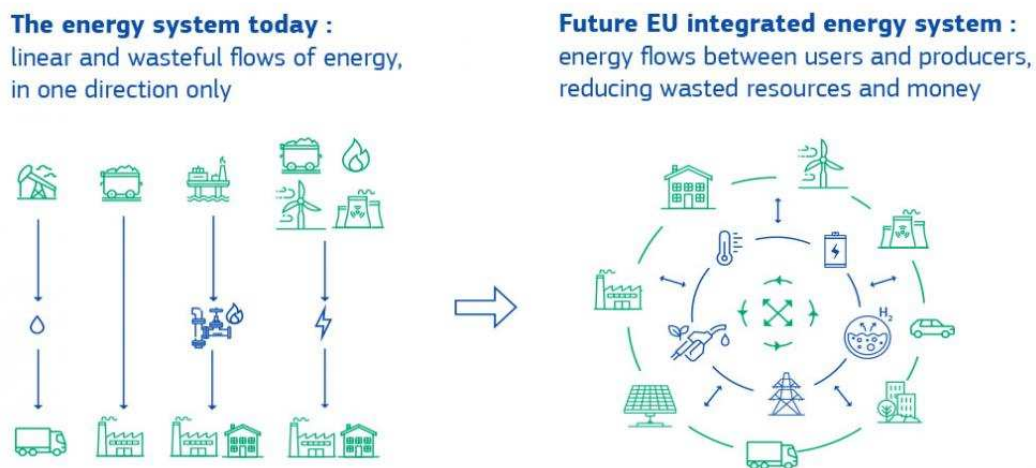


Figura 1: Schemi dell'energia lineare e circolare. Tratto da [5]

Un esempio è l'utilizzo dell'idrogeno, il quale ora rappresenta meno del 2% tra le fonti energetiche in Europa ed è primariamente utilizzato per produrre composti chimici come plastica e fertilizzanti. La sua produzione attuale porta a un significativo livello di emissioni di CO₂. L'idrogeno può essere utilizzato come un vettore di energia rinnovabile, ottenuto per elettrolisi; potrebbe avere quindi un ruolo chiave nella decarbonizzazione sfruttandolo in sostituzione dei combustibili fossili per i processi industriali e per i trasporti. Un'ulteriore strategia adottata dall'UE riguarda le energie rinnovabili offshore, ovvero provenienti dal mare. Il territorio europeo dispone di cinque bacini marittimi, i quali posseggono un potenziale energetico sia per le forze del vento che delle onde e delle maree, grazie alle tecnologie emergenti. [3]

Per l'obiettivo del "Green Deal", una risorsa estremamente influente, è il metano; il quale rappresenta il secondo gas serra più importante dopo il diossido di carbonio. Questa molecola ha una potenzialità di riscaldamento pari a 84 volte maggiore del diossido di carbonio su un periodo di vent'anni. Pertanto, le emissioni di metano sono significativamente rilevanti per l'inquinamento locale e per la produzione di ozono che causano seri problemi di salute. Le emissioni di questo gas sono perlopiù prodotte dal settore energetico. La proposta dell'UE è di evitare gli scarichi quando non necessari per questioni di sicurezza, il trasporto e la dispersione se non in completa combustione. Inoltre, si propone agli stati europei la mitigazione dell'uso di pozzi di petrolio e gas fossili e di miniere di carbone. [2]

L'ultima strategia proposta in questo accordo è il collegamento tra le infrastrutture energetiche degli stati facenti parti dell'UE attraverso il Trans-European Networks for Energy (TEN-E). Si pone l'obiettivo di lavorare su aree prioritarie per sviluppare reti energetiche e fondi per infrastrutture basate sulle nuove energie:

- l'implementazione delle reti intelligenti per sviluppare integrazione delle energie rinnovabili e permettere ai consumatori una regolazione nel consumo di energia;
- la costruzione di “autostrade elettriche” ovvero reti che permettano di trasportare l'energia su lunghe distanze;
- lo sviluppo di infrastrutture per il trasporto che catturino diossido di carbonio con specifiche tecnologie.

I consumi e le conseguenti emissioni hanno avuto un aumento ogni anno dall'accordo di Parigi, fatta eccezione per il 2020, a seguito delle restrizioni per la pandemia da COVID-19. Con la ripresa degli abituali ritmi di produzione e le richieste del mercato, a livello globale si è rimasti su un percorso di crescita insostenibile da mantenere. Per quanto riguarda l'energia rinnovabile (solare ed eolica), si è descritto un forte aumento che ha raggiunto il 13% della produzione totale di energia, con un aumento rispetto agli anni precedenti del 17%. Le tecnologie presenti oggi per raggiungere una decarbonizzazione totale sono l'energia eolica e solare, i biocarburanti, l'idrogeno, la cattura e l'uso o stoccaggio del carbonio (CCUS) e la rimozione dell'anidride carbonica.

Le crescite nel consumo delle energie primarie sono dovute alle economie emergenti come la Cina e i paesi non facenti parte della OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) e perlopiù da fonti di energie rinnovabili con un decremento della richiesta di petrolio, gas naturale e carbone (Figura 2).

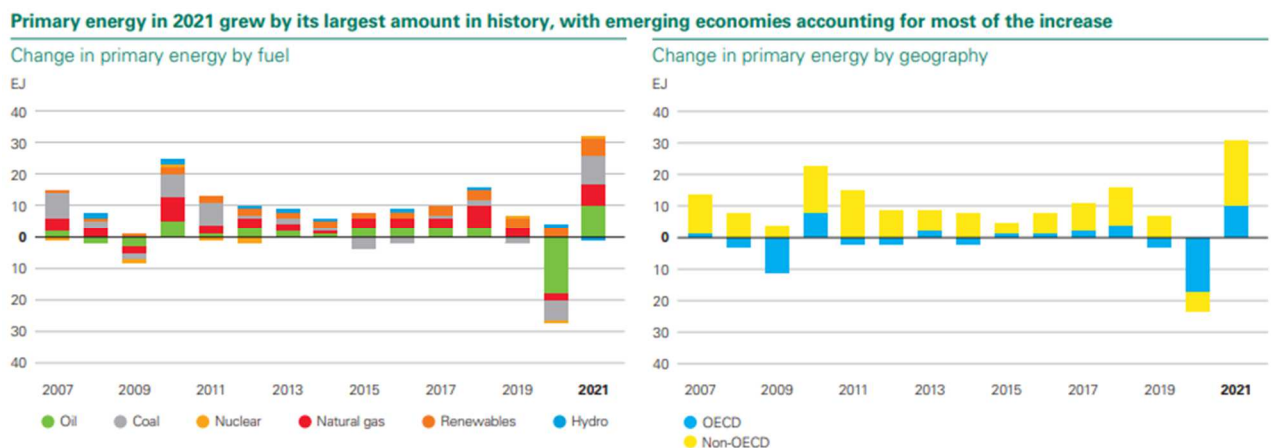


Figura 2: A sinistra: Variazione dell'energia primaria suddivisa in base alla sua fonte. A destra: Variazione dell'energia primaria in base all'area geografica. Tratto da [1]

La Figura 3 riassume come dagli anni 2000 ad oggi è variata l'energia totale globale utilizzata e la distribuzione delle fonti energetiche utilizzate. Come previsto l'energia totale è in costante aumento salvo per il 2019 a causa della pandemia. La percentuale di energia fornita dal petrolio è in costante diminuzione e nel 2022 è poco superiore al 30%, nonostante questo decremento è ancora la principale risorsa energetica seguita da carbone e gas naturale.

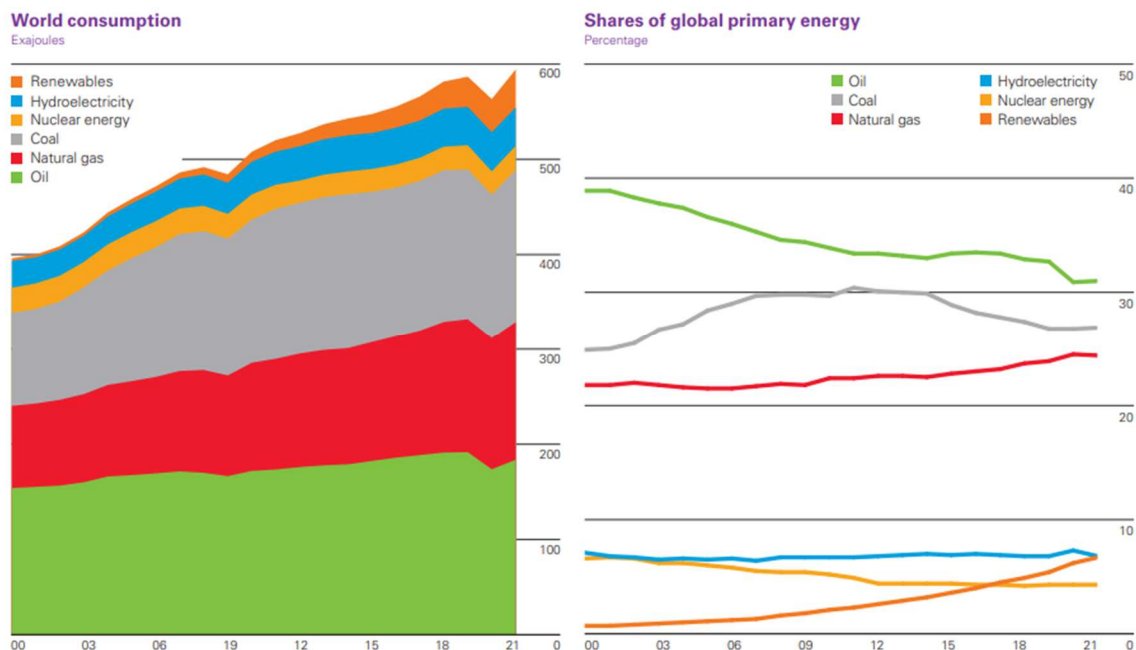


Figura 3: A sinistra: Distribuzione delle fonti energetiche sul consumo globale. A Destra: Quote percentuali delle fonti energetiche primarie. Tratto da [1]

Dalla Figura 4 è riportata nel dettaglio come varia il contributo delle fonti energetiche in base all'area geografica. In Sud America ed Europa le energie pulite (nucleare, idroelettrico e rinnovabili) hanno raggiunto una buona percentuale di oltre il 30%, leggermente più indietro il Nord America che arriva poco oltre il 20%. Mentre il resto del mondo è ancora molto indietro su questo aspetto, nella zona del Middle East quasi il 100% del fabbisogno è coperto da petrolio e gas naturale.

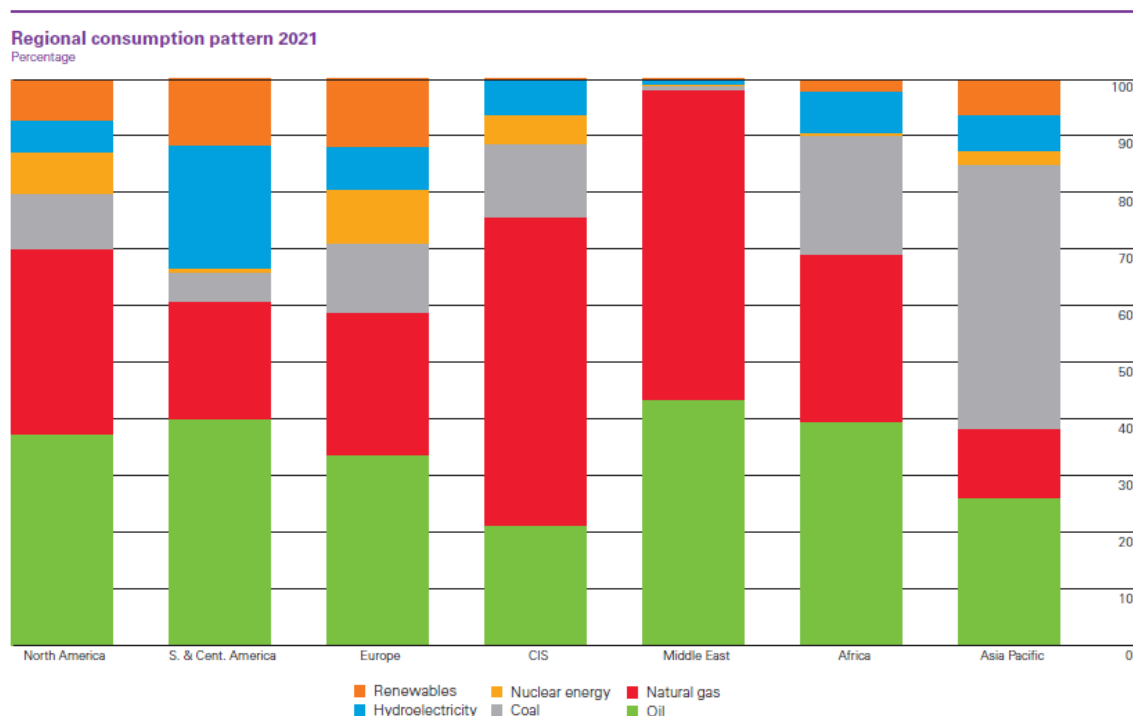


Figura 4: Distribuzione percentuale delle fonti energetiche divise per area geografica. (modificato)
Tratto da [1]

1.2. Biomassa e Biocarburanti

Un altro settore sviluppatosi per far fronte alla crisi energetica e climatica è quello delle biomasse. Con questo termine si indicano materiali di origine biologica vegetale o animale, provenienti da scarti di attività agricole o alimentari; i quali, modificati da procedimenti chimici, permettono di produrre combustili o energia elettrica e termica. [6] Ogni anno vengono generate oltre 330 milioni di tonnellate di scarti. [7] Tale sfruttamento è considerato alternativo, pertanto l'energia ottenuta è cosiddetta rinnovabile. Si riescono quindi ad ottenere vantaggi rispetto allo smaltimento degli scarti di produzione riprendendo il principio di integrazione dei sistemi esposto precedentemente. La biomassa è ritenuta una tra le migliori fonti di energia rinnovabile poiché permette di diminuire la dipendenza dai combustili fossili, priva di emissioni che impattano sull'ecosistema e rende possibile la riduzione degli sprechi e la gestione dei rifiuti industriali e urbani.

I biocombustibili sono sempre più diffusi. In particolare, i biocarburanti si distinguono per prestazione e impatto sull'ambiente. I biodiesel ottenuti per trans-esterificazione degli oli vegetali o gli "hydrogenated vegetable oil" (HVO) hanno caratteristiche diverse anche rispetto ai processi produttivi. I primi sono esteri metilici degli acidi grassi ottenuti per reazione di oli vegetali o più raramente di grassi animali con metanolo o etanolo, di cui il metanolo spesso proviene dall'industria petrolchimica e pertanto non del tutto sostenibile. Questi carburanti hanno dei limiti di miscibilità, data dalla tipologia di motore a cui sono destinati. La seconda tipologia di biocarburante è prodotta dalla stessa gamma di sostanze ma con un diverso processo chimico partendo dall'idrogenazione per convertire i trigliceridi in paraffine. È necessario un impianto simili alle raffinerie di petrolio, ciò permette una semplice conversione in bioraffinerie anche in maniera temporanea. Un'altra differenza tra i carburanti e biocarburanti è data dall'impatto ambientale con le emissioni di gas serra, NO_x e particolato. Ad esempio, se si

aumenta la percentuale di biodiesel nel gasolio si riducono le emissioni inquinanti, ma sembrano aumentare gli ossidi di azoto.

Nei prossimi trent'anni si stima un aumento della domanda globale di energia oltre il 25%; la quota coperta dai combustibili fossili, che oggi è di circa l'80%, resterà sopra al 65% (stime UNEN, United Nations Economist Network). Una possibile soluzione a questa richiesta e all'emergenza climatica è rappresentata dagli e-fuel, ottenuti dalla combinazione di CO₂ e idrogeno prodotti da energie rinnovabili. A ciò conseguirebbe una riduzione della deforestazione e dell'impoverimento della biomassa mondiale, causati dalla diffusione dei biocombustibili. [6] Inoltre le risorse per la produzione di biocarburanti sono geograficamente più distribuite rispetto ai combustibili fossili e possono portare ad un aumento dell'occupazione nelle aree rurali. [8] Dall'idrogenazione delle biomasse oltre alla produzione di alcoli a scopo di combustibili è possibile ricavare anche solventi e tensioattivi non ionici. [9]

1.2.1. Bioetanolo

Il bioetanolo è etanolo proveniente da sostanze vegetali o biomasse, si differenzia con questo termine dal composto derivante dall'industria petrolchimica ed è quindi considerato rinnovabile. [10] L'etanolo può essere usato come carburante sia così come viene prodotto che in miscela con il gasolio (dal 3 al 20%) aumentando il numero di ottani e ottenendo una combustione più pulita. [11] Rappresenta il carburante con il maggior contenuto di ossigeno e favorisce l'ossidazione degli idrocarburi determinando una riduzione delle emissioni di monossido di carbonio e di composti aromatici. Inoltre, non è tossico ma favorisce la formazione di ozono e modifica le caratteristiche chimiche del carburante con cui è miscelato aumentandone la volatilità, l'igroscopicità e la conduttività elettrica. Un altro aspetto legato alla produzione di bioetanolo è la scelta della materia prima, la quale dipende dalla regione di coltivazione. L'agricoltura intraprendendo una produzione di biocarburanti liquidi attraverso coltivazioni specializzate e la valorizzazione delle aree marginali richiede carburante per i macchinari e libera sotto forma di CO₂ il carbonio presente nei terreni come sostanza organica. Pertanto, la sostenibilità dei biocarburanti è vincolata a tecniche di coltura a basso impatto, alla trasformazione completa della biomassa in energia e allo sfruttamento della vegetazione spontanea delle aree marginali. [10]

2. Idrogenazione di Acidi Carbossilici

L'idrogenazione di scarti organici per la produzione di biocarburanti coinvolge centinaia di reazioni contemporaneamente. In questa trattazione cercheremo di ridurre la complessità e di trovare un modello applicabile agli acidi carbossilici e il suo meccanismo di reazione.

Tra gli acidi organici con la maggiore richiesta dal mercato vi è sicuramente l'acido acetico con una domanda di 6,5 milioni di tonnellate l'anno di cui solo 1,5 derivano dal trattamento dei rifiuti. Per questo è importante studiare come recuperare questi acidi e come ottimizzarne il processo. Nel nostro caso ci siamo occupati della trasformazione dell'acido acetico (e propionico) in alcol. La soluzione iniziale deriva da scarti industriali, previa purificazione e concentrazione (Progetto SATURNO), per poi essere trasformata in prodotti utili. [12] Il lavoro è stato svolto su una soluzione ideale di acido acetico in acqua per studiare la reazione di idrogenazione riducendo problemi dovuti ad altri composti e a contaminazioni esterne. Per poi svolgere dei test sulle acque reali. Lo studio della reazione parte dal suo meccanismo di reazione fino ai principali parametri operativi del processo.

Lo studio effettuato da Wan et al. ha proposto il meccanismo di reazione riportato in Figura 5.

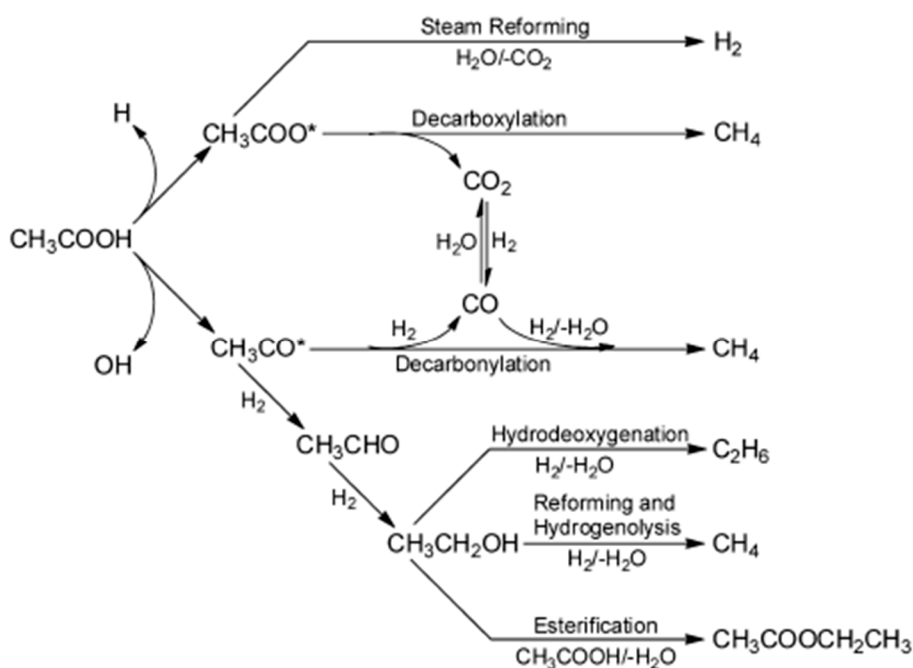


Figura 5: Meccanismo di reazione per l'idrogenazione catalitica di acido acetico in soluzione acquosa. Tratto da [13]

L'acido acetico nel primo step di reazione va incontro a due reazioni:

- deidrogenazione: perdita di un idrogeno e formazione di specie acetate;
- deidrossilazione: perdita di un gruppo ossidrilico ($-\text{OH}$) con la conseguente formazione di specie aciliche.

Le due reazioni avvengono in parallelo e da queste possiamo ottenere diverse reazioni successive. L'acetato può andare in contro a steam reforming dando come prodotto l'idrogeno

o a decarbossilazione con formazione di metano e anidride carbonica. L'acile analogamente può rompere il legame carbonio-carbonio per decarbossilazione e formare metano e monossido di carbonio oppure in ambiente ricco di idrogeno può formare alcol etilico. A sua volta l'etanolo può percorrere tre diverse strade:

- idrodeossigenazione: perdita di una molecola di acqua e, grazie alla presenza di idrogeno, formazione di etano;
- reforming e idrogenolisi: perdita di una molecola di acqua e rottura del legame C-C con formazione di metano;
- esterificazione: produzione di etilacetato dopo reazione dell'etanolo con l'acido acetico.

Lo studio ha dimostrato come sui 6 catalizzatori sperimentati il rutenio su carbonio al 5,70% in peso sia il più efficiente come riportato in Figura 6.

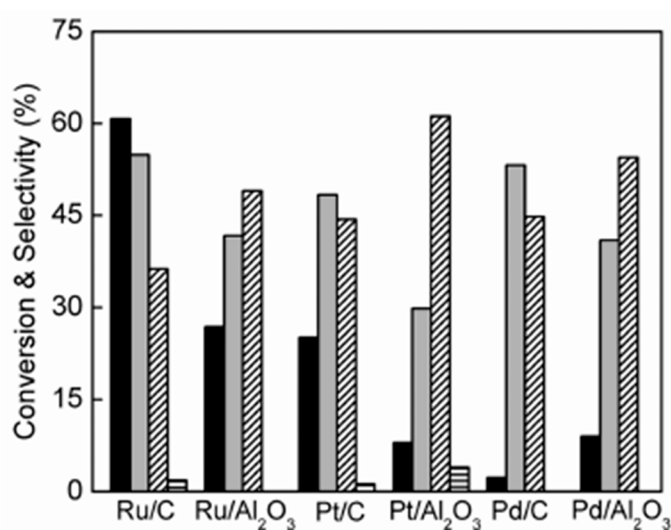


Figura 6: Idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa su diversi catalizzatori metallici. Condizioni di reazione: 0,2 g di catalizzatore, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 300° C, 48 bar di H₂, tempo di permanenza nel reattore batch di 1 h. Legenda: conversione acido acetico (barra nera), metano (barra grigia), anidride carbonica (barra con tratteggio obliquo) ed etano (barra con tratteggio orizzontale). Tratto da [14]

Il catalizzatore a base di Rutenio su Carbonio favorisce la rottura del legame C-C che porta ad una alta conversione ma ad una elevata selettività per metano e anidride carbonica. L'elevata presenza di acqua porta ad una rapida trasformazione della CO₂ in CO che non viene trovata nelle analisi dei prodotti di reazione. [14] [13] Lo studio proposto tramite la tecnica della trasformata di Fourier dello spettro infrarosso ha dimostrato come le reazioni di rottura del legame C-C e dell'idrogenazione sono altamente competitive e il percorso di reazione è fortemente affetto dalla natura del supporto (Figura 7). [15]

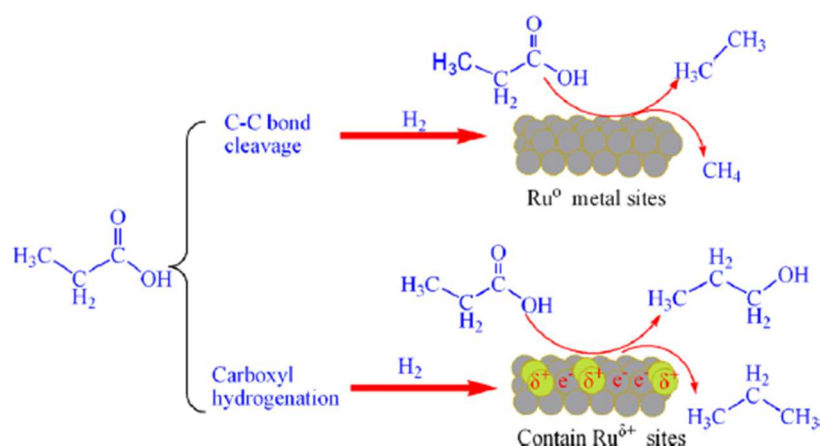


Figura 7: *Differenti percorsi di reazione per acido acetico in base al supporto del Rutenio. Tratto da*

Li et al. propongono l'aggiunta di molibdeno al rutenio che andrebbe a favorire la selettività dell'idrogenazione a $\text{C}=\text{O}$ e di conseguenza dell'alcol a discapito della reazione di scissione del legame C-C. [16]

L'attività di diversi catalizzatori metallici sull'idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa è stata indagata anche da Olcay et al.. Questo Studio è stato svolto misurando l'attività di ogni catalizzatore ad una conversione del 25% ed è risultato che il Ru/C è il più attivo come riportato in Figura 8.

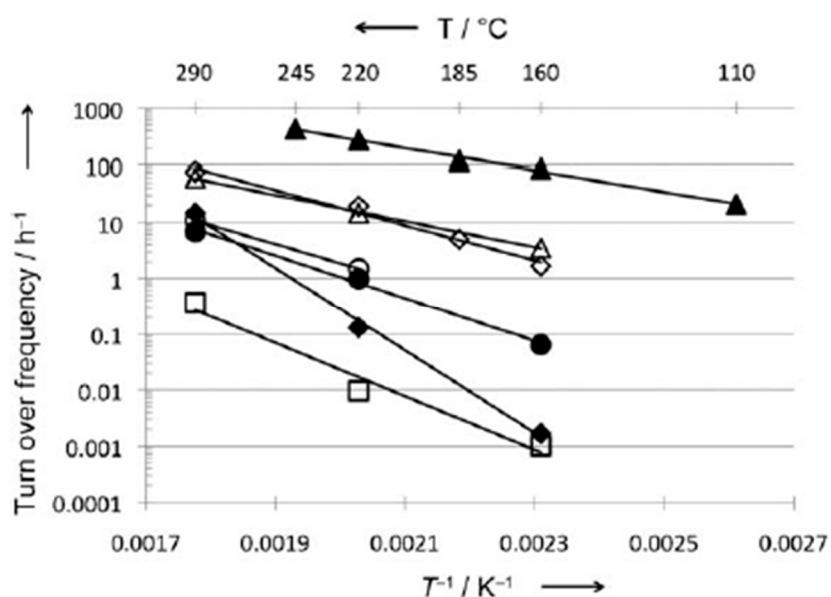


Figura 8: *Turnover frequencies (TOF) di diversi catalizzatori per la reazione di idrogenazione di acido acetico. Condizioni di reazione: Reattore continuo a letto fisso, 10 % wt acido acetico, 110-290° C e velocità spaziale 1-10 h^{-1} . Legenda: :Raney Cu (□) Raney Ni (◆), Rh/C (Δ), Pd/C (●), Pt/C (◇), Ir/Al₂O₃ (○), Ru/C (▲). Tratto da [17]*

Il valore più alto di selettività ad etanolo si ottiene con l'utilizzo del rutenio su carbonio a 160° C. Anche altri catalizzatori hanno buone selettività ma non si arriva ad un valore così alto (Figura 9). [17]

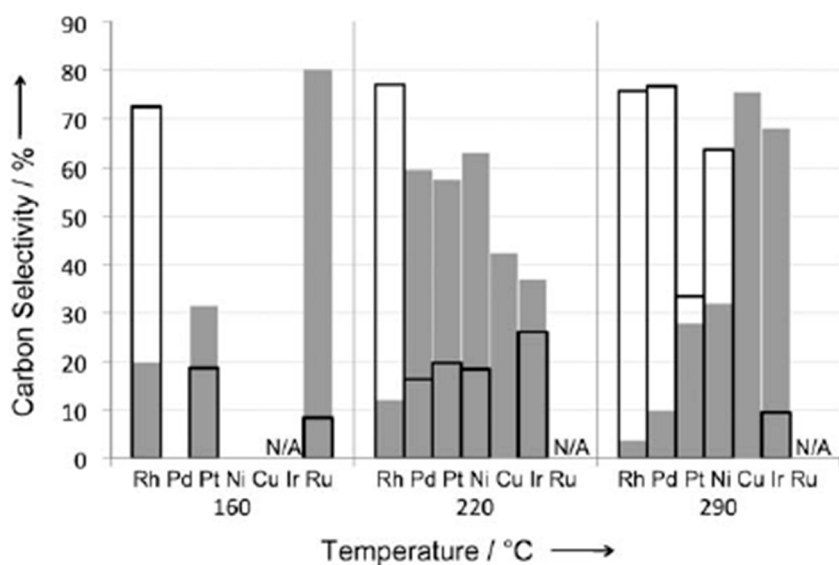


Figura 9: Selettività sulla percentuale di carbonio di etanolo e alcani (metano + etano) a differenti temperature. Condizioni di reazione: Reattore continuo a letto fisso, 10 % wt acido acetico e velocità spaziale 1-10 h⁻¹. Legenda: etanolo (Barra grigia), alcani (Barra bordata), N/A (valori non disponibili). Tratto da [17]

Ma et al. riportano come un altro vantaggio del rutenio metallico è la sua elevata resistenza agli acidi durante la reazione di idrogenazione. [18] L'importanza dell'utilizzo in generale di un catalizzatore è stata indagata da Chin et al. che hanno ottenuto una conversione nulla per l'idrogenazione di acido acetico in assenza di catalizzatore. [19]

Un altro aspetto fondamentale per la reazione di idrogenazione è la presenza di idrogeno tra i reagenti. Questo aspetto è stato analizzato da Chen et al. che hanno testato come varia la conversione dell'acido propionico e la formazione di metano e anidride carbonica durante la reazione in un reattore tubolare continuo. In particolare, per le prime 60 ore è stata mandata una corrente di azoto e poi è stata sostituita da una corrente di idrogeno. La conversione cresce dal 31% al 99% confermando l'importanza di svolgere la reazione in presenza di idrogeno gassoso. Riguardo ai prodotti abbiamo una diminuzione dell'anidride carbonica e un aumento importante del metano (Figura 10). [20]

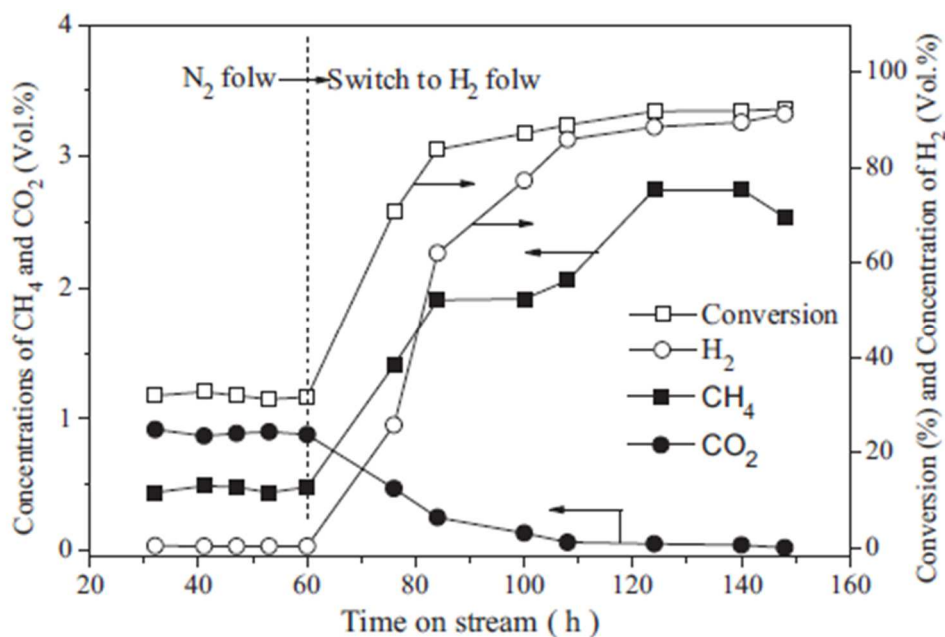


Figura 10: Effetto dell'idrogeno sulla reazione di idrogenazione dell'acido propionico su Ru/ZrO₂. Condizioni operative: 200° C, 6,4 MPa, flusso H₂ o N₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido propionico. Tratto da [20]

2.1. Effetto del tempo di permanenza

Elliott e Hart analizzano la reazione di idrogenazione concentrandosi sulla dipendenza dal tempo prelevando campioni di soluzione dopo 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, e 4 h dopo che il reattore ha raggiunto la temperatura desiderata. La reazione è svolta in un reattore batch con 5% di acido acetico in soluzione acquosa con 200g di acqua e utilizzando come catalizzatore 5g di 7,8% wt Ru/C. Il reattore è riempito con idrogeno gassoso fino ad una pressione di 6,9 MPa, portato a temperatura e mantenuto ad una pressione costante di 13,8 MPa. La reazione dell'acido acetico porta a produzione di etanolo tramite idrogenazione e di etilacetato per condensazione secondaria.

A 150° C (Figura 11) la conversione arriva all'14% con una piccola formazione di etanolo mentre a 200° C (Figura 12) si arriva al 15% di conversione con un 4% di etanolo prodotto. In entrambi i casi la conversione è circa costante nel tempo.

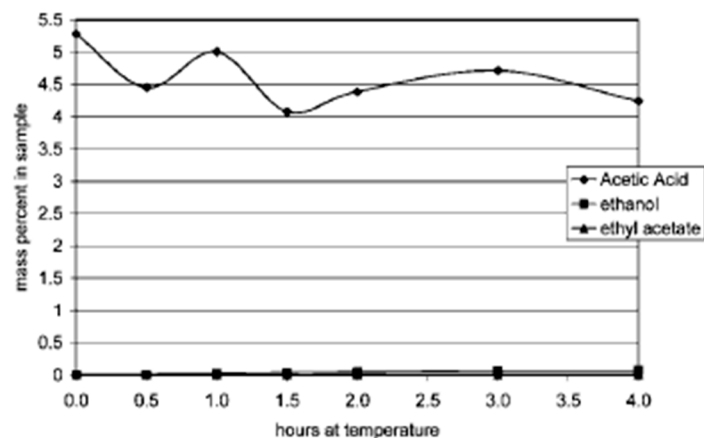


Figura 11: Idrogenazione acido acetico su rutenio a 150° C. Condizioni di reazione: reattore batch, 5g 7,8 wt % Ru/C, 200g soluzione al 5% wt acido acetico, 138 bar. Tratto da [21]

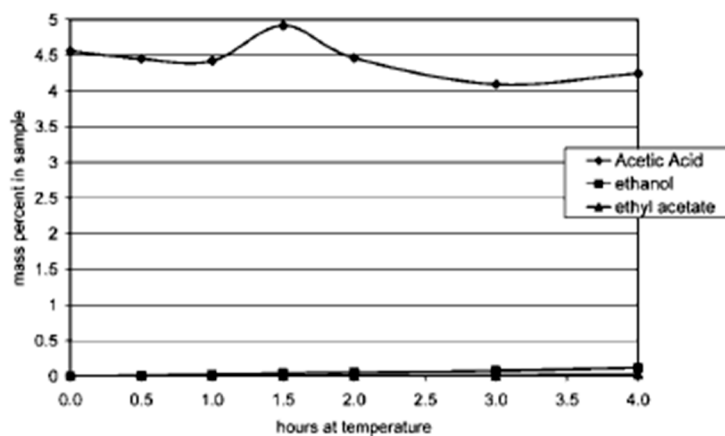


Figura 12: Idrogenazione acido acetico su rutenio a 200° C. Condizioni di reazione: reattore batch, 5g 7,8 wt % Ru/C, 200g soluzione al 5% wt acido acetico, 138 bar. Tratto da [21]

A 250° C abbiamo un grafico (Figura 13) più rilevante in cui vediamo come la conversione dell'acido acetico cresce nel tempo fino al 96% (sul grafico è rappresentata la quantità di acido rimasta in soluzione e ha andamento opposto alla conversione). La curva dell'etanolo ha un massimo dopo 2 ore con una resa del 34% andando poi a scendere fino al 4% per via delle reazioni secondarie che portano alla formazione di metano e anidride carbonica. L'etilacetato è trascurabile. [21]

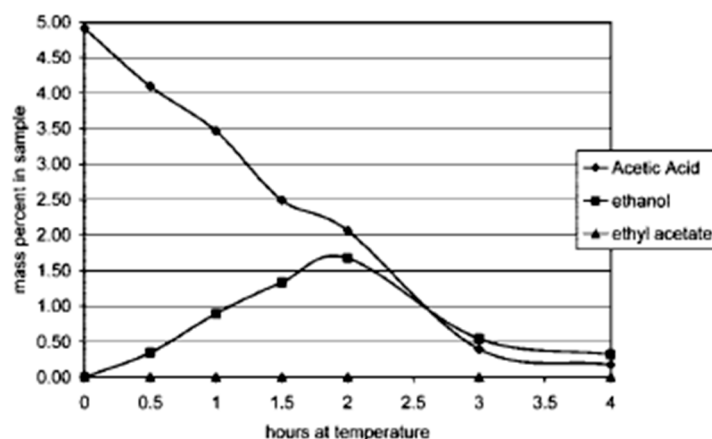


Figura 13: Idrogenazione acido acetico su rutenio a 250° C. Condizioni di reazione: reattore batch, 5g 7,8 wt % Ru/C, 200g soluzione al 5% wt acido acetico, 138 bar. Tratto da [21]

Un risultato molto simile è stato ottenuto da Wan et al. che hanno studiato la reazione di idrogenazione dell'acido acetico catalizzata con Ru/C a 200° C, 89 bar di H₂. La Figura 14 riassume la conversione dell'acido acetico (sull'asse y sinistro) e la selettività di metano, etano, etilacetato ed etanolo (sull'asse y destro). La conversione cresce nel tempo arrivando al 40% dopo 2,5 h. Questo aumento porta ad una diminuzione di 3 volte della selettività dell'etanolo e ad un simile aumento del metano prodotto. L'etano aumenta nel tempo in maniera meno significativa del metano mentre etilacetato resta costante a valori trascurabili. [14]

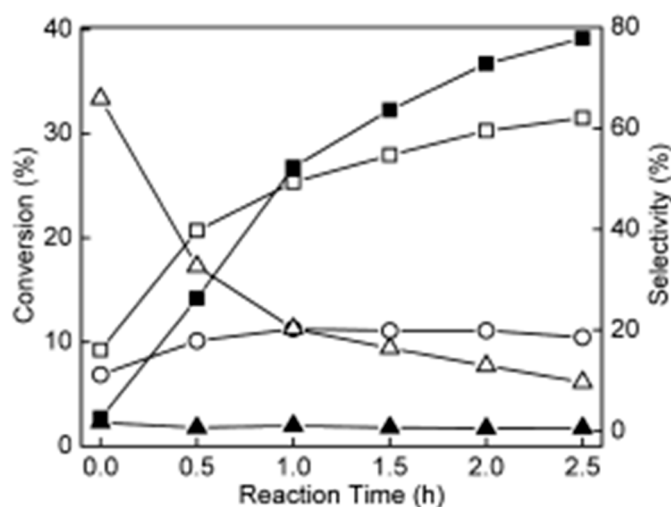


Figura 14: Conversione e selettività per idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa. Condizioni di reazione: 0,2 g di Ru/C, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 200° C, 89 bar di H₂. Legenda: ■ : conversione acido acetico, □ metano, ○ etano, ▲ etilacetato e Δ etanolo. Tratto da [14]

In conclusione, all'aumentare del tempo di permanenza:

- aumenta la conversione dell'acido acetico;
- diminuisce la selettività dell'etanolo;
- aumenta la selettività del metano e dell'etano.

Al fine di ottenere la miglior resa possibile i risultati ottenuti vanno in contrasto tra loro. La condizione ideale sarebbe di avere un'alta conversione di acido acetico per ottenere più prodotti possibile e al contempo un'alta selettività dell'etanolo in modo tale che sia il principale prodotto ottenuto dal processo. Al contrario abbiamo per tempi bassi basse conversioni e alte selettività ad etanolo che portano in termini assoluti ad una piccola produzione di etanolo. Per tempi alti, viceversa, abbiamo alte conversioni ma basse selettività ad alcol etilico che porta ad una produzione minima del prodotto desiderato e aumentano di molto le selettività dei prodotti secondari che non sono utili al nostro scopo come metano ed etano.

2.2. Effetto della temperatura

Uno studio di Chen et al. analizza l'effetto della temperatura sull'idrogenazione di acidi carbossilici su supporto di catalizzatori a base rutenio. Le prove sono state svolte in un reattore continuo con una corrente di idrogeno e una di soluzione acquosa contenente gli acidi carbossilici. In particolare, la Figura 15 rappresenta la conversione e le varie selettività per l'idrogenazione di acido propionico su Ru/C. Le prove sono state svolte a 130-150-170-180-190° C e possiamo osservare come la conversione del propano aumenti in maniera significativa in funzione della temperatura. Al contrario la selettività del propanolo decresce drasticamente con l'aumentare della temperatura. Infine, la temperatura ha un effetto positivo sulla selettività degli alcani prodotti (metano, etano, propano).

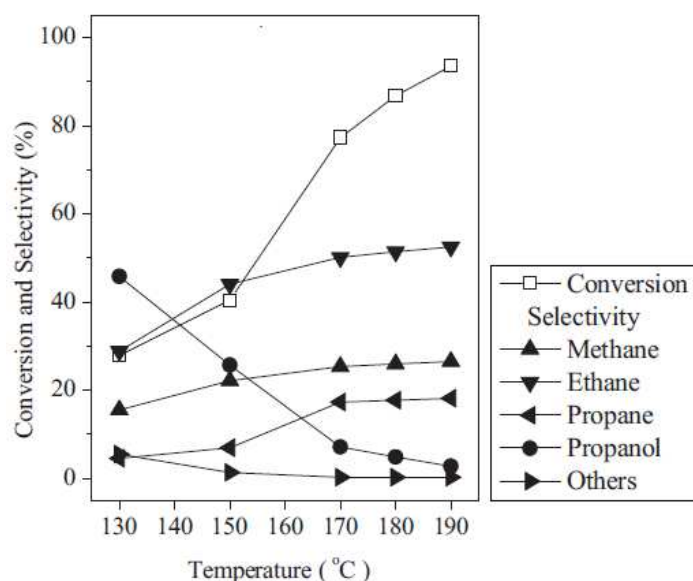


Figura 15: Effetto della temperatura su conversione e selettività. Condizioni operative: 6,4 MPa, flusso H₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido propionico. Modificato da [20]

L'esperimento è stato ripetuto con i principali acidi carbossilici a catena corta quali acido acetico (AA), acido butirrico (BA) e acido isobutirrico (IBA). I risultati riportati in Figura 16 dimostrano come l'andamento sia il medesimo per tutti gli acidi carbossilici con la conversione che cresce con la temperatura e la selettività del rispettivo alcool che decresce. In particolare, per l'acido acetico la conversione passa dal 23,3% a 150° C a 76,9% a 190° C rispetto alla selettività ad etanolo che scende dal 71,7% al 6,6%.

Reactant	Temp. (°C)	Conv. (%)	Selectivity (%)
			Alcohol
AA	150	23.3	71.1
	180	56.4	25.9
	190	76.9	6.9
PA	150	40.4	25.7
	180	86.8	4.8
	190	93.5	2.7
BA	190	93.5	3.3
IBA	190	85.4	7.0

Figura 16: Effetto della temperatura su conversione e selettività (riferita all'alcool con lo stesso numero di carboni dell'acido di partenza) per diversi acidi carbossilici. Condizioni operative: 6,4 MPa, flusso H₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido. Modificato da [20]

Risultati analoghi sono riportati da Wan et al. Che studiano la reazione di idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa su Ru/C a temperature comprese tra i 150 e i 300° C. Dalla Figura 17 vediamo come all'aumentare della temperatura la conversione cresce mentre la selettività decresce passando dal 64% a 150° C a 0% a 300° C. Interessante è il comportamento della selettività di metano e anidride carbonica oltre i 250° C in cui abbiamo un calo della percentuale di metano in favore del diossido di carbonio. Questo è dovuto al cambiamento delle reazioni privilegiate oltre questa temperatura che favorisce la decomposizione dell'acido acetico. [14]

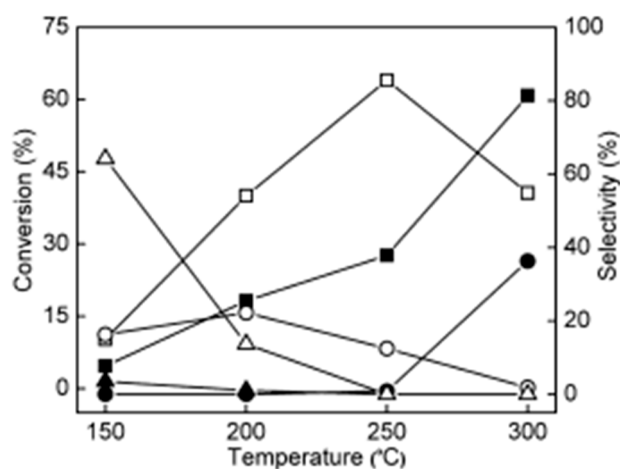


Figura 17: Conversione e selettività per idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa in funzione della temperatura. Condizioni di reazione: 0,2 g di Ru/C, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 48 bar di H₂. Legenda: ■ : conversione acido acetico, □ metano, ● anidride carbonica, ○ etano, ▲ etilacetato, Δ ed etanolo (Δ). Tratto da [14]

In conclusione, all'aumentare della temperatura:

- aumenta la conversione dell'acido acetico;
- diminuisce la selettività dell'etanolo;
- aumenta la selettività del metano (entro i 250° C).

Questi risultati non favoriscono rese elevate della reazione in quanto a basse temperature abbiamo alta selettività ad etanolo ma bassa conversione mentre ad alte temperature abbiamo alte conversioni ma basse rese ad etanolo e la reazione favorisce la produzione di metano. È quindi necessario trovare la migliore temperatura intermedia per ottenere la resa più alta possibile.

2.3. Effetto della pressione

Come visto in precedenza la presenza di idrogeno gassoso durante la reazione gioca un ruolo fondamentale per l'avanzamento dell'idrogenazione. Chen et al. studiano come variando la pressione dell'idrogeno (tra 20 e 100 bar) viene influenzata la conversione e la selettività della reazione di idrogenazione di acido propionico a propanolo. La pressione ha un effetto positivo sulla conversione che aumenta da 46,5% a 20 bar a 89% a 100 bar. La selettività del propanolo aumenta in maniera molto limitata e passa da 1,6% a 3,2% a discapito della selettività del propano (Figura 18). La bassa selettività è dovuta all'alta temperatura (200° C) di reazione che favorisce la rottura del legame C-C favorendo la produzione di metano ed etano.

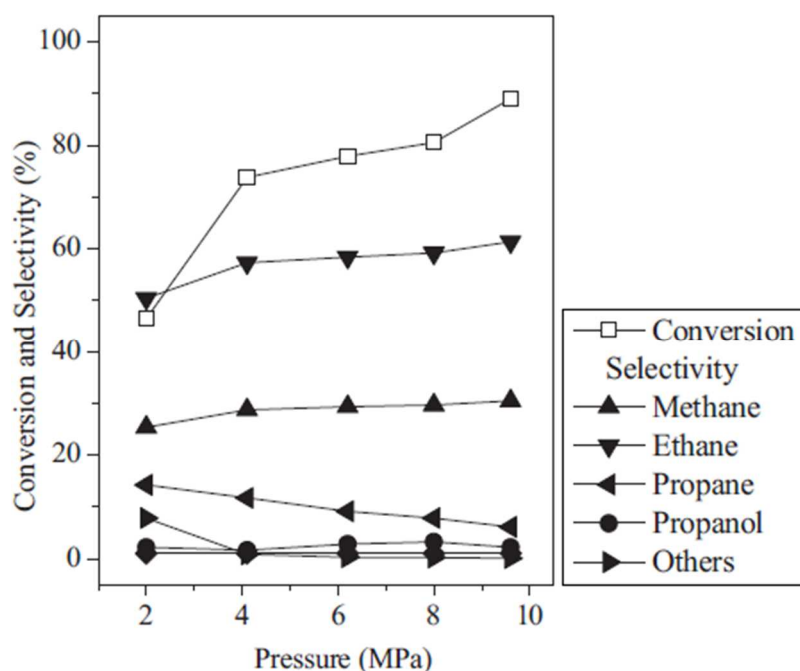


Figura 18: Effetto della pressione su conversione e selettività. Condizioni operative: 200° C, flusso H_2 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido propionico. Modificato da [7]

Alla stessa conclusione arrivano Wan et al. che svolgono l'idrogenazione di acido acetico in un reattore batch utilizzando come catalizzatore il Ru/C. Come riportato in Figura 19 la pressione ha un effetto positivo sia sulla conversione che cresce significativamente che sulla selettività dell'etanolo.

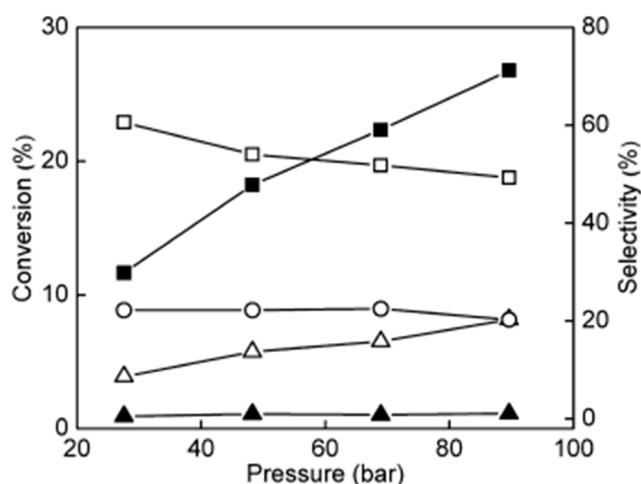


Figura 19: Conversione e selettività per idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa in funzione della pressione parziale di idrogeno. Condizioni di reazione: 0,2 g di Ru/C, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 200° C. Legenda: ■ : conversione acido acetico, □ metano, ○ etano, ▲ etilacetato, Δ ed etanolo. Tratto da [14]

Huber et al. valutano come la selettività dei prodotti a base di carbonio varia con la concentrazione di idrogeno in soluzione confermando quanto abbia un effetto positivo sia sulla produzione di alcol che sull'inibizione della reazione di rottura del legame carbonio-carbonio che porta alla formazione di metano ed etano (Figura 20). [22]

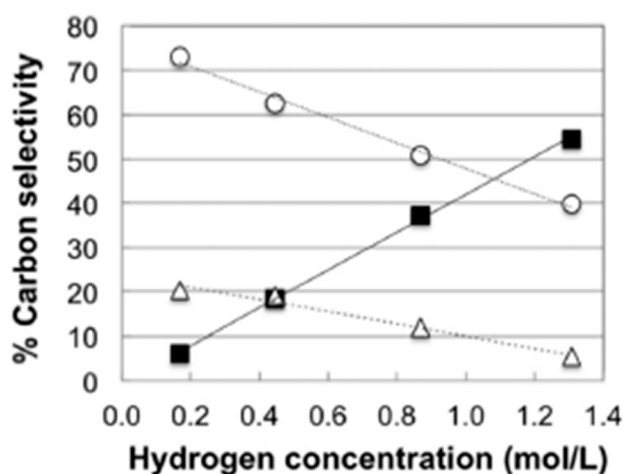


Figura 20: Effetto della concentrazione di idrogeno sulla selettività. Condizioni di reazione: 10% acido acetico in soluzione acquosa, pressione totale 750 psi, atmosfera di idrogeno e elio in differenti rapporti, 185° C, 0,50g 5% Ru/C. Tratto da [22]

In conclusione, all'aumentare della pressione:

- aumenta la conversione dell'acido acetico;
- aumenta la selettività dell'etanolo.

L'aumento di pressione ha un effetto positivo su entrambi i parametri fondamentali per la nostra reazione e quindi per la resa dell'etanolo.

2.4. Effetto del pH

Uno studio di Singh et al. riporta come l'idrogenazione del fenolo in soluzione acquosa su Pt/C e Rh/C è influenzato dal variare del pH. L'aumento del pH per i gruppi platino porta ad un aumento dell'energia del legame idrogeno mentre un legame idrogeno più debole porterebbe una maggiore facilità di addizione di H al substrato reattivo. Per questo i risultati riportano un incremento della reattività al diminuire del pH. La reazione di idrogenazione è svolta con l'utilizzo di una soluzione 172 mM di fenolo in acqua a 20 bar, 80° C in un reattore batch.

Come possiamo vedere in Figura 21, la conversione del fenolo è massima a pH = 1 e decresce all'aumentare del pH fino a pH = 9,2 in cui la conversione è zero. Viene riscontrato lo stesso andamento per il catalizzatore a base rutenio. [23]

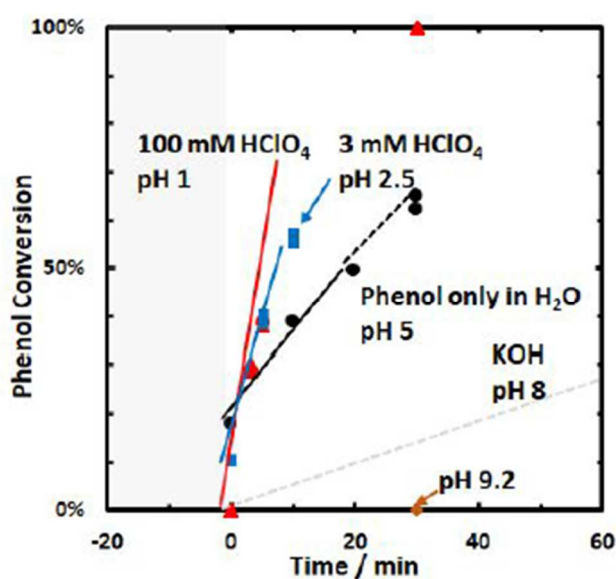


Figura 21: Idrogenazione catalitica del fenolo. Condizioni di reazione: 172 mM di fenolo in acqua, catalizzatore Pt/C, 80° C e 20 bar di H₂. Tratto da [23]

2.5. Scopo della tesi

Lo scopo della tesi è quello di analizzare la reazione di idrogenazione catalitica degli acidi carbossilici, in particolare l'acido acetico e propionico, e i parametri che la caratterizzano per ottimizzare la produzione di alcoli. In un'ottica più ampia si vuole cercare di arrivare ad un riutilizzo sostenibile degli acidi derivanti dagli scarti organici e dalla loro fermentazione per produrre biocombustibili a base alcolica. Gli acidi disponibili per questo processo hanno una diluizione molto elevata in soluzione acquosa e sono principalmente a catena corta.

Per questo abbiamo svolto gli esperimenti utilizzando acido acetico e propionico in acqua. Le prove svolte si possono dividere in 3 parti:

1. studio dei parametri principali della reazione quali tempo di permanenza, pressione e temperatura;
2. studio dell'influenza dei prodotti (alcoli) sulla reazione;
3. studio dell'effetto del pH della soluzione.

Successivamente sono state testate le acque reali fornite dal progetto SATURNO per valutarne il comportamento rispetto all'idrogenazione catalitica e ai parametri studiati in precedenza.

3. *Materiali e Metodi*

3.1. *Reagenti*

I test sono stati svolti utilizzando come reagenti:

- Acido acetico (Sigma Aldrich, purezza > 99%);
- Acido propionico (Sigma Aldrich, purezza > 99%);
- Etanolo (Sigma Aldrich, purezza > 99%).

L'etanolo è stato utilizzato sia come reagente singolo per vederne il percorso di reazione che abbinato ad un acido per vedere l'effetto dei prodotti sulla reazione

Per variare il pH della soluzione sono stati utilizzati in diverse quantità una soluzione 1 M NaOH per il pH basico e una soluzione 0,5 M H₂SO₄ per il pH acido.

Per la reazione di idrogenazione inizialmente abbiamo testato diversi catalizzatori, tra cui Pt/C e alcuni catalizzatori sintetizzati da noi tramite Incipient Dry e Wet Impregnation, e infine abbiamo optato per l'utilizzo di 5% Ru/C.

Il catalizzatore è sintetizzato da Sigma Aldrich ed è sotto forma di polvere nera con un contenuto di acqua minore del 10% e una quantità di rutenio del 5%.

Abbiamo utilizzato un quantitativo di catalizzatore tale per cui il rapporto in peso con i reagenti fosse di 3,17.

3.2. *Reattore*

Tutte le reazioni per la fase sperimentale sono state svolte in un reattore Parr 4566 da 300 ml (Figura 22). Per questo reattore è predisposta una camicia di riscaldamento esterna ma non è presente un sistema di raffreddamento proprio del reattore. Il reattore è dotato di un sistema di controllo Parr 4848 (Figura 23) che controlla e monitora la temperatura e inoltre monitora la pressione del sistema e la velocità di rotazione della girante. Per la miscelazione è stata scelta una girante forata per aumentare la dispersione del gas nel liquido. In Figura 24 è riportato lo schema del reattore batch con la girante e la camicia di riscaldamento.



Figura 22: Sinistra: Reattore Parr senza camicia di riscaldamento. Destra: Reattore Parr con camicia di riscaldamento.



Figura 23: Sistema di controllo Parr 4848.

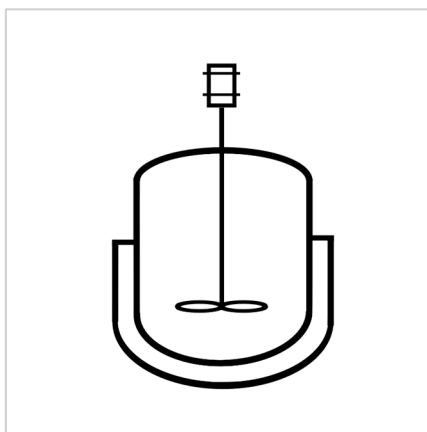


Figura 24: Schema di un reattore batch miscelato e incamiciato. Tratto da [24]

3.3. Sistemi di analisi.

Per le analisi dei prodotti gassosi è stato utilizzato un Micro Gas Cromatografo direttamente collegato con il reattore mentre per analizzare il feed e i prodotti liquidi è necessario prendere dei campioni tramite vial da inserire nell'High Performance Liquid Chromatography.

3.3.1. Micro Gas Cromatografo (μ GC)

La cromatografia gas viene utilizzata per la separazione e l'analisi dei composti volatili, sia organici che inorganici. Secondo la definizione ufficiale data dalla IUPAC “la cromatografia è un metodo fisico di separazione nel quale i componenti da separare sono distribuiti tra due fasi, una delle quali è stazionaria (fase stazionaria) mentre l'altra (la fase mobile) si muove in una direzione definita. La cromatografia ad eluizione è una procedura nella quale la fase mobile passa in continuo attraverso o lungo il letto cromatografico e il campione è alimentato nel sistema in colpi finiti”. [25]

Nel nostro caso i prodotti gassosi vengono analizzati tramite un gas cromatografo Micro GC SRA Instrument My-GC. Questo analizzatore utilizza 2 differenti colonne che rilevano differenti categorie di composti:

- colonna Molsieve con cui è possibile identificare H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 e CO tramite una corrente di Argon (T colonna: $85^\circ C$, T iniezione: $100^\circ C$, P testa colonna: 28 psi)
- colonna PoraPLUT U che riconosce CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} e H_2O in una corrente di elio (T colonna: $80^\circ C$, T iniezione: $90^\circ C$, P testa colonna: 30 psi)

Tramite un detector TCD viene confrontata la conducibilità termica del gas con quella di riferimento dell'inerte e grazie a questi segnali vengo riportati in output dei picchi che ci indicano il composto presente e tramite opportune rette di calibrazione la quantità corrispondente. In Figura 25 e 26 viene riportato un esempio di come appaiono i diagrammi di output del μ GC. I due diagrammi mostrano diversi prodotti, in Figura 25 abbiamo i picchi per idrogeno, ossigeno, azoto e metano mentre in Figura 26 troviamo anidride carbonica, etano, propano e acqua. Possiamo notare come vengano segnalati al proprio tempo di permanenza i picchi dei composti che non sono stati trovati come ad esempio in Figura 25 l'elio o il monossido di carbonio. Il programma del μ GC integra tutti i picchi e ci restituisce la loro area che una volta confrontata con la retta di taratura ci permette di valutare la quantità esatta presente nel gas per ogni prodotto.

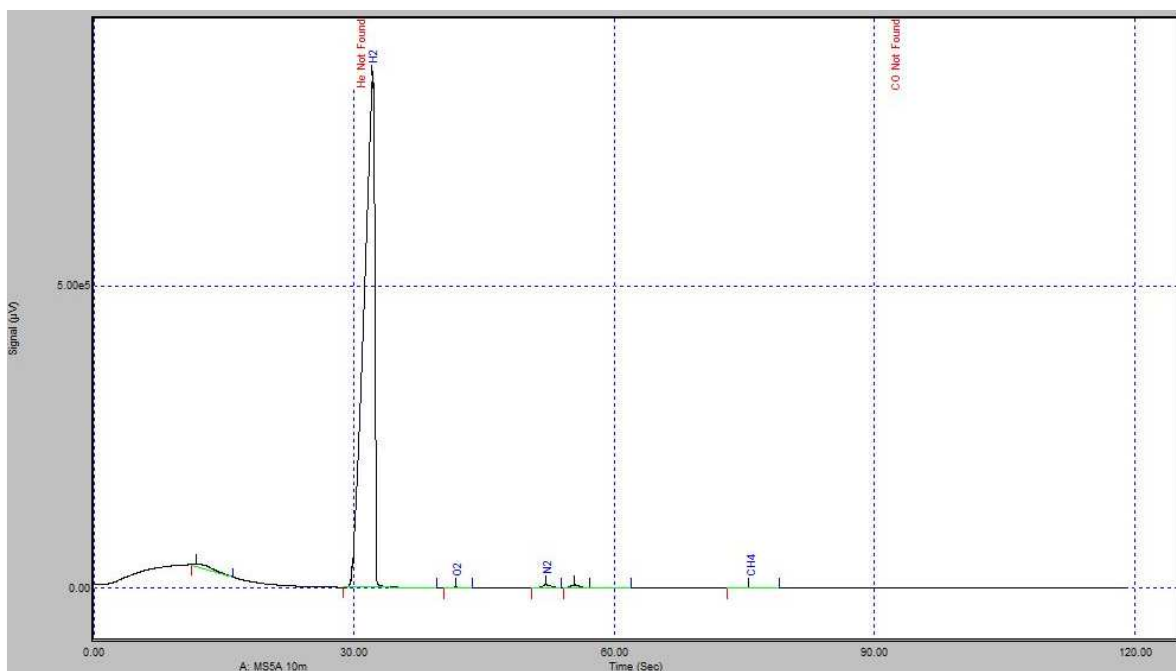


Figura 25:Diagramma A μ GC.

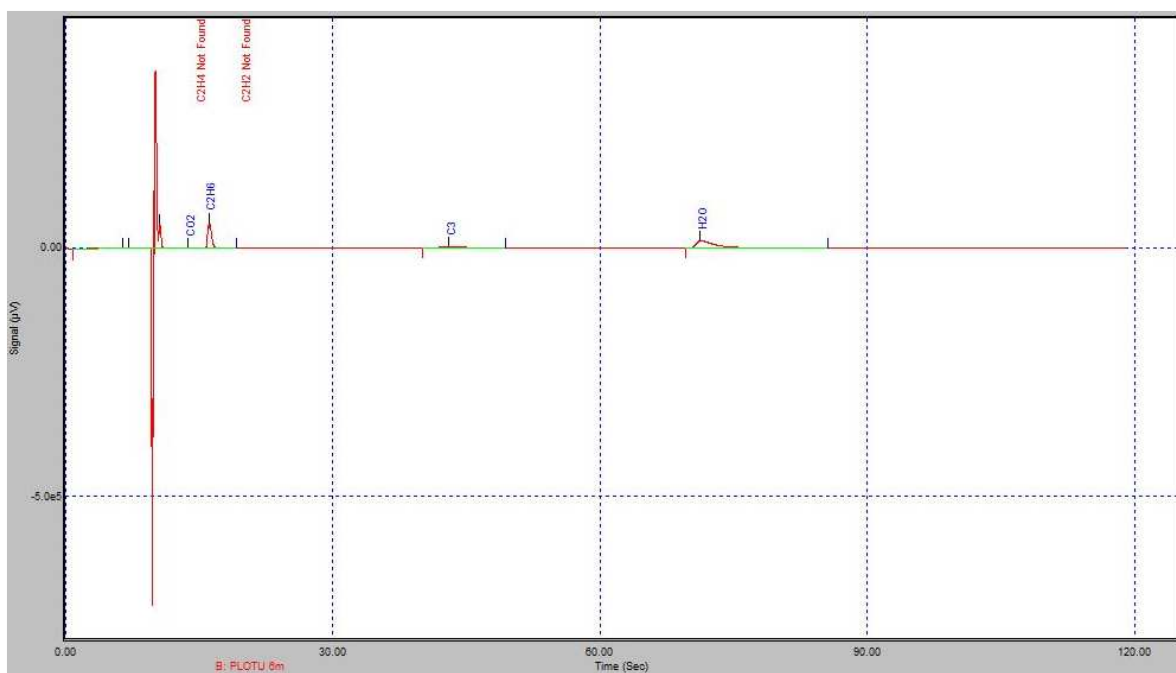


Figura 26: Diagramma B μ GC.

3.3.2. High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

L'HPLC permette di separare 2 o più composti presenti in una soluzione, sono presenti due fasi, una fase stazionaria e una mobile. Questa tecnica sfrutta l'affinità dei composti presenti nella fase mobile (che passa su quella stazionaria) con la fase stazionaria. Più l'affinità è alta più aumenta il tempo con cui il composto attraversa la colonna, in questo modo ho una separazione delle molecole presenti. La cromatografia liquida può sfruttare diverse caratteristiche come ad esempio adsorbimento, lo scambio ionico o la dimensione delle particelle.

Per l'analisi dei composti presenti nella soluzione liquida viene utilizzata l'HPLC. Questa apparecchiatura utilizza una fase mobile composta da H_2SO_4 5mM ad una portata di 0,7 mL/min. Per ogni analisi il campione ha un volume di 10 μL . Viene utilizzata una colonna Rezex ROA Organic acid H^+ (8%) di altezza pari a 300 mm e diametro di 7,8 mm. Per confrontare gli indici di rifrazione del liquido con quelli della fase mobile viene impiegato un Refractive Index Detector (RID). Il programma dello strumento restituisce una serie di picchi da cui è possibile ricavare in base alla posizione il composto presente e in base all'area la quantità.

In Figura 27 sono riportati i grafici forniti dall'HPLC per il feed e per i prodotti di una prova di idrogenazione. Il picco più grande rappresenta l'acido acetico che troviamo ad un tempo di circa 13,8 minuti. Possiamo notare la differenza tra la curva nera dei prodotti e quella viola del feed che rappresenta il reagente consumato durante la reazione.

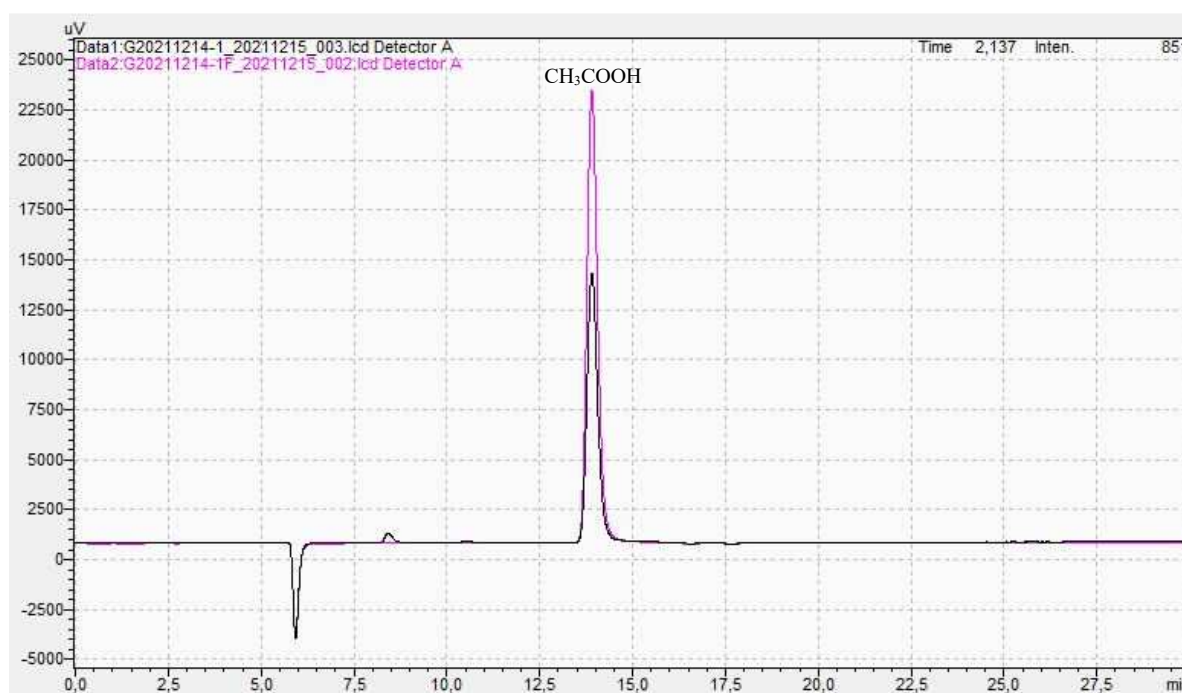


Figura 27: Confronto tra il diagramma dell'HPLC per il feed (linea viola) e per i prodotti (linea nera).

3.4. Procedura sperimentale

Per le prove svolte in laboratorio è stato utilizzato un volume di soluzione di 120 ml tale da consentire un controllo efficace della temperatura. Prima dell'inizio della prova viene svolto un test di tenuta della pressione riempiendo il reattore con 10 bar di azoto, se dopo 10 minuti non vi sono state perdite significative si può procedere allo svuotamento del reattore e al lavaggio dello stesso tramite azoto per rimuovere tutto l'ossigeno presente all'interno. Dopo di che si può riempire il reattore con il gas desiderato (idrogeno o azoto) alla pressione necessaria, si controlla per qualche minuto che non ci siano perdite e si può inserire la camicia di riscaldamento avviando il riscaldamento e la miscelazione. Il tempo di riscaldamento dopo alcune verifiche è stato preso di 1 ora per tutte le prove a 180 gradi e di 1h 10min per le prove a 220 gradi. Finita la prova per velocizzare il processo di raffreddamento viene immerso il reattore in un contenitore pieno d'acqua fino al raggiungimento della temperatura di 22° C. A questo punto si può ridurre la pressione fino a 5/6 bar per consentire l'analisi dei gas attraverso il μ GC. Verificato che le analisi siano andate a buon fine si può svuotare e smontare il reattore per recuperare il liquido. La soluzione viene filtrata per separare il catalizzatore e poi vengono presi dei campioni di liquido da analizzare nell'HPLC. Il filtro viene essiccato in forno per recuperare il catalizzatore. Durante la prova viene anche preso un campione di soluzione iniziale prima di inserire il liner nel reattore da analizzare all'HPLC per controllare che le misure fatte in fase di preparazione siano corrette. Come ulteriore verifica dell'attendibilità dei dati per ogni test viene calcolato il bilancio sul carbonio tra reagenti e prodotti ottenuti per controllare che non ci siano state perdite o errori procedurali.

Per il calcolo di conversione (3.1), selettività (3.2) e resa (3.3) sono state utilizzate le seguenti formule:

$$conversione = \frac{C_{CH_3COOH\ reagenti} - C_{CH_3COOH\ prodotti}}{C_{CH_3COOH\ reagenti}} \quad (3.1)$$

$$selettività = \frac{C_{CH_3CH_2OH\ prodotti}}{C_{CH_3COOH\ reagenti} - C_{CH_3COOH\ prodotti}} \quad (3.2)$$

$$resa = conversione \cdot selettività \quad (3.3)$$

Dove C_x è la concentrazione del composto x.

4. Risultati

L'obiettivo della tesi è quello di valutare i principali parametri della reazione di idrogenazione degli acidi carbossilici per ottenere la più alta resa in alcoli possibile. Inizialmente abbiamo analizzato una soluzione acquosa ideale di solo acido acetico o propionico. Come primo step abbiamo considerato il tempo di permanenza, la temperatura e la pressione che sono alla base di ogni reazione chimica. Valutate tutte le possibili combinazioni di questi parametri e trovata la migliore è stato possibile svolgere gli altri test per comprendere gli eventuali effetti inibenti dei prodotti e la dipendenza della reazione dal pH. Successivamente, abbiamo testato le acque reali.

4.1. Effetto di t , T , P sulla reazione

Per valutare la reazione di idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa abbiamo ripetuto la reazione variando:

- il tempo di reazione tra 0 h, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h;
- la temperatura tra 180° C e 220° C;
- la pressione tra 0 bar, 15 bar e 45 bar di idrogeno

Nella prova a 0 bar il reattore viene riempito con 2 bar di azoto per lavorare a pressione maggiore di quella ambientale ed avere alla fine della reazione una forza spingente sufficiente per mandare i gas al μ GC e svolgere le analisi.

In queste prove sono stati utilizzati acido acetico in soluzione acquosa e Ru/C come catalizzatore.

4.1.1. Conversione, selettività e resa

Iniziamo a vedere l'andamento della conversione dell'acido acetico in funzione del tempo.

Come possiamo osservare dalla Figura 28 l'andamento di tutte le reazioni è simile ad eccezione della linea verde che rappresenta la prova a 180° C e 0 bar. Infatti, in questo caso la reazione non è in condizioni sufficienti a reagire e la conversione resta circa costante a 0. Per le altre abbiamo un andamento crescente che tende ad una conversione completa al crescere del tempo di reazione. Si può osservare la tendenza a raggiungere la conversione completa nella reazione rappresentata dalla linea rosso scuro che essendo alle condizioni più estreme (220° C e 45 bar) riesce a raggiungere il massimo dopo sole 3 h.

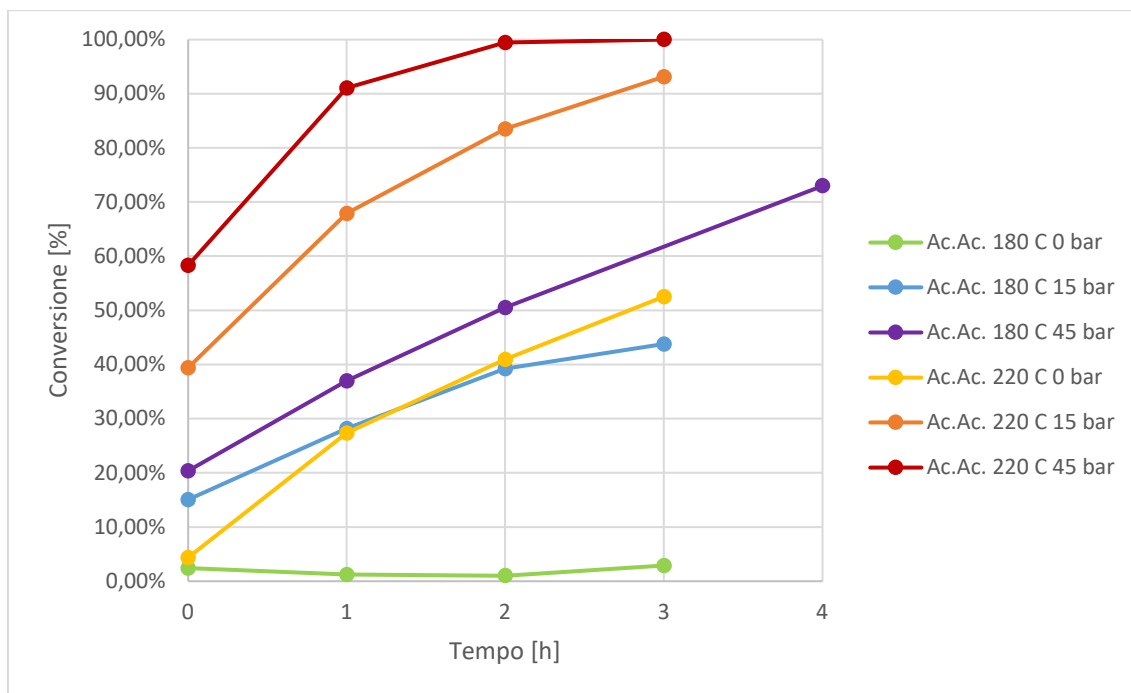


Figura 28: Conversione acido acetico in funzione del tempo a diverse temperature e pressioni.
Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

La Figura 29 rappresenta invece la selettività dell'etanolo in funzione del tempo. Al contrario della conversione, per tutte le reazioni decresce con il tempo arrivando in molti casi a 0. Escludiamo la reazione a 180° C e 0 bar in cui non essendoci conversione non abbiamo etanolo nei prodotti. Questo è dovuto alla tendenza dell'acido acetico di formare metano che è il prodotto più stabile e quindi il più favorito della reazione di idrogenazione mentre l'etanolo è un intermedio di reazione instabile, per questo è destinato a reagire e scomparire dai prodotti aumentando il tempo di reazione.

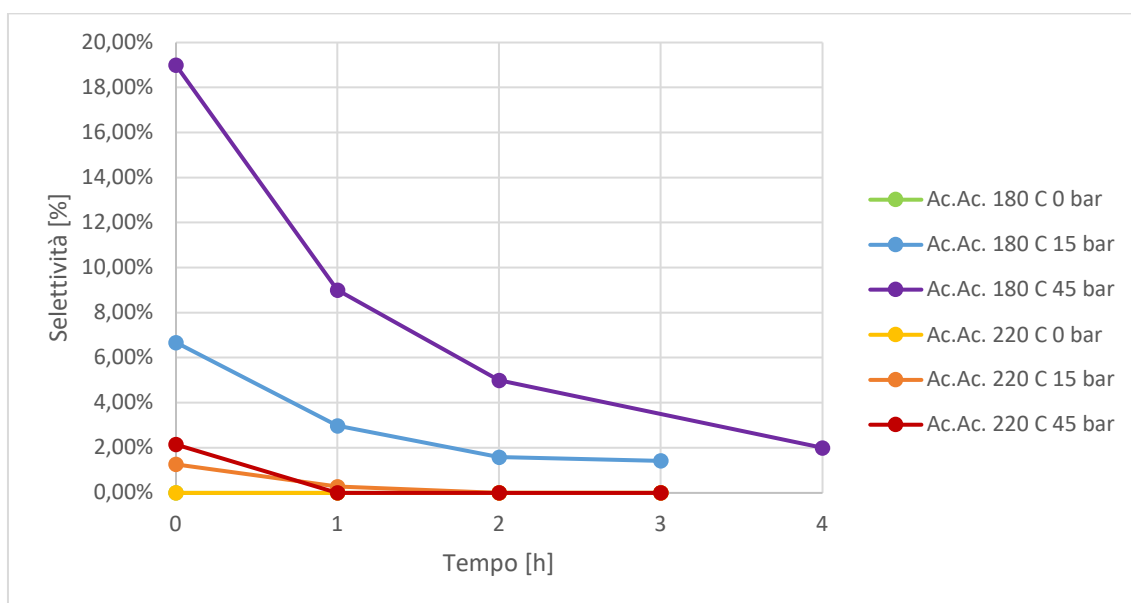


Figura 29: Selettività dell'etanolo in funzione di tempo a differenti temperature e pressioni.
Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

Mettendo insieme i dati della Figura 28 e 29 troviamo la resa che è il parametro principale per capire se una reazione è poi applicabile in ambito industriale (Figura 30). La resa ottenuta è bassa per tutte le reazioni e tende a decrescere con il tempo di reazione. Il grafico mette insieme le due tendenze opposte della conversione e della selettività. Se da un lato la conversione in alcuni casi ha raggiunto anche dei valori molto buoni dall'altro lato la selettività raggiunta non ha mai superato il 20% andando ad influire pesantemente sulla resa. Abbiamo quindi una reazione in cui a tempi bassi abbiamo conversioni molto basse e selettività alte relativamente alle nostre prove ma basse in valore assoluto e a tempi alti abbiamo buone o ottime conversioni ma selettività tendente a 0 che porta la resa a valori non significativi per entrambe le configurazioni.

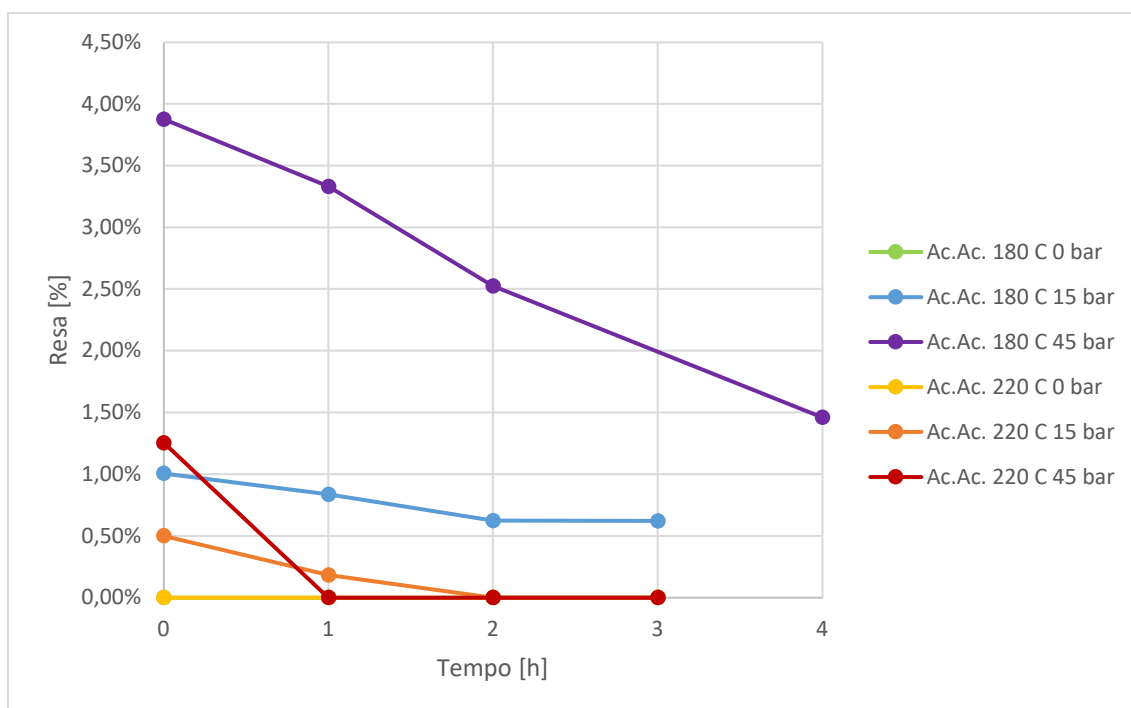


Figura 30: Resa dell'etanolo in funzione di tempo a differenti temperature e pressioni. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

Nonostante i risultati di resa non siano alti la tendenza delle prove è in linea con la letteratura esposta in precedenza, analizziamo quindi come sono influenzati i dati dalla Temperatura.

I dati di conversione, selettività e resa sono riassunti nella Tabella 1 in cui sono riportanti i parametri usati per ogni prova.

Tabella 1: Conversione dell'acido acetico, Selettività e Resa dell'etanolo in funzione di tempo, temperatura e pressione. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

TEMPO [h]	TEMPERATURA [°C]	PRESSIONE H ₂ [bar]	CONVERSIONE ACIDO ACETICO	SELETTIVITÀ ETANOLO	RESA ETANOLO
0	180	0	2,45%	0,00%	0,00%
1	180	0	1,26%	0,00%	0,00%
2	180	0	1,05%	0,00%	0,00%
3	180	0	2,90%	0,00%	0,00%
0	180	15	15,07%	6,68%	1,01%
1	180	15	28,19%	2,97%	0,84%
2	180	15	39,21%	1,59%	0,62%
3	180	15	43,78%	1,42%	0,62%
0	180	45	20,40%	19,00%	3,88%
1	180	45	37,00%	9,00%	3,33%
2	180	45	50,50%	5,00%	2,53%
4	180	45	73,00%	2,00%	1,46%
0	220	0	4,37%	0,00%	0,00%
1	220	0	27,36%	0,00%	0,00%
2	220	0	40,92%	0,00%	0,00%
3	220	0	52,54%	0,00%	0,00%
0	220	15	39,41%	1,27%	0,50%
1	220	15	67,90%	0,27%	0,18%
2	220	15	83,49%	0,00%	0,00%
3	220	15	93,14%	0,00%	0,00%
0	220	45	58,33%	2,15%	1,25%
1	220	45	91,06%	0,00%	0,00%
2	220	45	99,45%	0,00%	0,00%
3	220	45	100,00%	0,00%	0,00%

La Figura 31, 32 e 33 riporta i dati a parità di pressione, per tutti i valori di pressione la temperatura ha un effetto positivo sulla conversione aumentandola di molti punti percentuali.

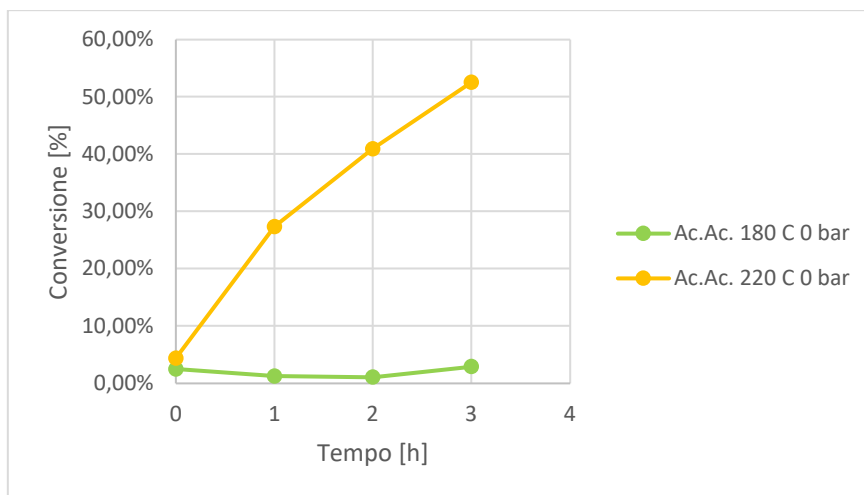


Figura 31: Conversione acido acetico a 0 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

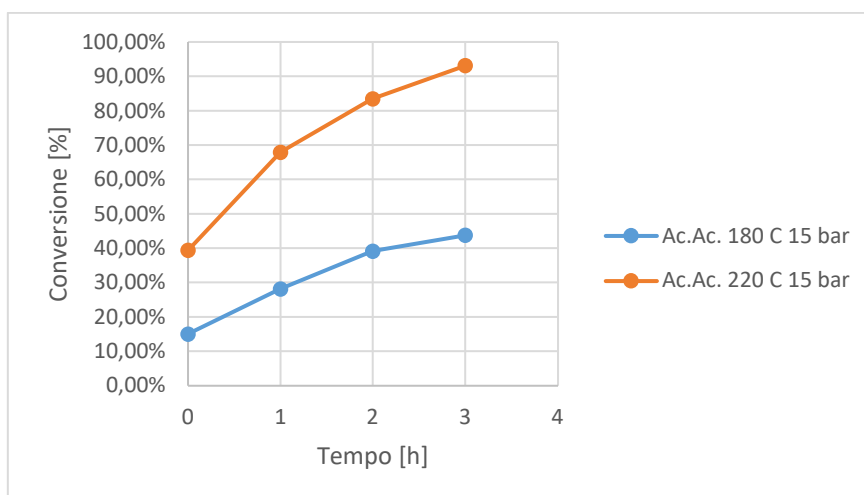


Figura 32: Conversione acido acetico a 15 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

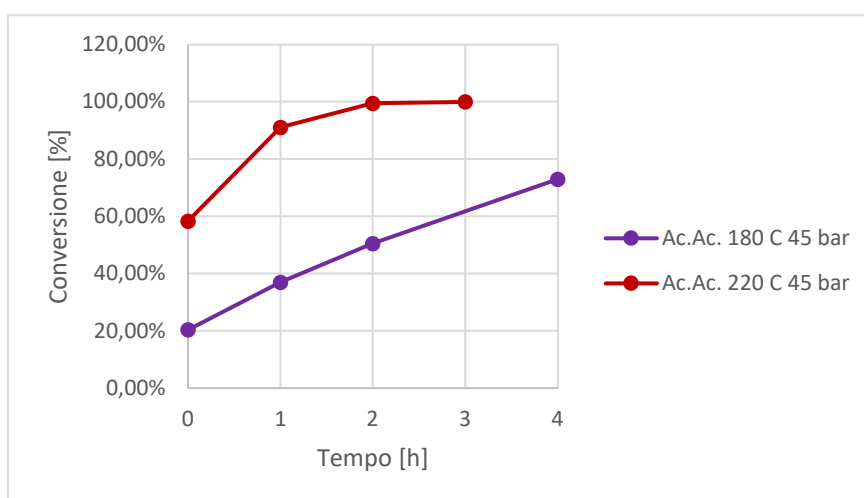


Figura 33: Conversione acido acetico a 45 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

Nonostante la conversione maggiore per temperature maggiori la selettività dell'etanolo scende sensibilmente arrivando a 0 per la maggior parte delle prove a 220° C (Figura 34, 35, 36). Questo conferma come il metano sia il prodotto favorito a temperature elevate.

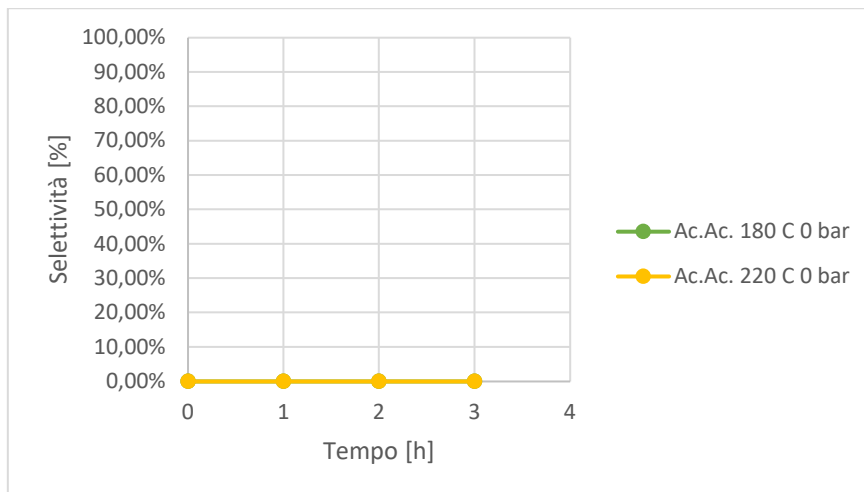


Figura 34: Selettività etanolo a 0 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

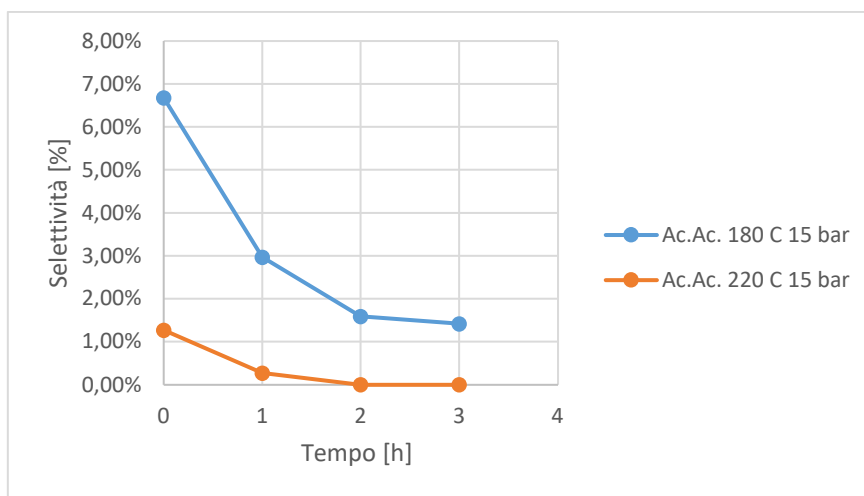


Figura 35: Selettività etanolo a 15 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

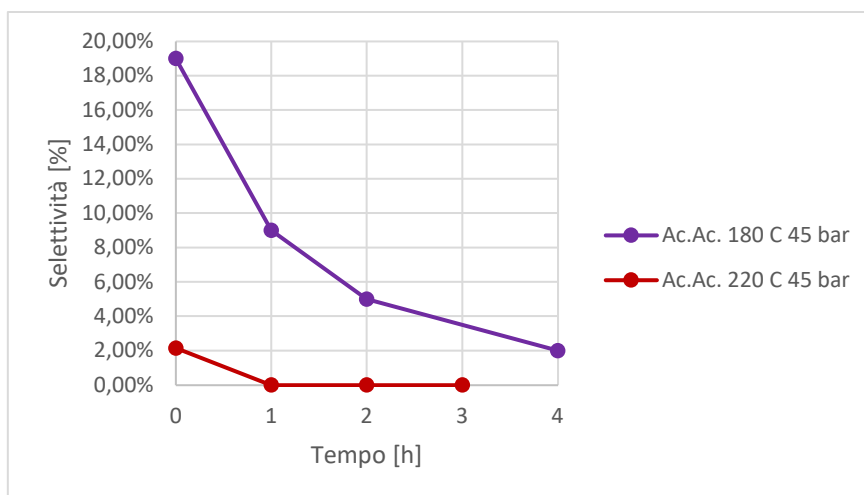


Figura 36: Selettività etanolo a 45 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

La Figura 34 conferma quanto sia importante la presenza di idrogeno per la reazione che infatti in atmosfera inerte non si riesce a produrre etanolo.

I grafici della resa sono poco rilevanti in quanto per le reazioni a 220° C è quasi nulla per tutte le reazioni, mentre ha valori superiori per le prove a 180° C. Possiamo quindi affermare che la temperatura ha un effetto benefico sulla conversione ma negativo sulla selettività e di conseguenza sulla resa generale della reazione.

Come ultimo parametro la Figura 37 e 38 mostra come la conversione varia a temperatura costante. Per entrambi i valori la conversione aumenta aumentando la pressione. Inoltre vediamo come quando non viene utilizzato l'idrogeno per pressurizzare la conversione è molto minore, nel caso a 180° C è addirittura nulla. Questo a dimostrazione dell'importanza dell'idrogeno come reagente per l'idrogenazione.

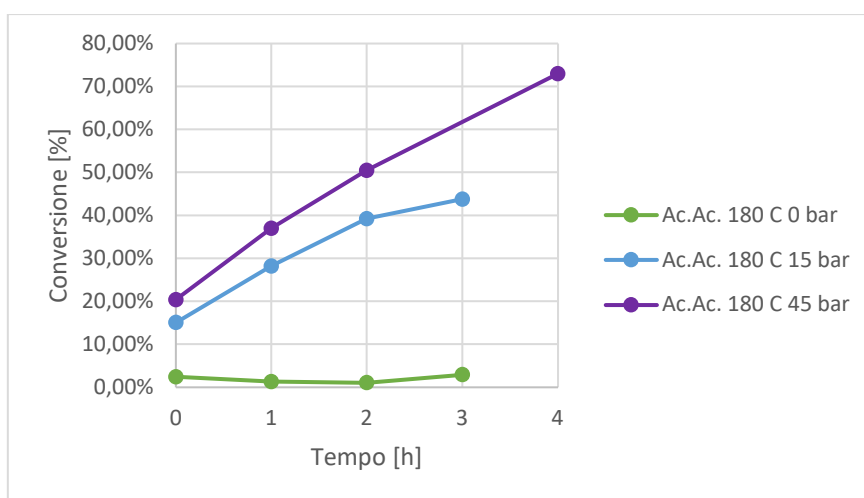


Figura 37: Conversione acido acetico a 180 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

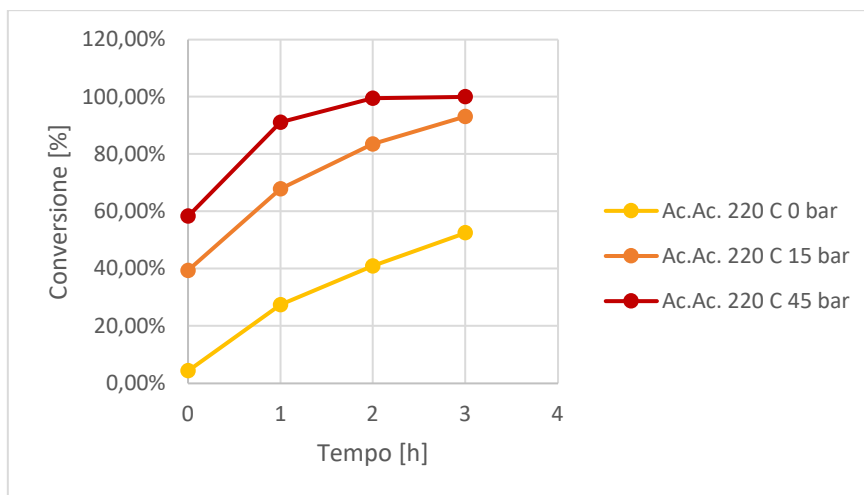


Figura 38: Conversione acido acetico a 220 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

La selettività (Figura 39 e 40) cresce allo stesso modo aumentando la pressione e di conseguenza anche la resa è favorita da pressioni alte essendo favoriti entrambi i suoi fattori.

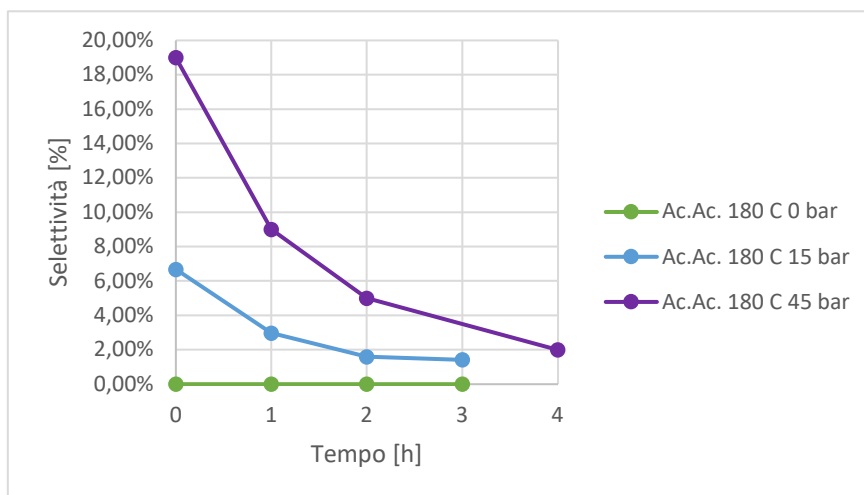


Figura 39: Selettività etanolo a 180 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

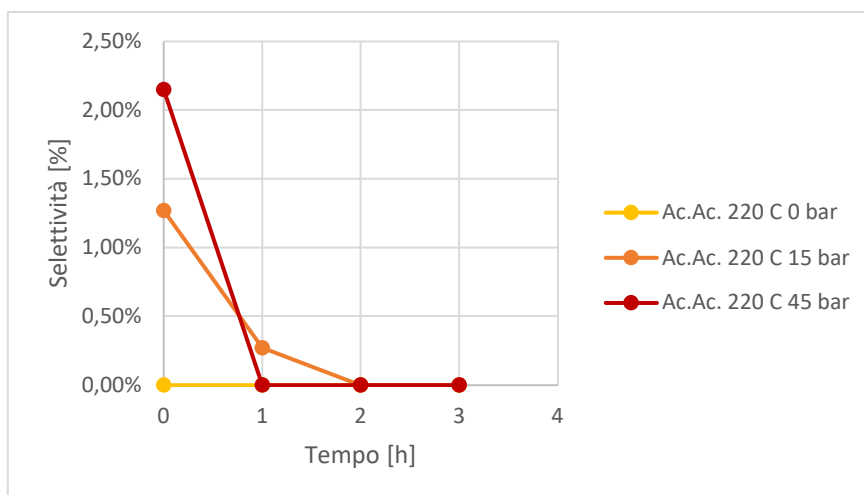


Figura 40: Selettività etanolo a 180 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

In conclusione, abbiamo osservato sperimentalmente come:

Conversione acido acetico ↑	⇒	t ↑	T ↑	P ↑
Selettività etanolo ↑	⇒	t ↓	T ↓	P ↑
Resa etanolo ↑	⇒	t ↓	T ↓	P ↑

Nelle nostre condizioni la produzione di etanolo è favorita per tempi bassi, temperature basse e pressioni di idrogeno alte. Tutti i risultati ottenuti confermano quanto trovato in letteratura e dimostrano che avendo comportamenti opposti rispetto a conversione e selettività dell'etanolo è complicato ottenere rese elevate.

4.1.2. Analisi dei prodotti della reazione

I prodotti della reazione sono stati analizzati grazie all'HPLC per quelli presenti in fase liquida e grazie al µGC quelli in fase gassosa.

L'analisi della soluzione acquosa ha rilevato:

- l'acido acetico che rappresenta il reagente rimasto;
- l'etanolo che è il nostro obiettivo primario.

Mentre nei gas sono presenti:

- tracce di ossigeno derivanti dalla non completa pulizia dell'atmosfera presente nel reattore, queste non verranno prese in considerazione nella successiva trattazione;
- metano che è il principale prodotto dell'idrogenazione;
- anidride carbonica;
- etano.

In Tabella 2 sono riportati tutti i valori in millimoli dei reagenti e dei prodotti della reazione.

Tabella 2: Reagenti e prodotti della reazione di idrogenazione in funzione di tempo, temperatura e pressione. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

Condizioni operative			REAGENTI [mmol]	PRODOTTI [mmol]				
t [h]	T [C]	P [bar]	Ac. Ac. (Liq)	Ac. Ac. (Liq)	EtOH (Liq)	CH ₄ (Gas)	CO ₂ (Gas)	C ₂ H ₆ (Gas)
0	180	0	17,6	17,2	0	0	0,10	0
1	180	0	17,4	17,2	0	0	0,10	0
2	180	0	17,3	17,1	0	0	0,10	0
3	180	0	17,5	17,0	0	0,05	0,40	0,002
0	180	15	17,4	14,8	0,20	3,50	0,10	0,90
1	180	15	17,8	12,8	0,10	7,00	0,02	1,60
2	180	15	17,7	10,8	0,10	10,50	0,20	1,90
3	180	15	17,4	9,8	0,10	11,50	0,01	2,60
0	180	45	17,2	13,7	0,70	4,30	0,10	0,70
1	180	45	17,5	11,0	0,60	8,70	0,20	1,30
2	180	45	17,6	8,7	0,40	13,60	0,20	1,80
4	180	45	17,4	4,7	0,20	22,10	0,10	2,70
0	220	0	18,0	17,2	0	0	0,20	0
1	220	0	17,7	12,9	0	3,60	4,00	0,10
2	220	0	17,6	10,4	0	5,90	5,70	0,10
3	220	0	17,6	8,4	0	7,40	7,10	0,20
0	220	15	17,6	10,6	0,10	11,30	0,50	1,10
1	220	15	17,7	5,7	0,03	21,30	0,30	2,60
2	220	15	17,6	2,9	0	25,30	0,20	2,50
3	220	15	17,0	1,2	0	29,80	0,10	2,60
0	220	45	17,4	7,2	0,20	16,80	0,04	1,80
1	220	45	17,2	1,5	0	29,30	0,50	2,60
2	220	45	17,6	0,1	0	32,20	0,20	2,80
3	220	45	17,6	0,1	0	33,50	0,10	3,20

Per un confronto visivo in Figura 41 sono riportati i prodotti dell'idrogenazione di acido acetico a 180 C e 45 bar che sono risultate le condizioni di reazione migliori. Si osserva come, escludendo l'acido non reagito, il metano sia il decisamente prevalente sugli altri composti ed aumenta con l'aumentare del tempo e di conseguenza della conversione dell'acido acetico. Questo conferma come la reazione tenda a produrre metano. Lo stesso comportamento è presente in tutte le condizioni di temperatura e pressione analizzate. L'elevata presenza di metano e parzialmente di etano rispecchiano la teoria per la quale il rutenio favorisca la reazione

di rottura del legame carbonio-carbonio a discapito della reazione di idrogenazione del legame carbonio=ossigeno.

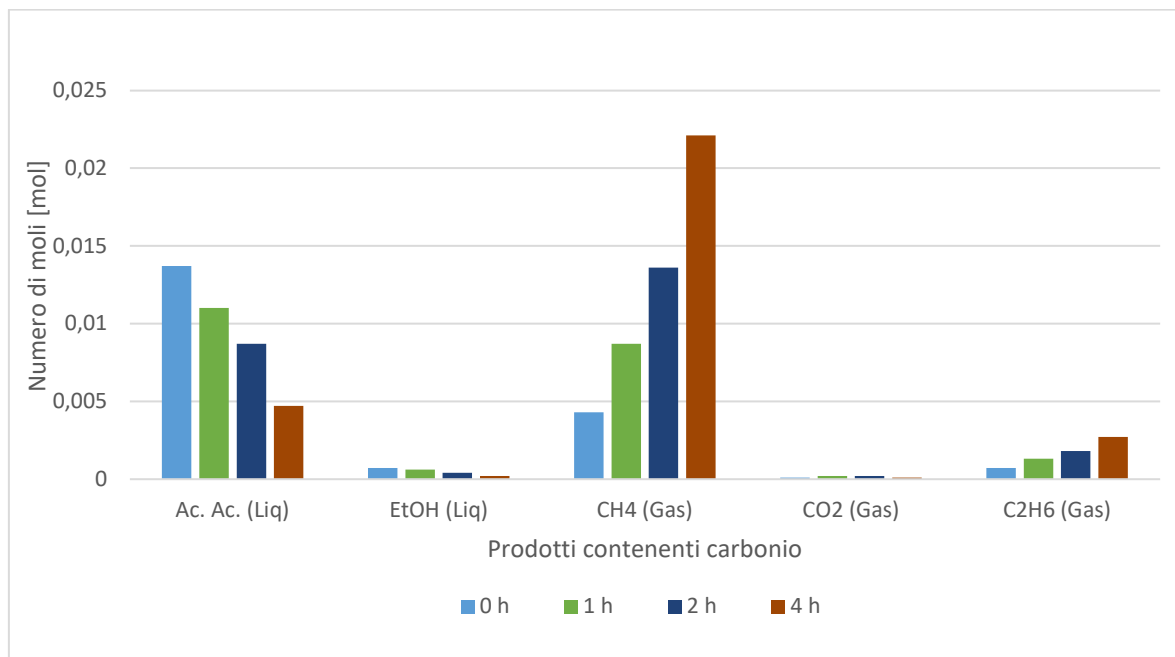


Figura 41: Prodotti contenenti carbonio della reazione a 180 C e 45 bar in funzione del tempo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

Possiamo ora analizzare singolarmente i prodotti. Partiamo dall'acido acetico (Figura 42) che rappresenta la quantità non reagita, per questo il suo andamento è opposto a quello della conversione. Il numero di moli scende nel tempo e a parità di tempo diminuisce con il crescere della pressione e la temperatura.

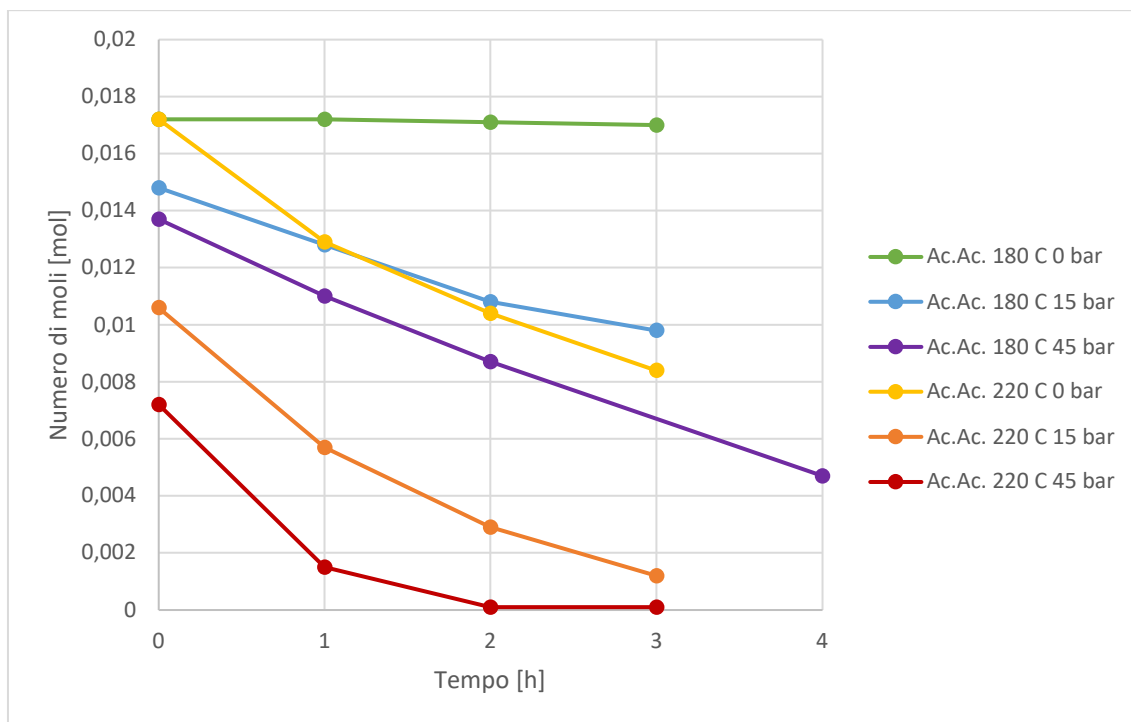


Figura 42: Andamento dell'acido acetico (Prodotto) in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H_2O ; 0,334 g 5% Ru/C.

L'etanolo (Figura 43) prodotto dalla reazione segue invece il comportamento della selettività.

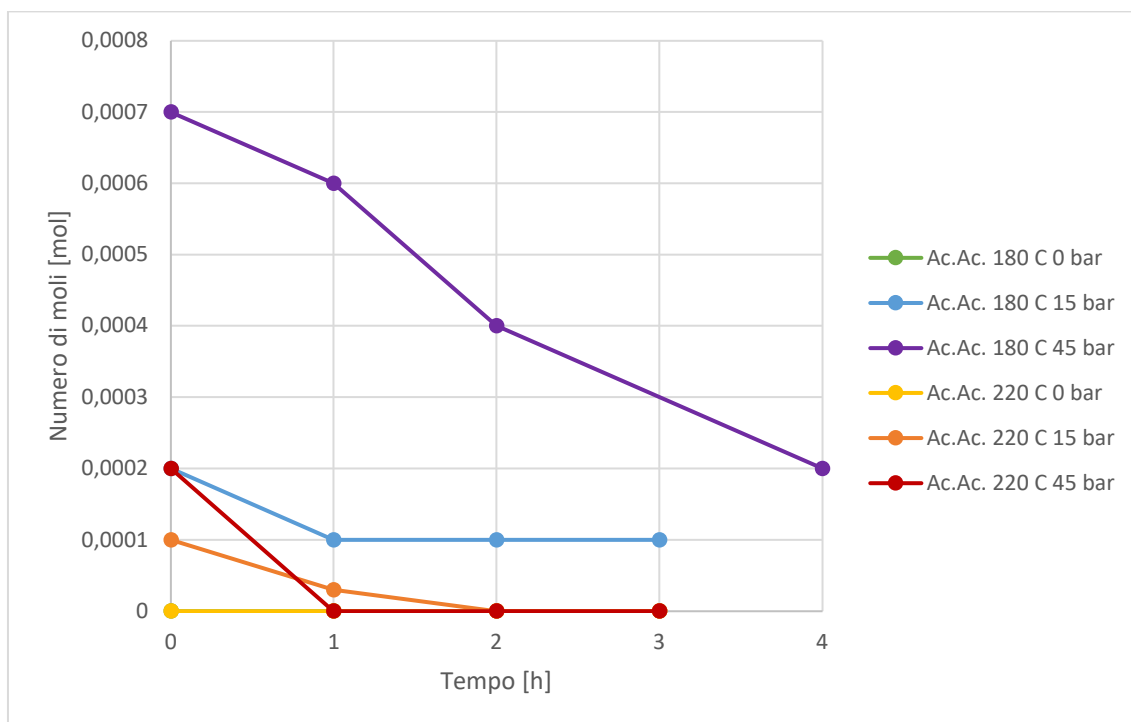


Figura 43: Andamento dell'etanolo (Prodotto) in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H_2O ; 0,334 g 5% Ru/C.

Per i composti gassosi analizziamo il metano (Figura 44) che data la sua quantità è quello più rilevante. Il metano ha lo stesso andamento della conversione, infatti, essendo il prodotto principale più acido reagisce e più se ne forma. Lo stesso andamento si osserva per l'etano.

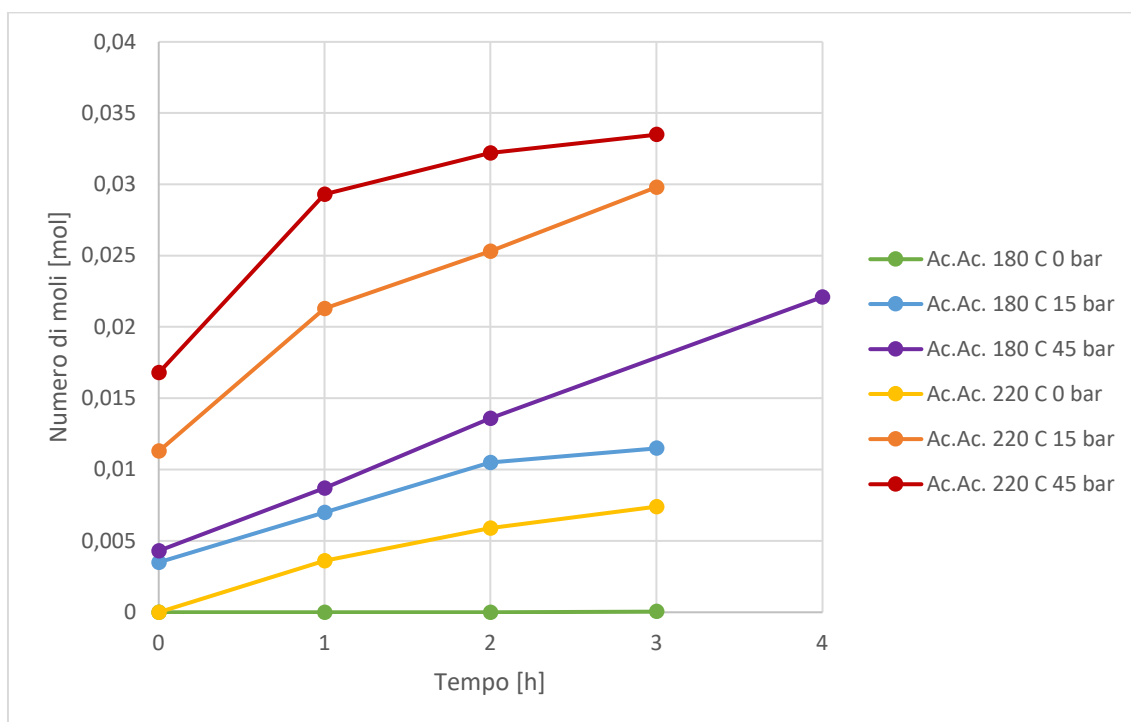


Figura 44: Andamento del metano (Prodotto) in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

I dati presenti nella Tabella 2 sono riassunti in Figura 45 e 46 a conferma che lo stesso andamento della prova a 180° C e 45 bar (Figura 41) può essere ritrovata in tutte le prove. I grafici sono suddivisi per tipologia di prodotto e a sua volta ogni prodotto è formato da 4 blocchi in base al tempo di reazione contenente le 3 pressioni operative. Si nota subito come la quantità dei reagenti gassosi sia molto più alta dell'etanolo (escludiamo l'acido in quanto è un reagente non reagito).

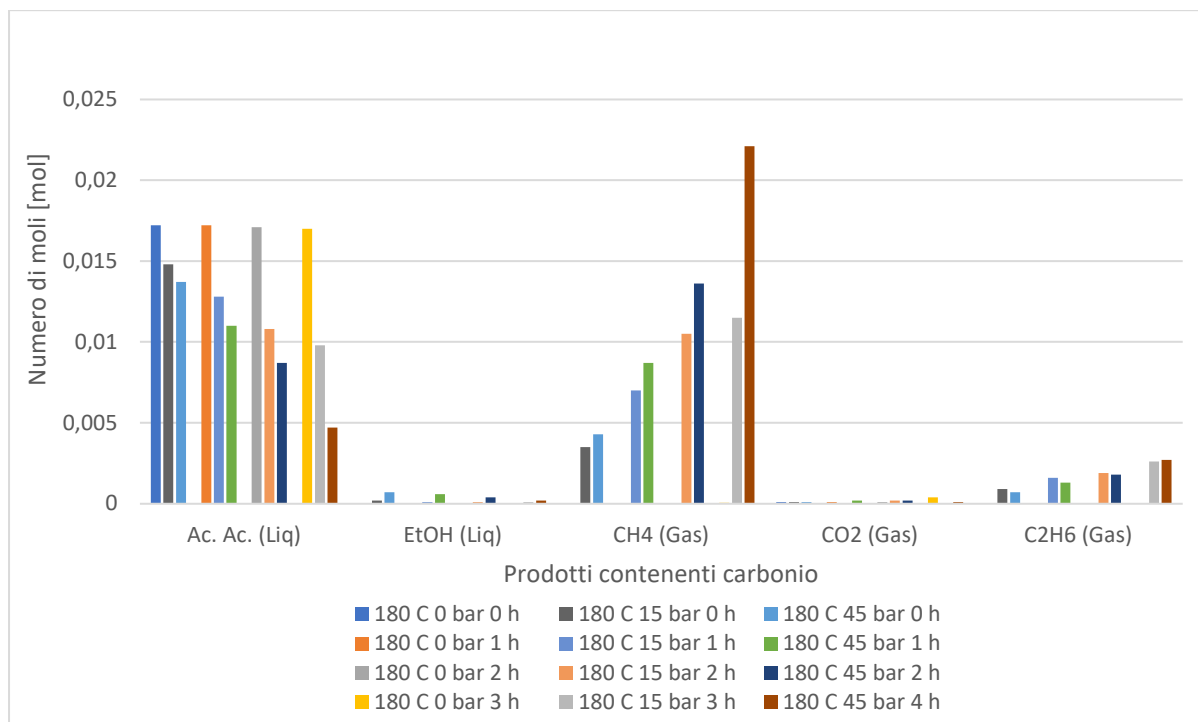


Figura 45: Prodotti contenenti carbonio della reazione a 180 C in funzione di tempo e temperatura. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

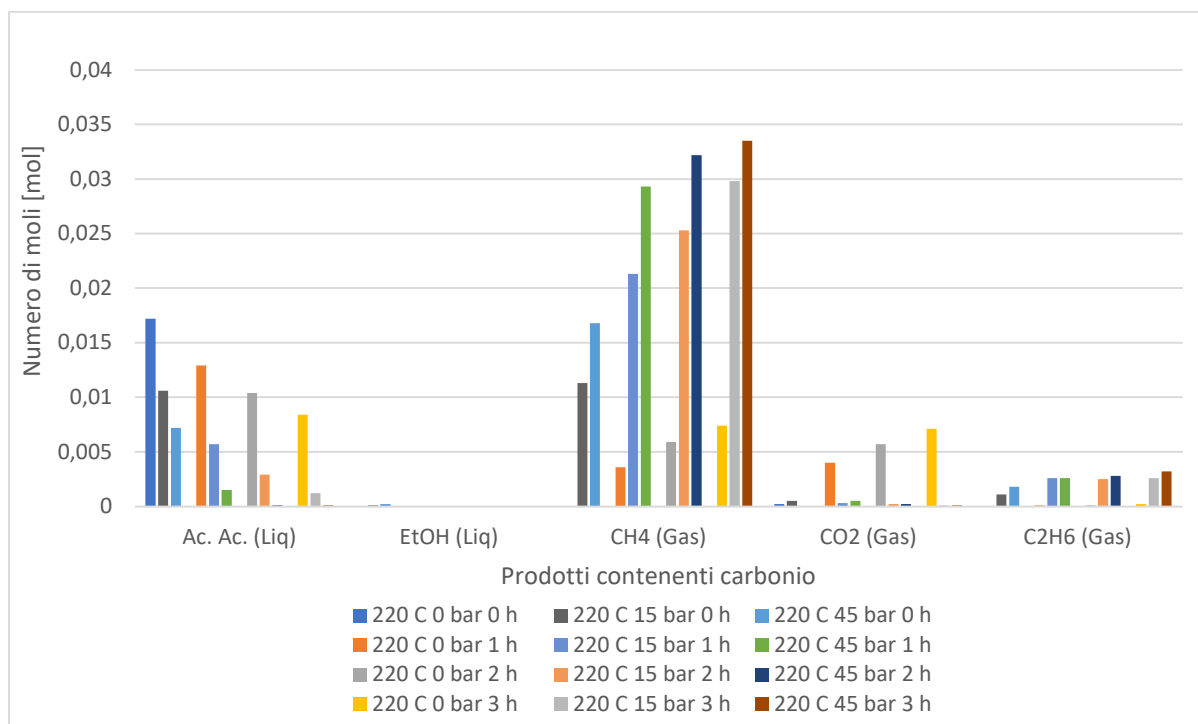


Figura 46: Prodotti contenenti carbonio della reazione a 220 C in funzione di tempo e temperatura. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

4.2. Effetto dei prodotti sulla reazione

Per capire quale fosse il destino dell'etanolo durante la reazione e come la sua presenza potesse influire sul processo sono stati svolti due set di prove:

- test con solo etanolo in soluzione acquosa a diversi tempi, temperature e pressioni
- test con acetico in soluzione e aggiunta di etanolo come reagente per studiare un possibile ruolo da inibitore nella reazione

4.2.1. Test con solo etanolo

Per valutare se ci potesse essere un effetto inibente dell'etanolo stesso sulla reazione di idrogenazione dell'acido acetico che ci ha portato nella discussione precedente a bassi valori di resa siamo partiti dall'analizzare cosa succede all'alcool nel caso fosse il reagente di tale reazione. Per queste prove sono stati presi gli stessi valori di tempo di permanenza, temperatura e pressione utilizzati per le altre prove. Nella soluzione iniziale sono state inserite un terzo delle moli di etanolo rispetto alla quantità utilizzata nelle prove con acido acetico.

4.2.1.1. Conversione

Dalla Figura 47 osserviamo come la reazione a 180° C e 0 bar ha una conversione molto bassa che dopo 2 ore arriva solo al 30%. Diversamente tutte le altre reazioni arrivano a completa conversione dopo massimo 1 h. In particolare, per pressioni di 15 e 45 bar siamo vicini al 100% già dopo 0 h mentre per la reazione a 220° C e 0 bar si ha una conversione del 40% inizialmente.

La reattività così alta dell'etanolo ci porta a pensare che nella reazione di idrogenazione dell'acido acetico sono stati attenuati bassi valori di selettività perché l'etanolo reagisce molto velocemente una volta formato.

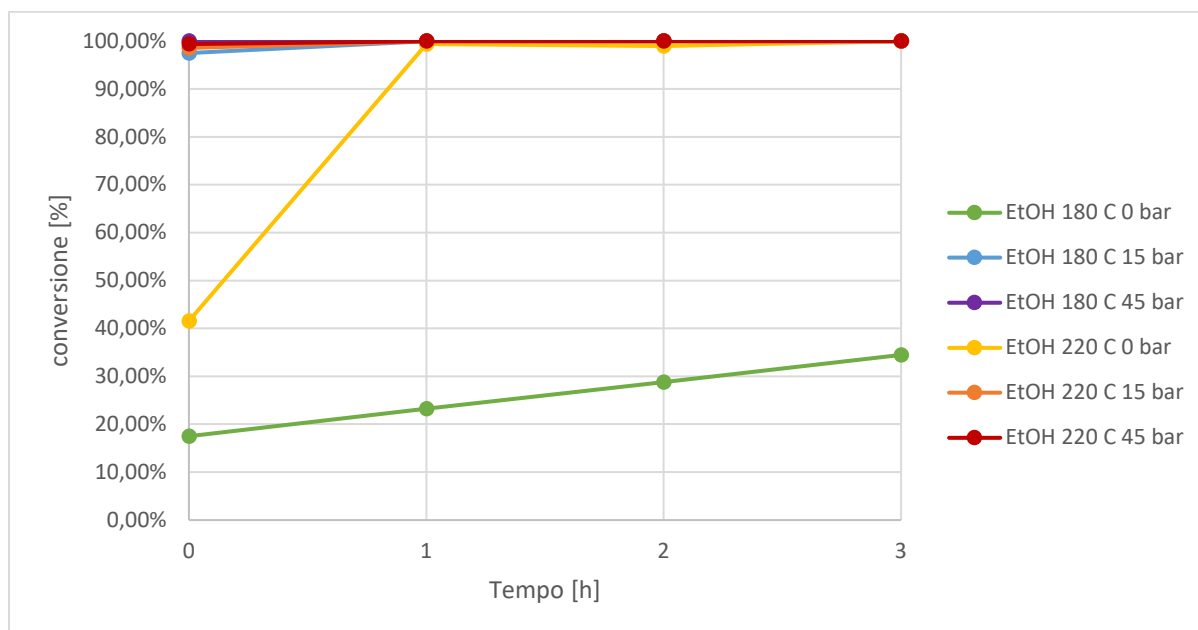


Figura 47: Conversione etanolo in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0058 mol etanolo; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

4.2.1.2. Analisi dei prodotti della reazione

Il principale prodotto di reazione che otteniamo è il metano, abbiamo poi tracce di anidride carbonica, monossido di carbonio ed etano (Figura 48).

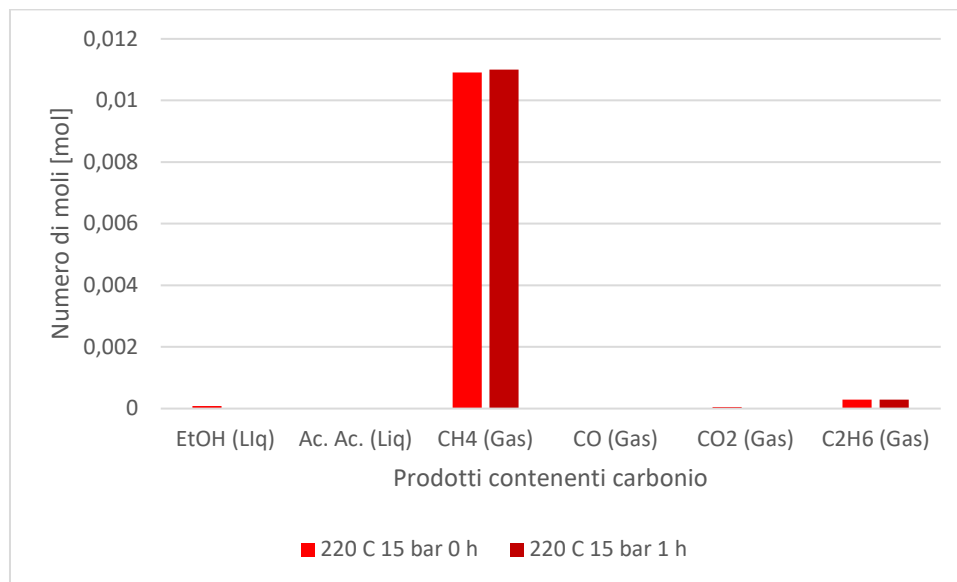


Figura 48: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'etanolo a 220 C e 15 bar. Condizioni di reazione: 0,0058 mol etanolo; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C.

Dalla Figura 48 osserviamo come a 220° C e 15 bar a 0 h e 1 h, in cui abbiamo in entrambi i casi una conversione completa, la distribuzione dei prodotti rimane invariata. Avendo ottenuto dei risultati analoghi per tutte le altre prove con conversione massima si deduce che la distribuzione dei prodotti è indipendente dal tempo (a parità di temperatura e pressione).

4.2.2. Test con acido acetico ed etanolo come reagenti.

In queste prove abbiamo verificato un eventuale effetto inibente dei prodotti sulla reazione. Abbiamo svolto le prove a 180° C e 45 bar di H₂ che dai dati raccolti in precedenza sono risultati i parametri con la resa migliore. La reazione è stata svolta aggiungendo ai reagenti differenti quantità di etanolo:

- Set 0: solo acido acetico
- Set 1: 0,08g di etanolo corrispondente al 10% in moli dell'acido acetico, simile al quantitativo di prodotto ottenuto dalla reazione standard.
- Set 2: 0,27g di etanolo corrispondenti al 33,3% in moli dell'acido acetico.

Abbiamo svolto le prove per 0, 1, 2 e 4 h confrontando i risultati tra i 3 set visti precedentemente.

4.2.2.1. Conversione, selettività e resa

L'andamento della conversione dell'acido acetico è lo stesso in tutti i set di prove (Figura 49). Inoltre, a parità di tempo i valori di conversione ottenuta sono simili tra loro. Questo smentisce l'ipotesi iniziale e possiamo supporre non vi sia un effetto inibente dell'etanolo sull'idrogenazione. La minore conversione dell'acido acetico se consideriamo che l'etanolo aggiunto reagisce in tempi molto brevi potrebbe essere dovuto agli altri prodotti gassosi quali metano ed etano che essendo presenti in quantità elevate potrebbero occupare i siti attivi del catalizzatore e ridurre l'efficienza.

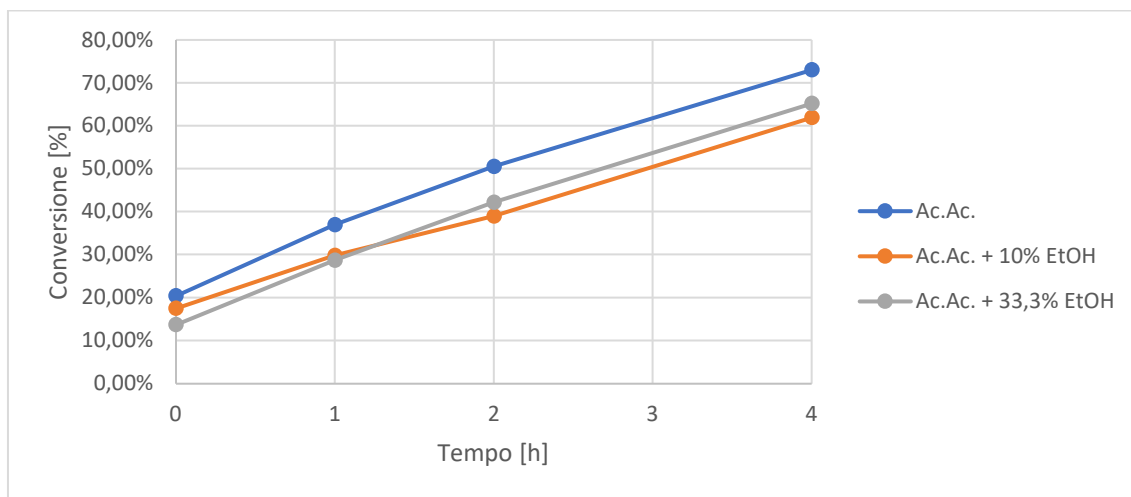


Figura 49: Conversione acido acetico in funzione del tempo per differenti concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

I risultati riportati in Figura 50 della selettività concordano con la teoria per la quale per la quale l'etanolo non abbia un effetto inibente, infatti, le prove con un tempo di permanenza maggiore o uguale ad 1 h sono molto simili tra loro. Lo scostamento maggiore della prova con 33,3 % di etanolo a 0 h potrebbe essere dovuto all'elevata presenza di alcol che insieme all'acido acetico potrebbe non reagire istantaneamente.

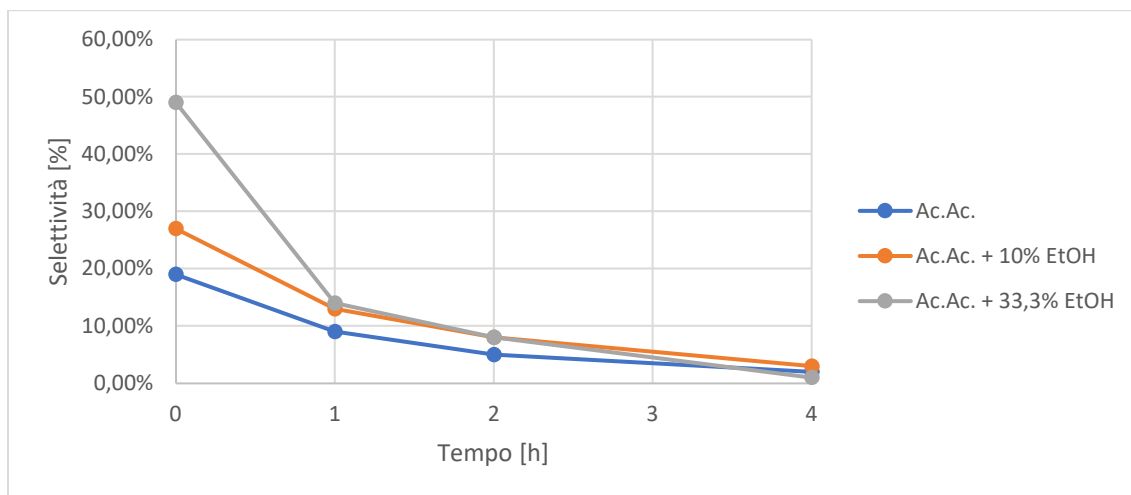


Figura 50: Selettività etanolo in funzione del tempo per differenti concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

La Figura 51 che riporta la resa in etanolo per le varie prove conferma (ad esclusione del punto a 0 ore per la prova con aggiunta del 33,3 % di etanolo come spiegato precedentemente) come l'andamento sia simile indipendentemente dal quantitativo di alcol etilico iniziale.

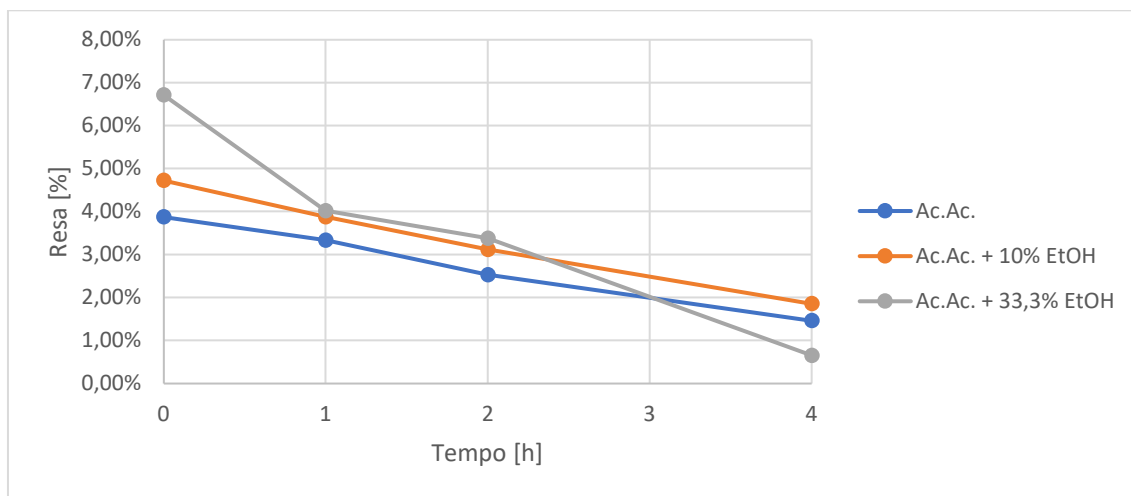


Figura 51: Resa in funzione del tempo per differenti concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

In Tabella 3 sono riportati i valori relativi alla conversione dell'acido acetico, alla selettività dell'etanolo e alla sua resa in funzione del tempo di permanenza. Sono riportati in ordine la prova con solo acido acetico come reagente e le prove con aggiunta del 10% e del 33,3% di etanolo.

Tabella 3: Conversione dell'acido acetico, selettività e resa dell'etanolo per diversi tempi di permanenza e diverse concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

PROVA	TEMPO [h]	CONVERSIONE ACIDO ACETICO	SELETTIVITÀ ETANOLO	RESA ETANOLO
Ac. Ac.	0	20,40%	19,00%	3,88%
Ac. Ac.	1	37,00%	9,00%	3,33%
Ac. Ac.	2	50,50%	5,00%	2,53%
Ac. Ac.	4	73,00%	2,00%	1,46%
Ac. Ac. + 10% EtOH	0	17,50%	27,00%	4,73%
Ac. Ac. + 10% EtOH	1	29,80%	13,00%	3,87%
Ac. Ac. + 10% EtOH	2	39,00%	8,00%	3,12%
Ac. Ac. + 10% EtOH	4	61,90%	3,00%	1,86%
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	0	13,70%	49,00%	6,71%
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	1	28,70%	14,00%	4,02%
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	2	42,20%	8,00%	3,38%
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	4	65,20%	1,00%	0,65%

4.2.2.2. Analisi dei prodotti della reazione

I prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico con aggiunta di etanolo sono gli stessi ottenuti durante la reazione standard. Con l'ausilio dell'HPLC si trovano acido acetico ed etanolo in soluzione mentre l'analisi con il μ GC rileviamo metano, etano, anidride carbonica e tracce trascurabili di ossigeno nel gas. In Tabella 4 sono riportati tutti i valori in moli dei reagenti e dei prodotti.

Tabella 4: Reagenti e Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico con aggiunta di diverse quantità di etanolo nella soluzione iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

PROVA	TEMPO [h]	REAGENTI [mmol]		PRODOTTI [mmol]				
		Ac. Ac. (Liq)	EtOH (Liq)	Ac. Ac. (Liq)	EtOH (Liq)	CH ₄ (Gas)	CO ₂ (Gas)	C ₂ H ₆ (Gas)
Ac. Ac.	0	17,2		13,70	0,70	4,30	0,11	0,70
Ac. Ac.	1	17,5		11,00	0,60	8,70	0,20	1,30
Ac. Ac.	2	17,6		8,70	0,40	13,60	0,20	1,80
Ac. Ac.	4	17,4		4,70	0,20	22,10	0,10	2,70
Ac. Ac. + 10% EtOH	0	17,9	1,70	14,80	0,80	5,30	0,30	0,70
Ac. Ac. + 10% EtOH	1	17,4	1,70	12,20	0,70	9,80	0,10	1,20
Ac. Ac. + 10% EtOH	2	17,6	1,90	10,80	0,50	13,00	0,02	1,70
Ac. Ac. + 10% EtOH	4	17,6	2,00	6,70	0,30	22,30	0,80	2,60
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	0	17,4	5,40	15,00	1,20	11,40	0,20	1,30
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	1	17,2	5,60	12,30	0,70	18,20	0,10	2,10
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	2	17,6	5,70	10,20	0,60	22,50	0,30	2,50
Ac. Ac. + 33,3% EtOH	4	17,6	5,60	6,10	0,10	31,10	0,20	3,40

Dalla Figura 52 che mette a confronto tutti i prodotti ottenuti possiamo vedere come il metano è prevalente su tutti gli altri composti. Questo a conferma di come la reazione tende a formare la molecola più stabile. Al contrario l'anidride carbonica può essere trascurata rispetto agli altri.

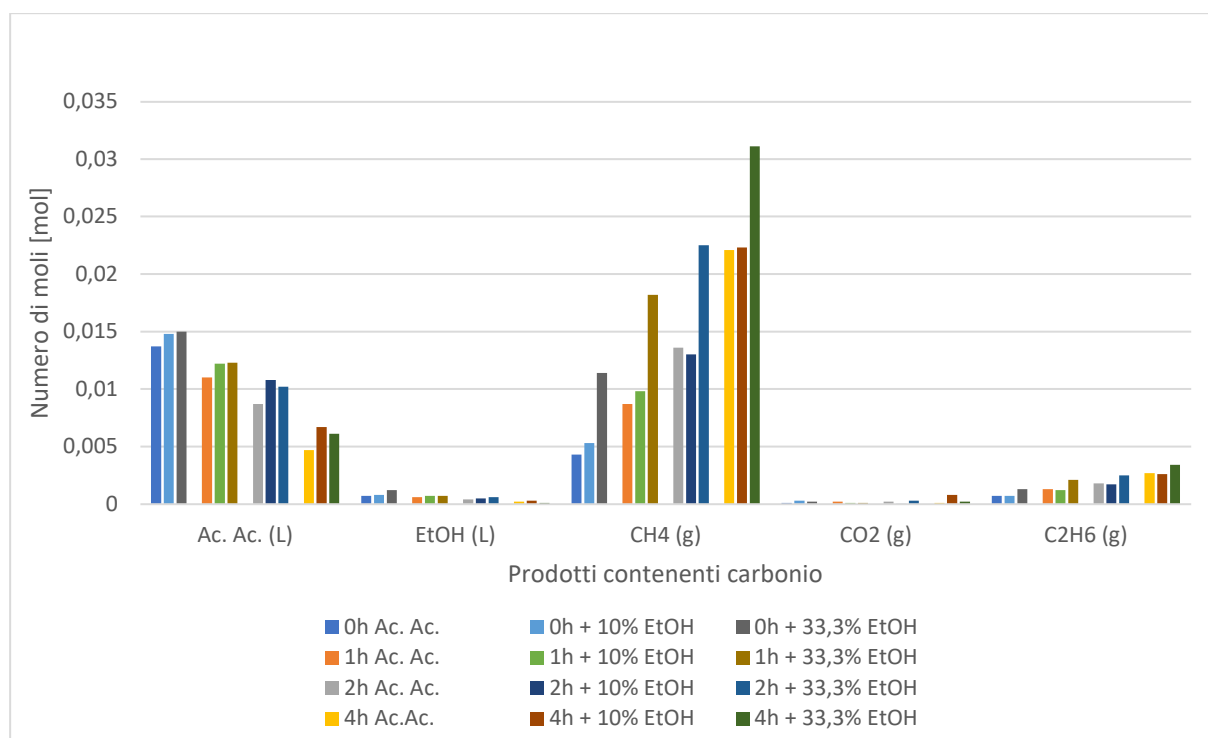


Figura 52: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

La Figura 53 rappresenta l'acido acetico non reagito durante la reazione e segue l'andamento opposto della conversione.

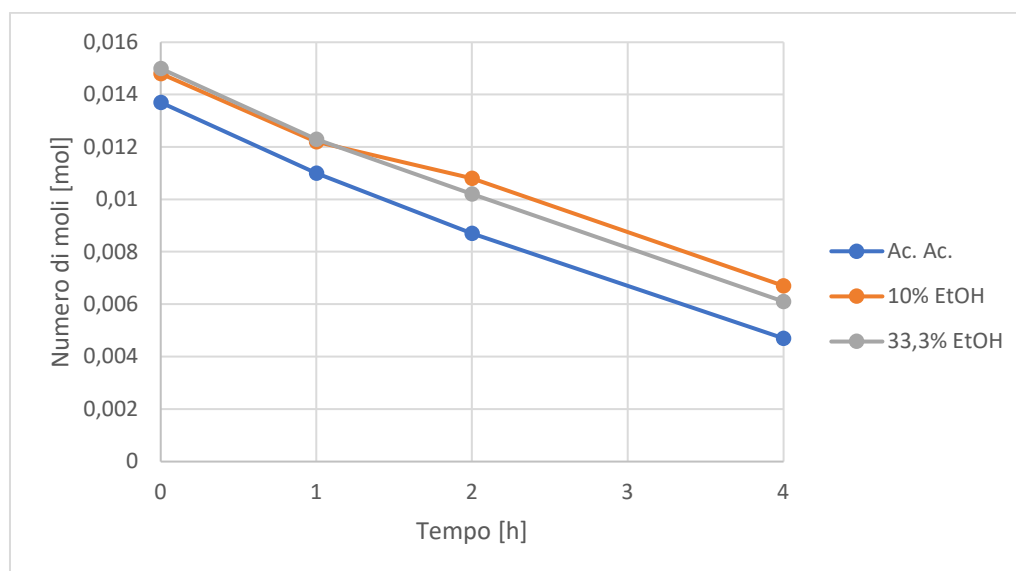


Figura 53: Andamento dell'acido acetico (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

Analogamente la Figura 54 dell'etanolo prodotto rispecchia la selettività.

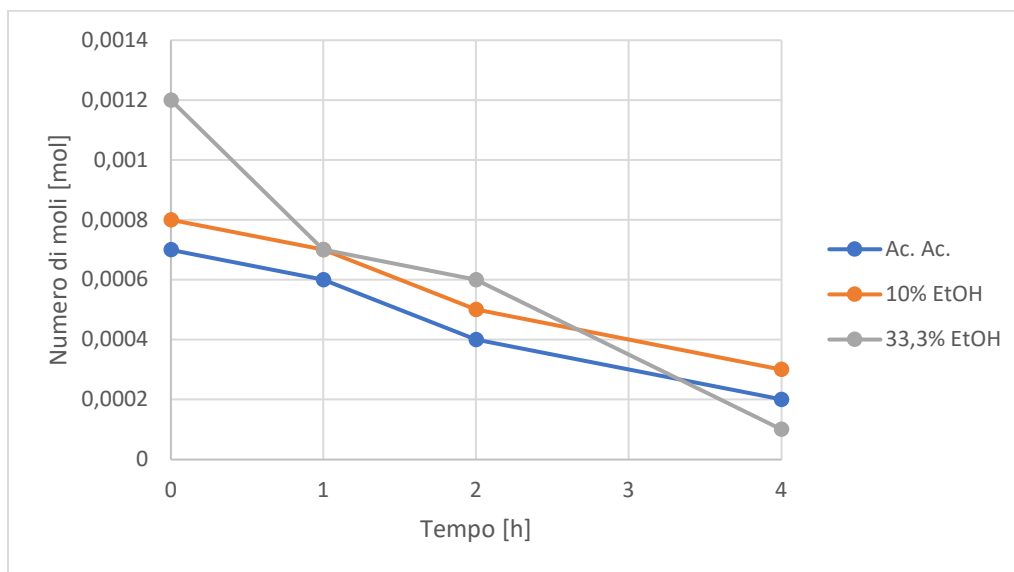


Figura 54: Andamento dell'etanolo (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H_2O ; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

Dalla Figura 55 e 56 osserviamo come gli alcani prodotti dalla reazione aumentano all'aumentare del tempo di permanenza e della conversione. A differenza dei casi precedenti vi è una differenza più marcata tra la curva delle prove con aggiunta del 33,3% di etanolo e le altre, questo è dovuto ad una maggiore quantità di reagenti iniziali.

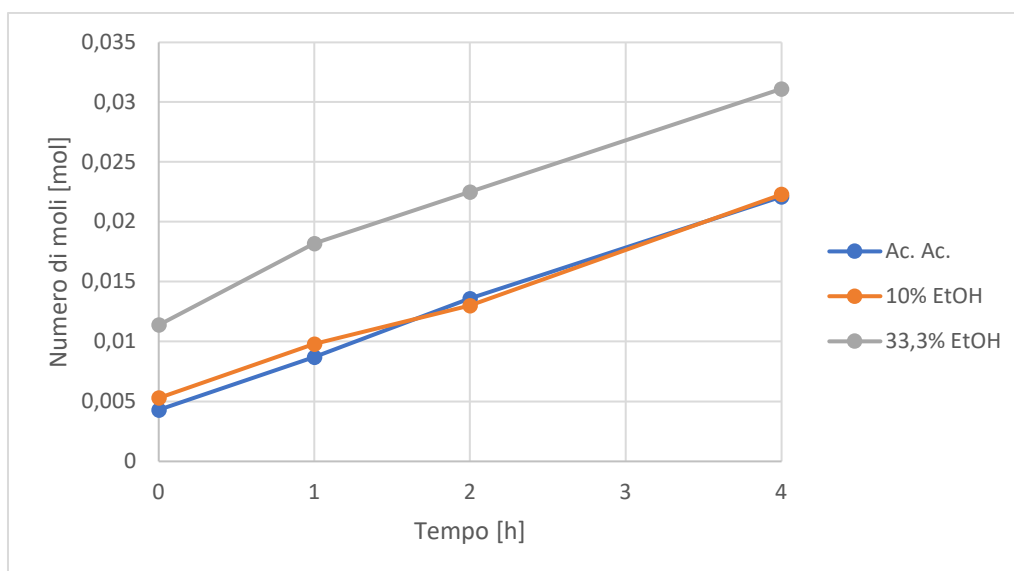


Figura 55: Andamento del metano (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H_2O ; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

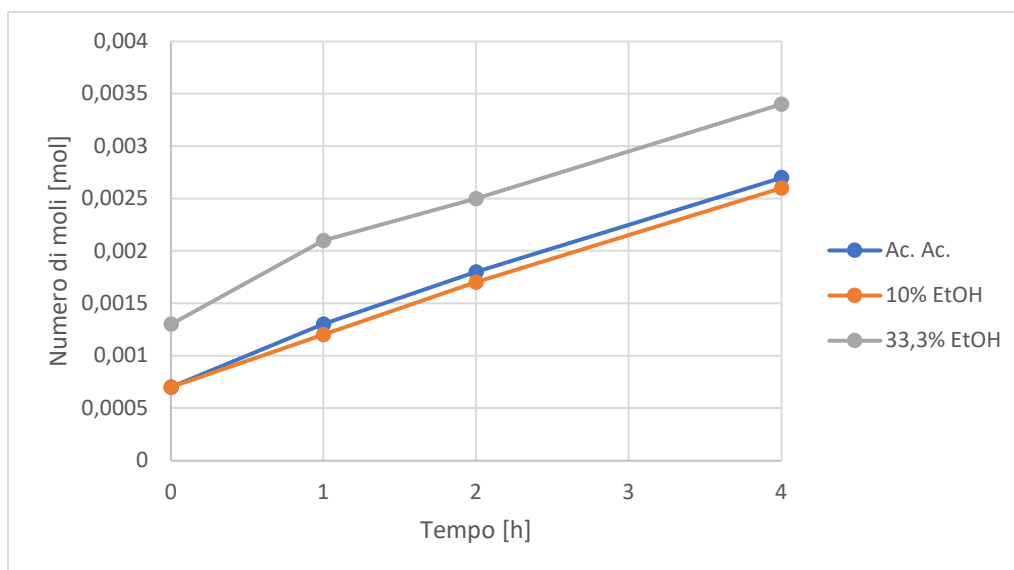


Figura 56: Andamento dell'etano (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H_2O ; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

Seguendo l'ipotesi per la quale tutto l'etanolo reagisce al tempo 0 e poi comincia a reagire l'acido acetico è stato svolto un confronto tra le prove a parità di tempo eliminando i prodotti della reazione del solo etanolo. Per una maggiore attendibilità dei dati questi sono stati normalizzati per una quantità iniziale di acido pari a 0,0174 moli. Da questi valori sono stati tolti i prodotti analizzati dalle reazioni con solo etanolo.

Dalla Figura 57, 58, 59, 60 che raffigurano il confronto tra le 3 prove a differenti tempi di permanenza possiamo osservare come i valori, in termini assoluti, ottenuti siano abbastanza simili. Le differenze possono essere dovute ad errori sperimentali o di misurazione. Questo conferma la teoria che l'etanolo presente nella soluzione iniziale reagisca immediatamente senza influire sulla reazione di idrogenazione dell'acido acetico. Inoltre, abbiamo un'ulteriore conferma dell'instabilità dell'etanolo che ha portato ad ottenere delle rese non elevate.

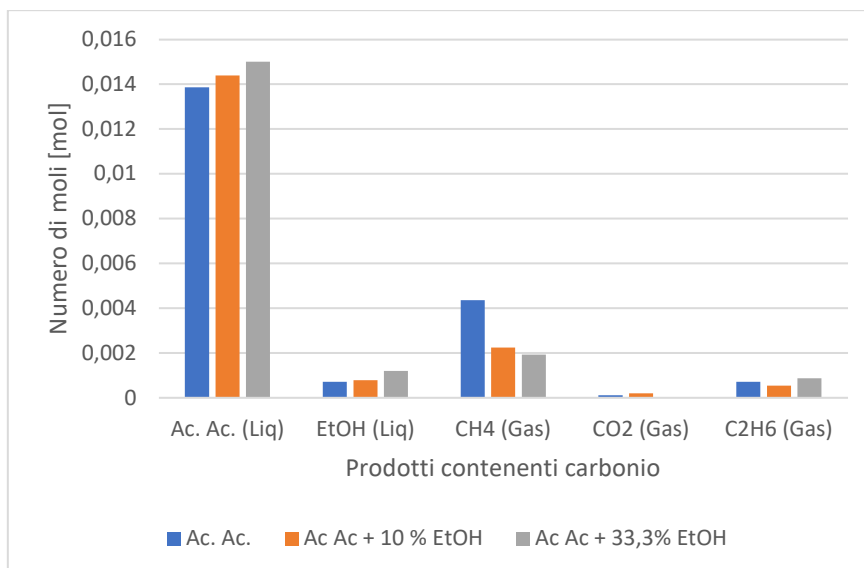


Figura 57: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 0 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

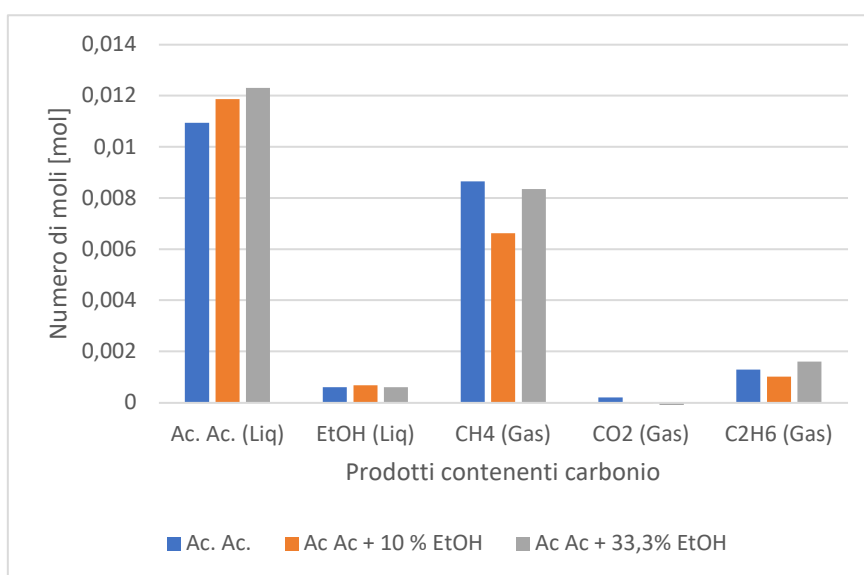


Figura 58: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 1 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

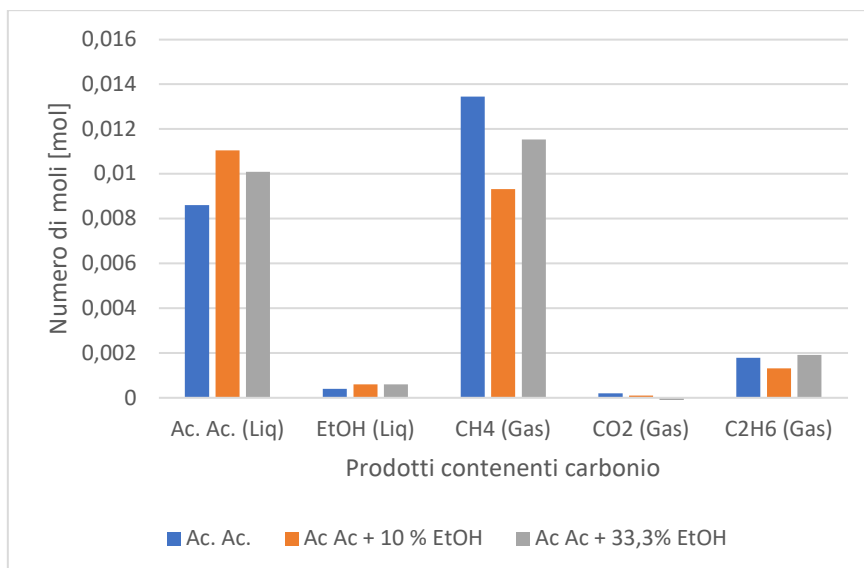


Figura 59: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 2 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

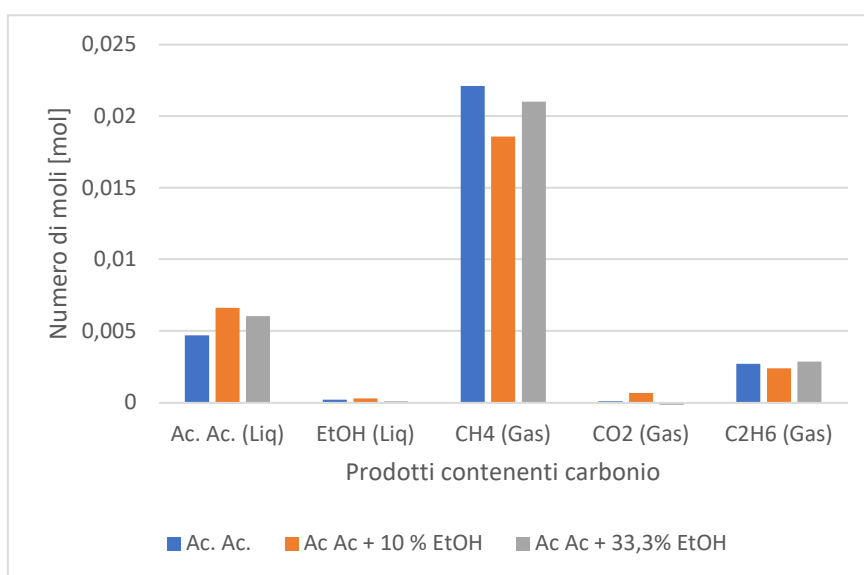


Figura 60: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 4 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C.

4.3. Effetto del pH sulla reazione

Nell'ultimo set di reazioni abbiamo valutato l'effetto del pH sull'idrogenazione. La soluzione contenente solo acido acetico utilizzata per tutte le prove precedenti ha un pH pari a 2,80, per variare questo parametro abbiamo utilizzato:

- una soluzione basica 1 M di idrossido di sodio;
- una soluzione acida 0,5 M di acido solforico.

Sono stati scelti come valori di pH di prova sia valori più acidi (1 - 1,8) che più basici (3,8 - 4,8 - 5,8). Le prove sono state svolte ad una temperatura di 180° C, una pressione di 45 bar e un tempo di permanenza di 1 h.

Tutte le prove sono state ripetute utilizzando come reagente per l'idrogenazione l'acido propionico nelle stesse concentrazioni iniziali. Il pH della soluzione di acido propionico è di 2,86; data la similitudine abbiamo scelto di utilizzare gli stessi valori di pH anche per questo composto.

4.3.1. Conversione, selettività e resa

Dalla Figura 61 si può osservare come la conversione dell'acido acetico formi una curva simile ad una parabola con il massimo a pH 2,79, ovvero nelle condizioni in cui non ho aggiunto nessuna base o acido alla soluzione. Con l'aggiunta della base la conversione scende fino quasi ad annullarsi a pH 5,8. Lo stesso andamento si ha con l'aggiunta dell'acido solforico. Per l'acido propionico la curva segue lo stesso andamento con valori di conversione leggermente più alti.

Anche in questo caso il massimo si trova a pH 2,86 ovvero senza l'aggiunta di altri composti nella soluzione iniziale. Per l'acido propionico abbiamo il punto a pH 1 che si discosta dal grafico, questo può essere dovuto ad un errore sperimentale.

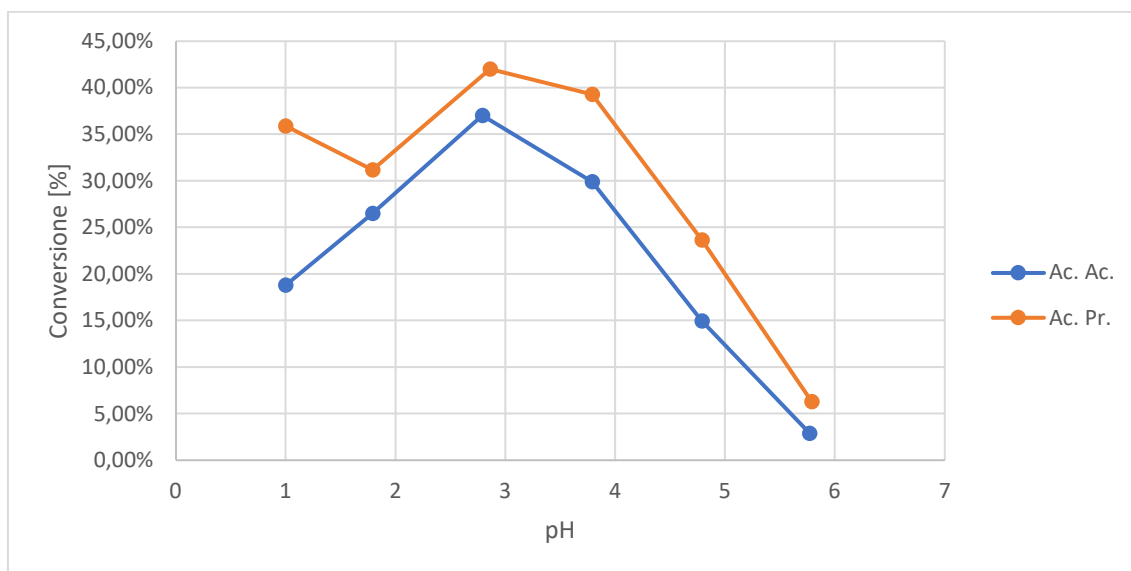


Figura 61: Conversione di acido acetico e propionico in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

Il diminuire della conversione con l'aggiunta di altri composti alla soluzione può essere dovuto ad un avvelenamento del catalizzatore dovuto agli ioni Na^+ o SO_4^{2-} . Per verificare se questa ipotesi potesse essere plausibile sono stati calcolati i cationi e gli anioni presenti in soluzione rispetto al numero di siti attivi del rutenio. Il numero di atomi di sodio presenti per la prova a pH 5,8 sono risultati circa 97 volte superiori ai siti attivi mentre per gli ioni solfato a pH 1 sono circa 79 volte maggiori. Questo sbilanciamento potrebbe aver influito sull'efficacia del catalizzatore.

Per quanto riguarda la selettività riportata in Figura 62, questa ha un andamento discendente per entrambi gli acidi. Per l'acido acetico vi è una pendenza molto maggiore a pH bassi per poi arrivare ad una sorta di stazionario oltre pH 2,8. Per l'acido propionico invece la pendenza è più lineare. Possiamo quindi dire che la selettività è favorita in soluzioni più acide.

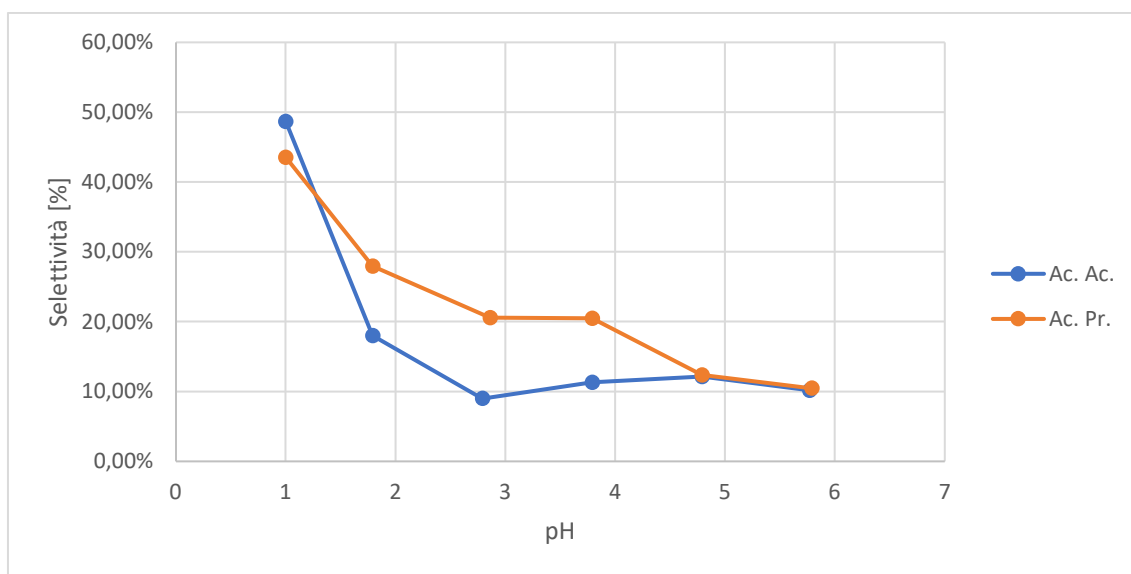


Figura 62: Selettività di etanolo e propanolo in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H_2SO_4 per modificare il pH; 118,95 g H_2O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

Dalla Figura 63 possiamo vedere come la resa della reazione in entrambi i casi ha il massimo per valori di pH pari a 1 e poi decresce verso valori di pH maggiori.

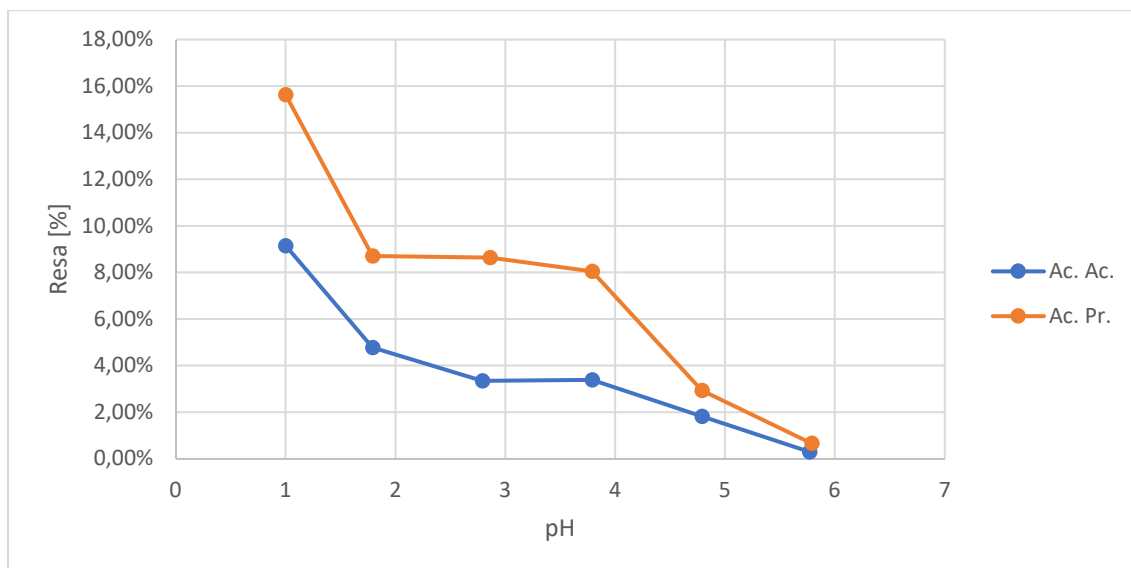


Figura 63: Resa di etanolo e propanolo in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H_2SO_4 per modificare il pH; 118,95 g H_2O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

Da questo studio possiamo dire che la reazione sia favorita per pH bassi nonostante la minore conversione, questo conferma quanto trovato in letteratura. Ipotizzando che la conversione scenda per effetto dell'avvelenamento del catalizzatore dovuta alla presenza di ioni inorganici si potrebbero studiare altri catalizzatori che non sono soggetti a questo problema per sfruttare al meglio l'effetto positivo dell'acidità sulla selettività degli alcoli.

Nella Tabella 5 sono riassunti i valori di conversione dell'acido acetico, della selettività dell'etanolo e della sua resa in funzione del valore di pH che varia tra 1 e 5,77.

Tabella 5: Conversione acido acetico, selettività e resa etanolo per diversi valori di pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; aggiunta di NaOH e H_2SO_4 per modificare il pH; 118,95 g H_2O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

ACIDO ACETICO			
pH	CONVERSIONE ACIDO ACETICO	SELETTIVITÀ ETANOLO	RESA ETANOLO
1	18,79%	48,66%	9,14%
1,79	26,50%	18,02%	4,78%
2,79	37,01%	9,02%	3,34%
3,79	29,88%	11,30%	3,38%
4,79	14,96%	12,14%	1,82%
5,77	2,90%	10,19%	0,30%

Analogamente nella Tabella 6 sono riportati i valori per l'acido propionico e il propanolo.

Tabella 6: Conversione acido propionico, selettività e resa propanolo per diversi valori di pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

ACIDO PROPIONICO			
pH	CONVERSIONE ACIDO PROPIONICO	SELETTIVITÀ PROPANOLO	RESA PROPANOLO
1	35,89%	43,53%	15,62%
1,79	31,17%	27,93%	8,71%
2,86	41,99%	20,56%	8,63%
3,79	39,28%	20,47%	8,04%
4,79	23,65%	12,36%	2,92%
5,79	6,28%	10,48%	0,66%

4.3.2. Analisi dei prodotti della reazione

Come per le prove precedenti i prodotti della reazione sono stati analizzati grazie all'HPLC per quelli presenti in fase liquida e grazie al μ GC quelli in fase gassosa. Per le reazioni con l'acido acetico le analisi hanno rilevato acido acetico ed etanolo in fase liquida e ossigeno, metano, anidride carbonica ed etano in fase gassosa (Tabella 7).

Per le reazioni con l'acido propionico abbiamo più prodotti dovuti alla differente lunghezza della catena carboniosa. Nel liquido troviamo l'acido propionico non reagito e il propanolo e nel gas troviamo ossigeno, anidride carbonica, metano, etano e propano (Tabella 8).

Nelle successive considerazioni non verrà preso in considerazione l'ossigeno in quanto non è un prodotto della reazione ma un residuo dovuto alla non perfetta inertizzazione dell'atmosfera interna del reattore ed essendo in quantità trascurabili.

Tabella 7: Reagenti e Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico a differenti pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

pH	REAGENTI [mmol]	PRODOTTI [mmol]				
	Ac. Ac. (Liq)	Ac. Ac. (Liq)	EtOH (Liq)	CH ₄ (Gas)	CO ₂ (Gas)	C ₂ H ₆ (Gas)
1,00	17,3	14,0	1,60	1,10	0,40	0,60
1,79	17,6	12,9	0,80	5,40	0,10	1,00
2,79	17,5	11,0	0,60	8,70	0,20	1,30
3,79	17,7	12,4	0,60	7,30	0,10	0,90
4,79	17,3	14,7	0,30	3,80	0,10	0,30
5,77	17,4	16,9	0,05	1,20	0,70	0,10

Tabella 8: Reagenti e Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido propionico. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

pH	REAGENTI [mmol]	PRODOTTI [mmol]					
	Ac. Pr. (Liq)	Ac. Pr. (Liq)	PrOH (Liq)	CH ₄ (Gas)	CO ₂ (Gas)	C ₂ H ₆ (Gas)	C ₃ H ₈ (Gas)
1,00	17,1	11,0	2,70	1,20	0,20	1,80	0,90
1,79	17,4	12,0	1,50	2,30	0,30	3,80	0,90
2,86	17,7	10,3	1,50	3,70	0,10	5,30	1,90
3,79	17,6	10,7	1,40	3,80	0,30	5,40	1,30
4,79	17,6	13,7	1,40	1,50	0,02	2,30	0,50
5,79	17,5	16,4	0,10	1,00	0,30	1,30	0,10

La Figura 64 riassume i prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico. L'acido stesso che rappresenta il reagente non consumato è il più presente. Tra gli altri prodotti il principale è il metano a conferma che la reazione tende al composto più stabile. I composti organici a due atomi di carbonio (etanolo ed etano) sono prodotti in quantità simili. Abbiamo infine tracce di anidride carbonica che in generale non sono rilevanti.

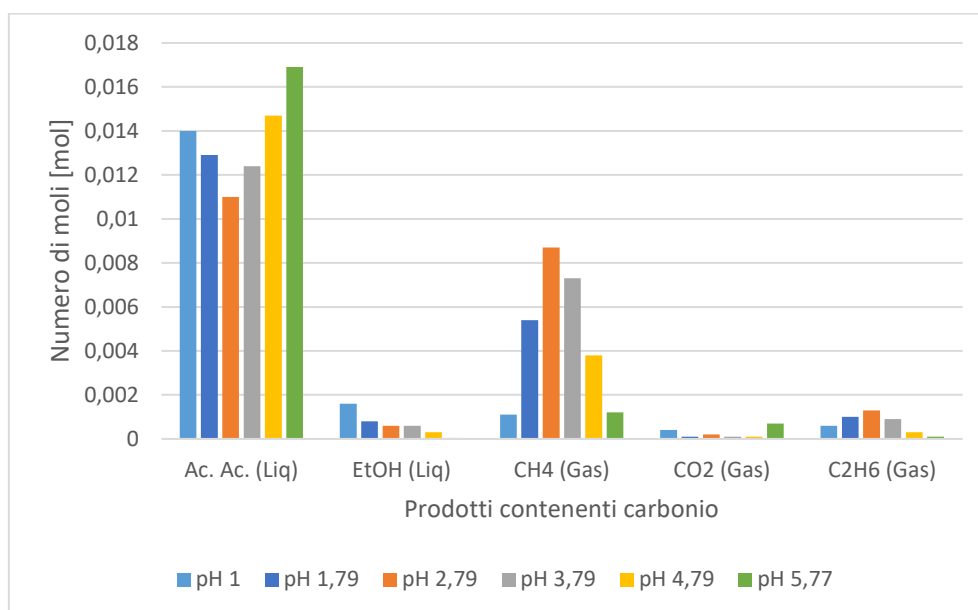


Figura 64: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico suddivisi in base al pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

Anche la Figura 65 che rappresenta i prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico prevale l'acido stesso non reagito. Analogamente sono presenti in maggiore quantità i prodotti a catena più corta (metano ed etano) rispetto a quelli con 3 atomi di carbonio (propano e propanolo). L'anidride carbonica può essere trascurata.

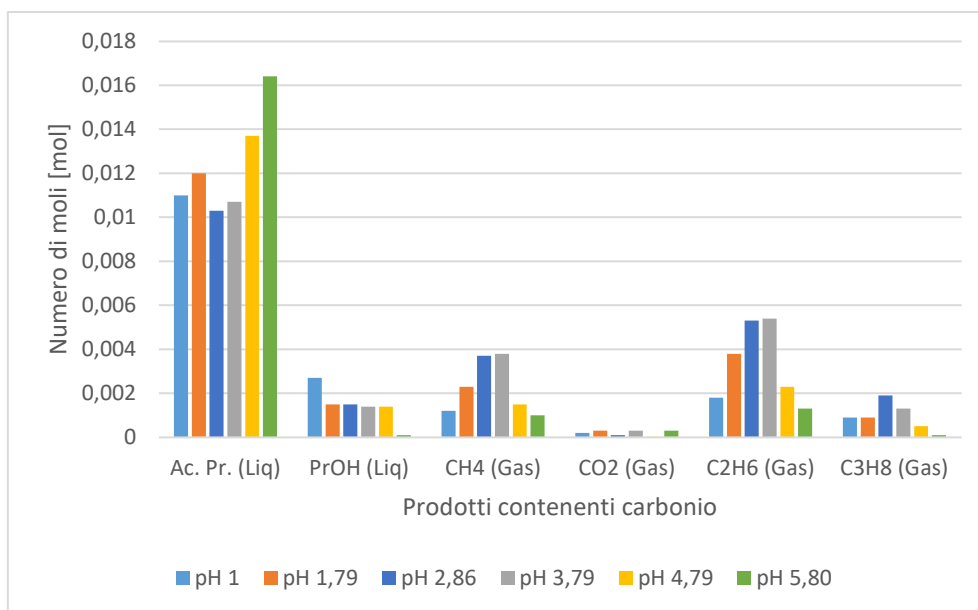


Figura 65: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido propionico suddivisi in base al pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

Separando i prodotti per una analisi più dettagliata vediamo dalla Figura 66 come l'acido abbia l'andamento opposto alla conversione essendo appunto il reagente non reagito. La curva dell'acido propionico è più bassa in accordo alla sua maggiore conversione.

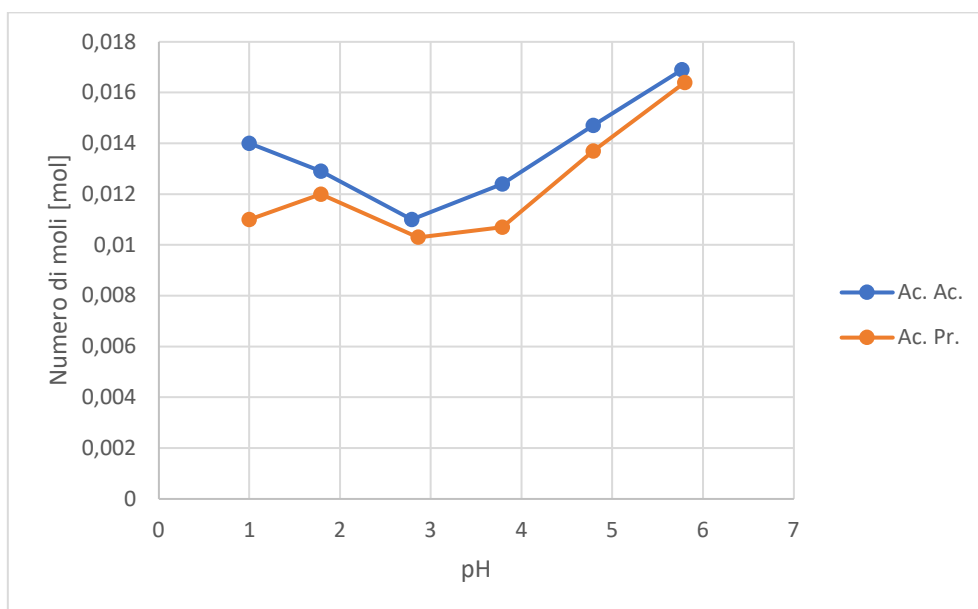


Figura 66: Andamento dell'acido acetico e propionico (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

Le curve per le concentrazioni dell'alcol riportate in Figura 67 sono le medesime della selettività. Abbiamo quindi una maggiore presenza del prodotto principale per pH più bassi arrivando a concentrazioni molto basse per pH vicini alla neutralità.

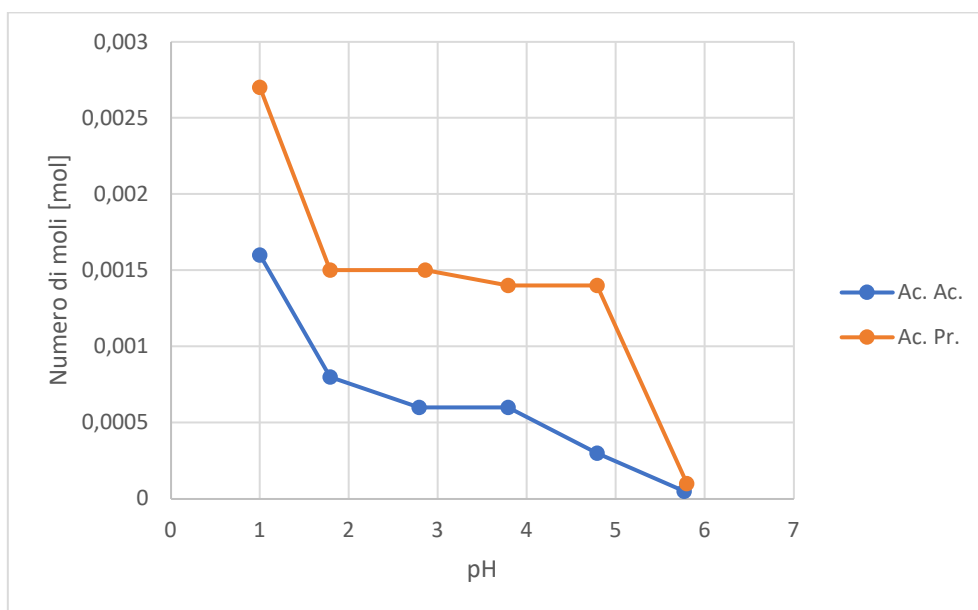


Figura 67: Andamento dell'alcol etilico e propionico (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

La Figura 68, 69 e 70 riportano le moli di alcani presenti nella fase gassosa al termine della reazione. In tutti i casi le curve hanno un massimo al pH di 2,8 in quanto sia per la reazione con acido acetico che con acido propionico abbiamo la conversione massima a questo valore di pH. Questi valori confermano che una maggiore conversione dell'acido non porta ad una maggiore produzione di alcol ma ad un aumento dei prodotti più stabili (alcani).

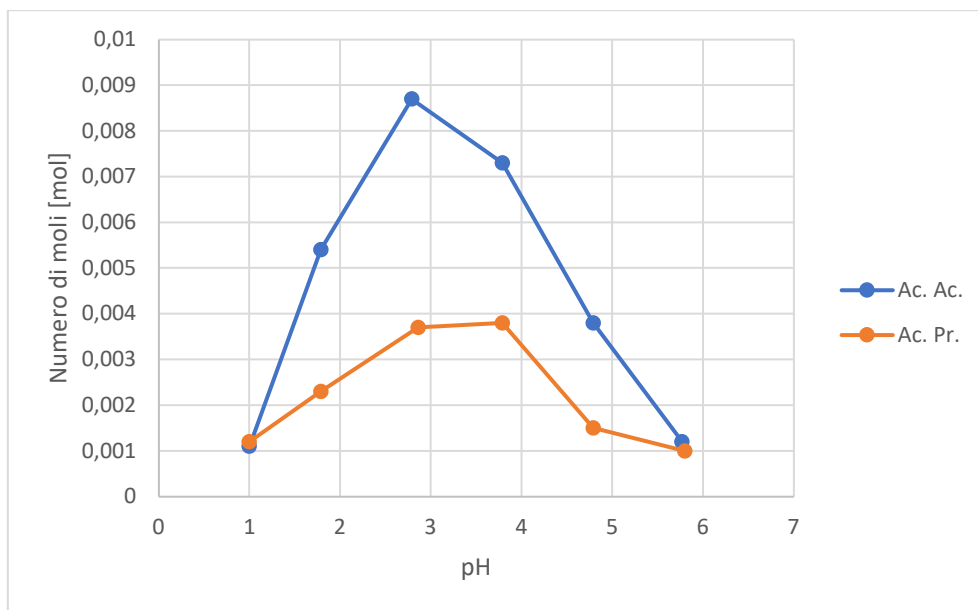


Figura 68: Andamento del metano (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H_2SO_4 per modificare il pH; 118,95 g H_2O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

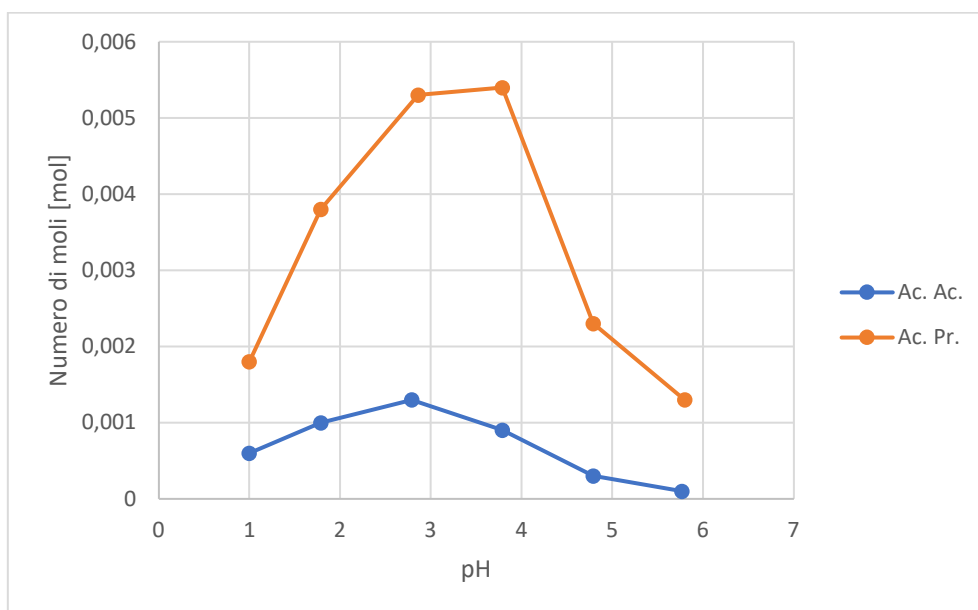


Figura 69: Andamento dell'etano (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H_2SO_4 per modificare il pH; 118,95 g H_2O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

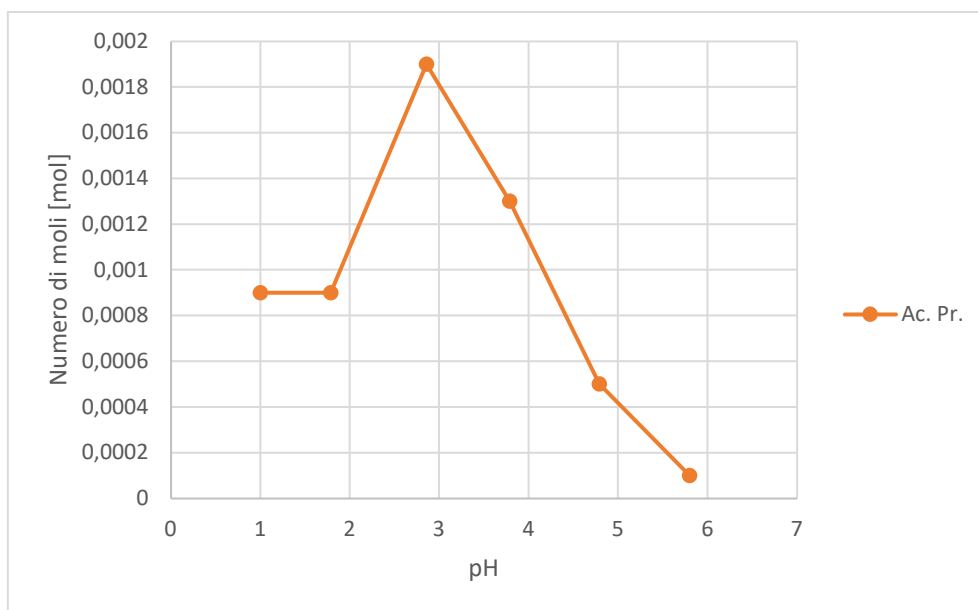


Figura 70: Andamento del propano (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h.

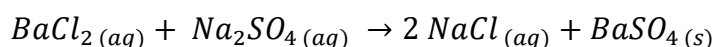
4.4. Test acque reali

Lo studio, successivamente, si è focalizzato sulle acque reali acquisite dal progetto SATURNO. Il primo passo è stato quello di analizzare le acque tramite HPLC per trovare i composti che avremmo dovuto far reagire. Il composto più presente è l'acido acetico seguito da propionico e butanoico. Oltre ai composti organici la soluzione è ricca di ioni (ad esempio solfati, cloruri e fosfati) che possono rovinare il catalizzatore andando a competere con l'acido acetico e riducendone l'efficacia. Per cominciare è stato svolto un test catalitico sulle acque così come ci sono state fornite ottenendo una conversione nulla, questo risultato è la diretta conseguenza della disattivazione del catalizzatore. Per verificare l'ipotesi della disattivazione è stata svolta una reazione di idrogenazione di una soluzione acquosa di solo acido acetico riutilizzando lo stesso catalizzatore della prova precedente e ottenendo anche in questo caso una conversione nulla. Per ovviare a questa problematica sono state adottate due diverse pratiche:

- adsorbimento su carboni attivi;
- precipitazione con cloruro di bario.

Per la prima soluzione la conversione dell'acido acetico dopo la reazione delle acque reali trattate non è migliorata. Probabilmente il carbone attivo non è riuscito ad eliminare una quantità sufficiente di composti inorganici.

L'aggiunta del cloruro di bario ha lo scopo di ridurre tramite precipitazione gli ioni solfato presenti in soluzione secondo la reazione:



La precipitazione del solfato di bario elimina gli ioni solfato dalla soluzione ma ha l'effetto negativo di aggiungere ioni cloruro. Da questa soluzione è stata ottenuta una minima conversione (3,1%) che non è però abbastanza rilevante.

5. Conclusioni

In un periodo storico in cui il riscaldamento globale e l'inquinamento sono temi sempre più caldi è fondamentale arrivare ad un sistema energetico circolare per ridurre la dipendenza dai combustibili fossili. Oltre alle fonti energetiche rinnovabili più note come il solare e l'eolico ricoprono un ruolo sempre più importante le biomasse. Riuscire a trasformare gli scarti biologici in prodotti utili per la produzione di energia elettrica e di carburanti permette di ridurre gli sprechi e produrre energia pulita. In particolare, i biocombustibili sono sempre più diffusi e si sta studiando metodi per rendere il processo più efficiente. In questo studio ci si è focalizzati sulla reazione di idrogenazione catalitica di acidi carbossilici per valorizzare acque di scarto al fine di produrre bioetanolo.

La letteratura presente mostra come la reazione di idrogenazione dell'acido acetico è una reazione altamente complessa con molti step di reazione che portano alla produzione di metano, etano ed etilacetato mentre il nostro prodotto desiderato (etanolo) è solo un intermedio di reazione che tende a reagire facilmente. La reazione necessita di un catalizzatore per poter avvenire e molti studi indicano il Ru/C come il più attivo. Questo catalizzatore porta ad elevate conversioni dell'acido ma ha l'inconveniente di favorire la rottura del legame C-C a discapito dell'idrogenazione del legame C=O. Altro aspetto fondamentale per la reazione è la presenza di una atmosfera ricca di idrogeno.

Altri parametri su cui è stato indagato sono il tempo di permanenza, la temperatura e la pressione. Il tempo di permanenza ha un effetto molto positivo sulla conversione degli acidi carbossilici ma sfavorisce la selettività degli alcoli favorendo la produzione degli alcani. Comportamento analogo si ritrova analizzando l'effetto della temperatura che favorisce la conversione e la formazione dei composti più stabili quali metano ed etano. La pressione relativa di idrogeno ha, invece, un effetto benefico sia sulla conversione che sulla selettività degli alcoli.

Lo studio sulla reazione è stato svolto utilizzando una soluzione acquosa di acido acetico per valutare i parametri di reazione: il tempo di permanenza, la temperatura e la pressione e testando tutte le possibili combinazioni di questi termini. Le conclusioni a cui siamo arrivati dopo i test sono le stesse ricavate dalla letteratura. La conversione è favorita da lunghi tempi di permanenza e alte temperature che però favoriscono la rottura del legame carbonio-carbonio portando ad un aumento della selettività del metano e ad una riduzione dell'etanolo prodotto. La pressione ha un effetto positivo sulla resa della reazione. Il principale prodotto ottenuto è quindi il metano che prevale nettamente su etano ed etanolo, sono presenti inoltre tracce di anidride carbonica.

Per provare a spiegare le basse rese ottenute si è indagato su un eventuale effetto inibente dei prodotti sul rutenio. Facendo reagire il solo alcol etilico si ottiene che in presenza di idrogeno questo reagisce completamente già dopo 0 h producendo metano ed anidride carbonica. Provando a svolgere la reazione aggiungendo tra i reagenti diverse quantità di etanolo si è giunti alla conclusione che questo non influenza la reazione e che la differenza ottenuta tra le varie prove potrebbe essere dovuta alla presenza iniziale di metano e anidride carbonica che vanno ad occupare i siti attivi del catalizzatore.

Infine, basandoci su un articolo che analizza l'idrogenazione catalitica del fenolo in funzione del pH ottenendo risultati migliori a pH acidi abbiamo provato a variare il pH della soluzione acquosa. Sono stati svolti i test sia per una soluzione di acido acetico che di acido propionico. I risultati ottenuti sono in accordo con la letteratura e la resa migliore è stata trovata per entrambe le prove a pH pari a 1. È interessante soffermarsi sull'andamento della conversione degli acidi carbossilici che è massima per la soluzione pura e decresce sia con aggiunta di acido

solforico che di idrossido di sodio. L'ipotesi formulata è che gli ioni disciolti in soluzione vadano ad avvelenare il rutenio riducendo la sua attività. Vi è quindi un aumento della selettività data dall'acidità che si contrapposta all'avvelenamento del catalizzatore data dagli ioni aggiunti in soluzione che riduce la conversione.

Il lavoro svolto ha confermato la difficoltà di ottenere rese elevate per la reazione dovuta a comportamenti spesso opposti tra conversione degli acidi e selettività dell'alcol che tende a trasformarsi in metano ed etano.

Infine, sono state testate utilizzando il Ru/C le acque reali non ottenendo alcuna conversione. Si è ipotizzato che il risultato ottenuto sia causato dall'avvelenamento del catalizzatore dovuto ai composti inorganici disciolti nella soluzione. A conferma di questo è stato riutilizzato il catalizzatore per una soluzione ideale di acido acetico in acqua e non è stata ottenuta nessuna conversione. Per tentare di ridurre l'avvelenamento è stata trattata la soluzione con carboni attivi per adsorbire gli ioni e con cloruro di bario per far depositare gli ioni solfato ma non è stata raggiunta una conversione apprezzabile.

L'attività sperimentale futura potrebbe concentrarsi sullo studio di nuovi catalizzatori che favoriscano la reazione sul legame C=O riducendo la scissione dei legami C-C. Promettenti potrebbero essere i catalizzatori bimetallici e lo studio di come questo rapporto possa favorire la reazione. Anche la letteratura sull'influenza del pH non è esaustiva e sarebbe interessante provare con altri catalizzatori che potrebbero risentire meno dell'avvelenamento da parte degli ioni organici.

Una volta arrivati ad una analisi completa dell'idrogenazione di acidi carbossilici è fondamentale studiare come traslare i risultati ottenuti sulle acque reali, ad esempio sviluppando metodi più efficaci per purificare queste ultime dai composti che inibiscono il catalizzatore.

Dal punto di vista reattoristico sarebbe interessante soffermarsi su reattori di tipo continuo con la possibilità di estrarre l'etanolo prodotto durante il processo per aumentarne la produzione.

6. Bibliografia

- [1] S. Dale, «bp Statistical Review of World Energy,» BP p.l.c., London, 2022.
- [2] C. Europea, «COMUNICAZIONE DELLA COMMISSIONE AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSIGLIO, AL COMITATO ECONOMICO E SOCIALE EUROPEO E AL COMITATO DELLE REGIONI,» in *COM(2019)*, Bruxelles, 11-12-2019.
- [3] «REPowerEU: Joint European action for more affordable, secure and sustainable energy,» Publications office of the european union, Luxembourg, 2022.
- [4] «DELIVERING THE GREEN DEAL: THE ROLE OF CLEAN GASES INCLUDING HYDROGEN,» European union, 15-12-2021.
- [5] «EU strategy on energy system integration,» European commission, [Online]. Available: https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-systems-integration/eu-strategy-energy-system-integration_en. [Consultato il giorno 20 02 2023].
- [6] C. Giavarini, «Cosa si cela sotto il nome biodiesel,» *La Chimica & L'Industria*, pp. 22-24, Gennaio 2022.
- [7] J. R. Melendez, B. Mátyás, S. Hena, D. A. Lowy e A. El Saolus, «Perspectives in the production of bioethanol: A review of sustainable methods, technologies, and bioprocesses,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 160, n. 112260, 2022.
- [8] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M. F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén e G. Zacchi, «Bioethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today,» *TRENDS in Biotechnology*, vol. 24, n. 12, pp. 549-556, 2006.
- [9] Z. Wang, G. Li, X. Liu, Y. Huang, A. Wang, W. Chu, X. Wang e N. Li, «Aqueous phase hydrogenation of acetic acid to ethanol over Ir-MoOx/SiO2 catalyst,» *Catalysis Communications*, n. 43, pp. 38-41, 2014.
- [10] A. Zanelli, «Bioetanolo come carburante,» *La chimica & L'industria*, pp. 90-95, Ottobre 2009.
- [11] F. Demichelis, M. Laghezza, M. Chiappero e S. Fiore, «Technical, economic and environmental assesement of bioethanol biorefinery from waste biomass,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 277, n. 124111, 2020.
- [12] E. P. SPA, «Report dei test di purificazione degli acidi carbossilici purificati,» Regione Piemonte, 2020.
- [13] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma e R. Dong, «An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds,» *Catalysis*, vol. 7, p. 169, 2017.
- [14] H. Wan, R. V. Chaudhari and B. Subramaniam, «Aqueous Phase Hydrogenation of Acetic Acid and Its Promotional Effect on p-Cresol Hydrodeoxygenation,» *Energy Fuels*, pp. 487-493, 2013.
- [15] L. Chen, Y. Li, X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang e L. Ma, «Effect of Ru Particle Size on Hydrogenation/Decarbonylation of Propanoic Acid Over Supported Ru Catalysts in Aqueous Phase,» *Catal Lett*, n. 147, pp. 29-38, 2017.

- [16] L. Chen, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li e Z. Chenghua, «Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO₂ and Ru–Mo/ZrO₂ catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, n. 411-412, pp. 95-104, 2012.
- [17] H. Olcay, L. Xu, Y. Xu e G. W. Huber, «Aqueous-Phase Hydrogenation of Acetic Acid over Transition Metal Catalyst,» *ChemCatChem*, n. 2, pp. 1420-1424, 2010.
- [18] L. Chen, Y. Li, X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang e L. Ma, «Mechanistic insights into the effects of support on the reaction pathway for aqueous-phase hydrogenation of carboxylic acid over the supported Ru catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, n. 478, pp. 117-128, 2014.
- [19] J. Shangguan, M. V. Olarte e Y.-H. Chin, «Mechanistic insights on CAO and CAC bond activation and hydrogen insertion during acetic acid hydrogenation catalyzed by ruthenium clusters in aqueous medium,» *Journal of Catalysis*, n. 340, pp. 107-121, 2016.
- [20] L. Chen, Y. Zhu, H. Zheng, C. Zhang, B. Zhang e Y. Li, «Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n. 351, pp. 217-227, 2011.
- [21] D. C. Elliott e T. R. Hart, «CAlytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil,» *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 631-637, 2009.
- [22] H. Olcay, Y. Xu e G. W. Huber, «Effects of hydrogen and water on the activity and selectivity of acetic acid hydrogenation on ruthenium,» *Green Chemistry*, n. 16, pp. 911-924, 2014.
- [23] N. Singh, M.-S. Lee, S. A. Akhade, G. Cheng, D. M. Camaioni, O. Y. Gutiérrez, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, J. A. Lercher e C. T. Campbell, «Impact of pH on Aqueous-Phase Phenol Hydrogenation Catalyzed by Carbon-Supported Pt and Rh,» *ACS Catal*, vol. 9, n. 2, pp. 1120-1128, 2019.
- [24] «Wikipedia,» [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Apparecchiature_incamiciate#cite_note-2. [Consultato il giorno 09 Febbraio 2023].
- [25] H. M. McNair, J. M. Miller e N. H. Snow, *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Incorporated, 2019.

Indice delle figure

- Figura 1:** Schemi dell'energia lineare e circolare. Tratto da [5] 2
- Figura 2:** A sinistra: Variazione dell'energia primaria suddivisa in base alla sua fonte. A destra: Variazione dell'energia primaria in base all'area geografica. Tratto da [1] 3
- Figura 3:** A sinistra: Distribuzione delle fonti energetiche sul consumo globale. A Destra: Quote percentuali delle fonti energetiche primarie. Tratto da [1] 4
- Figura 4:** Distribuzione percentuale delle fonti energetiche divise per area geografica. (modificato) Tratto da [1] 5
- Figura 5:** Meccanismo di reazione per l'idrogenazione catalitica di acido acetico in soluzione acquosa. Tratto da [13] 7
- Figura 6:** Idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa su diversi catalizzatori metallici. Condizioni di reazione: 0,2 g di catalizzatore, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 300° C, 48 bar di H₂, tempo di permanenza nel reattore batch di 1 h. Legenda: conversione acido acetico (barra nera), metano (barra grigia), anidride carbonica (barra con tratteggio obliquo) ed etano (barra con tratteggio orizzontale). Tratto da [14] 8
- Figura 7:** Differenti percorsi di reazione per acido acetico in base al supporto del Rutenio. Tratto da 9
- Figura 8:** Turnover frequencies (TOF) di diversi catalizzatori per la reazione di idrogenazione di acido acetico. Condizioni di reazione: Reattore continuo a letto fisso, 10 % wt acido acetico, 110-290° C e velocità spaziale 1-10 h⁻¹. Legenda: Raney Cu (□), Raney Ni (♦), Rh/C (Δ), Pd/C (●), Pt/C (◇), Ir/Al₂O₃ (○), Ru/C (▲). Tratto da [17] 9
- Figura 9:** Selettività sulla percentuale di carbonio di etanolo e alcani (metano + etano) a differenti temperature. Condizioni di reazione: Reattore continuo a letto fisso, 10 % wt acido acetico e velocità spaziale 1-10 h⁻¹. Legenda: etanolo (Barra grigia), alcani (Barra bordata), N/A (valori non disponibili). Tratto da [17] 10
- Figura 10:** Effetto dell'idrogeno sulla reazione di idrogenazione dell'acido propionico su Ru/ZrO₂. Condizioni operative: 200° C, 6,4 MPa, flusso H₂ o N₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido propionico. Tratto da [20] 11
- Figura 11:** Idrogenazione acido acetico su rutenio a 150° C. Condizioni di reazione: reattore batch, 5g 7,8 wt % Ru/C, 200g soluzione al 5% wt acido acetico, 138 bar. Tratto da [21] 12
- Figura 12:** Idrogenazione acido acetico su rutenio a 200° C. Condizioni di reazione: reattore batch, 5g 7,8 wt % Ru/C, 200g soluzione al 5% wt acido acetico, 138 bar. Tratto da [21] 12
- Figura 13:** Idrogenazione acido acetico su rutenio a 250° C. Condizioni di reazione: reattore batch, 5g 7,8 wt % Ru/C, 200g soluzione al 5% wt acido acetico, 138 bar. Tratto da [21] 13
- Figura 14:** Conversione e selettività per idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa. Condizioni di reazione: 0,2 g di Ru/C, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 200° C, 89 bar di H₂. Legenda: conversione acido acetico (■), metano (□), etano (○), etilacetato (▲) e etanolo (Δ). Tratto da [14] 13
- Figura 15:** Effetto della temperatura su conversione e selettività. Condizioni operative: 6,4 MPa, flusso H₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido propionico. Modificato da [20] 14
- Figura 16:** Effetto della temperatura su conversione e selettività (riferita all'alcool con lo stesso numero di carboni dell'acido di partenza) per diversi acidi carbossilici. Condizioni operative:

6,4 MPa, flusso H₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido. Modificato da [20] 15

Figura 17: Conversione e selettività per idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa in funzione della temperatura. Condizioni di reazione: 0,2 g di Ru/C, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 48 bar di H₂. Legenda: : conversione acido acetico (■), metano (□), anidride carbonica (●), etano (○), etilacetato (▲) ed etanolo (Δ). Tratto da [14] 15

Figura 18: Effetto della pressione su conversione e selettività. Condizioni operative: 200° C, flusso H₂ 80 cm³ min⁻¹ e flusso di soluzione acquosa 0,83 M di acido propionico. Modificato da [7] 16

Figura 19: Conversione e selettività per idrogenazione di acido acetico in soluzione acquosa in funzione della pressione parziale di idrogeno. Condizioni di reazione: 0,2 g di Ru/C, 0,05 mol acido acetico, 40 mL acqua, 200° C. Legenda: : conversione acido acetico (■), metano (□), etano (○), etilacetato (▲) ed etanolo (Δ). Tratto da [14] 17

Figura 20: Effetto della concentrazione di idrogeno sulla selettività. Condizioni di reazione: 10% acido acetico in soluzione acquosa, pressione totale 750 psi, atmosfera di idrogeno e elio in differenti rapporti, 185° C, 0,50g 5% Ru/C. Tratto da [22] 17

Figura 21: Idrogenazione catalitica del fenolo. Condizioni di reazione: 172 mM di fenolo in acqua, catalizzatore Pt/C, 80° C e 20 bar di H₂. Tratto da [23] 18

Figura 22: Sinistra: Reattore Parr senza camicia di riscaldamento. Destra: Reattore Parr con camicia di riscaldamento. 20

Figura 23: Sistema di controllo Parr 4848. 20

Figura 24: Schema di un reattore batch miscelato e incamiciato. Tratto da [24] 21

Figura 25: Diagramma A μGC. 22

Figura 26: Diagramma B μGC. 22

Figura 27: Confronto tra il diagramma dell'HPLC per il feed (linea viola) e per i prodotti (linea nera). 23

Figura 28: Conversione acido acetico in funzione del tempo a diverse temperature e pressioni. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 26

Figura 29: Selettività dell'etanolo in funzione di tempo a differenti temperature e pressioni. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 26

Figura 30: Resa dell'etanolo in funzione di tempo a differenti temperature e pressioni. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 27

Figura 31: Conversione acido acetico a 0 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 29

Figura 32: Conversione acido acetico a 15 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 29

Figura 33: Conversione acido acetico a 45 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 29

Figura 34: Selettività etanolo a 0 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 30

Figura 35: Selettività etanolo a 15 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 30

- Figura 36:** Selettività etanolo a 45 bar in funzione del tempo a 180 C e 220 C. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 31
- Figura 37:** Conversione acido acetico a 180 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 31
- Figura 38:** Conversione acido acetico a 220 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 32
- Figura 39:** Selettività etanolo a 180 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 32
- Figura 40:** Selettività etanolo a 180 C in funzione del tempo a 0 bar, 15 bar e 45 bar. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 33
- Figura 41:** Prodotti contenenti carbonio della reazione a 180 C e 45 bar in funzione del tempo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 35
- Figura 42:** Andamento dell'acido acetico (Prodotto) in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 36
- Figura 43:** Andamento dell'etanolo (Prodotto) in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 36
- Figura 44:** Andamento del metano (Prodotto) in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 37
- Figura 45:** Prodotti contenenti carbonio della reazione a 180 C in funzione di tempo e temperatura. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 38
- Figura 46:** Prodotti contenenti carbonio della reazione a 220 C in funzione di tempo e temperatura. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 38
- Figura 47:** Conversione etanolo in funzione del tempo a differenti pressioni e temperature. Condizioni di reazione: 0,0058 mol etanolo; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 39
- Figura 48:** Prodotti della reazione di idrogenazione dell'etanolo a 220 C e 15 bar. Condizioni di reazione: 0,0058 mol etanolo; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 40
- Figura 49:** Conversione acido acetico in funzione del tempo per differenti concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 41
- Figura 50:** Selettività etanolo in funzione del tempo per differenti concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 42
- Figura 51:** Resa in funzione del tempo per differenti concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 42

Figura 52: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 45

Figura 53: Andamento dell'acido acetico (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 45

Figura 54: Andamento dell'etanolo (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 46

Figura 55: Andamento del metano (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 46

Figura 56: Andamento dell'etano (Prodotto) in funzione del tempo con diverse concentrazioni di etanolo iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 47

Figura 57: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 0 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 48

Figura 58: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 1 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 48

Figura 59: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 2 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 49

Figura 60: Confronto tra le prove con solo acido acetico e le prove con aggiunta del 10% e 33,3% di etanolo al tempo 4 h sottraendo i prodotti della reazione con solo etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 49

Figura 61: Conversione di acido acetico e propionico in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 50

Figura 62: Selettività di etanolo e propanolo in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 51

Figura 63: Resa di etanolo e propanolo in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 52

Figura 64: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico suddivisi in base al pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 54

Figura 65: Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido propionico suddivisi in base al pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 55

Figura 66: Andamento dell'acido acetico e propionico (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 55

Figura 67: Andamento dell'alcol etilico e propionico (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 56

Figura 68: Andamento del metano (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 57

Figura 69: Andamento dell'etano (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 57

Figura 70: Andamento del propano (Prodotto) in funzione del pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 58

Indice delle tabelle

Tabella 1: Conversione dell'acido acetico, Selettività e Resa dell'etanolo in funzione di tempo, temperatura e pressione. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 28

Tabella 2: Reagenti e prodotti della reazione di idrogenazione in funzione di tempo, temperatura e pressione. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C. 34

Tabella 3: Conversione dell'acido acetico, selettività e resa dell'etanolo per diversi tempi di permanenza e diverse concentrazioni iniziali di etanolo. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 43

Tabella 4: Reagenti e Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico con aggiunta di diverse quantità di etanolo nella soluzione iniziale. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico, 0,0174 mol acido acetico + 0,0017 mol etanolo (prova 10%), 0,0174 mol acido acetico + 0,0058 mol etanolo (prova 33,3%); 118,95 g H₂O; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C. 44

Tabella 5: Conversione acido acetico, selettività e resa etanolo per diversi valori di pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 52

Tabella 6: Conversione acido propionico, selettività e resa propanolo per diversi valori di pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 53

Tabella 7: Reagenti e Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido acetico a differenti pH. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido acetico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 53

Tabella 8: Reagenti e Prodotti della reazione di idrogenazione dell'acido propionico. Condizioni di reazione: 0,0174 mol acido propionico; aggiunta di NaOH e H₂SO₄ per modificare il pH; 118,95 g H₂O + acido o base; 0,334 g 5% Ru/C; 45 bar; 180° C; 1 h. 53