

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

**Produzione elettrochimica di acido 2,5-
furandicarbossilico (FDCA)**



Relatore

Prof. Monteverde Alessandro Hugo Antonio

Candidato

Chiara Adda

Dicembre 2020

Indice

1. Introduzione	1
2. Acido 2,5-furandicarbossilico, presentazione della molecola	5
3. Trattamento di biomasse per la produzione di HMF	8
4. Produzione FDCA	12
4.1. Catalizzatori al platino	13
4.2. Catalizzatori al palladio	14
4.3. Catalizzatori a base di oro	15
4.4. Catalizzatori al rutenio	15
4.5. Catalizzatori al rodio	15
4.6. Catalizzatori a base di metalli non nobili	16
4.7. Catalizzatori non metallici, nanoporosi al carbonio	16
4.8. One pot production	16
4.9. Produzione biocatalitica	17
4.10. Via elettrochimica	18
4.11. Via non catalitica	19
5. Produzione elettrochimica di FDCA su scala industriale	23
5.1. Elettrodi	25
5.2. Test di elettrolisi	26
5.3. Caratteristiche del processo	28
5.4. Osservazioni sul processo	29
5.5. Separazione	30
5.6. Performance dell'impianto	30
6. Aspetti impiantistici	32
6.1. Bilancio globale	36
6.2. Bilancio al reattore 1	38
6.3. Bilancio al reattore 2	39
6.4. Simulazione mediante Aspen Plus	41

7. Test sui catalizzatori	53
7.1. Descrizione cella elettrochimica	53
7.2. Deposizione catalizzatore	54
7.3. Voltammetria ciclica	55
7.4. Cronoamperometria	56
7.5. Colonna cromatografica ad alta prestazione	57
7.6. Voltammetria ciclica in assenza di HMF	58
7.7. Voltammetria ciclica in presenza di HMF	60
7.8. Valutazione dell'ordine di reazione	62
7.9. Cronoamperometria	64
8. Aspetti ambientali	70
8.1. Impatto ambientale del processo produttivo: emissioni di gas serra e consumo energetico	71
8.2. Biodegradabilità del PEF	72
9. Conclusioni	74
BIBLIOGRAFIA	76
RINGRAZIAMENTI	80

1. Introduzione

Con il progredire della tecnologia, l'interesse della comunità scientifica è sempre più concentrato sulla ricerca di processi che abbiano un impatto minimo sull'ambiente.

Negli ultimi decenni in Europa ci si è mossi verso un'industria più eco-sostenibile che fa sempre meno ricorso a risorse non rinnovabili, sia a livello energetico che a livello di materie prime. Questa tendenza andrà a consolidarsi anche nei prossimi anni in quanto, a Gennaio del 2020, è stato definito il Green Deal, una strategia a livello politico ed economico che mira a ridurre ai minimi storici l'impatto ambientale europeo.

Alla luce di ciò nuove realtà industriali, come le bioraffinerie, acquistano particolare importanza in quanto rappresentano un'alternativa più ecologica ai tradizionali sistemi produttivi petrolchimici.

Le bioraffinerie sono impianti in grado di sfruttare biomassa come materia prima da cui ottenere biofuel, energia e molecole. Si parte da materie prime rinnovabili, come materiale lignocellulosico, per arrivare ad avere prodotti utili che possono essere sfruttati come punto di partenza per altri processi.

Il concetto alla base delle bioraffinerie è del tutto analogo a quello delle normali raffinerie, si sfrutta una materia prima complessa per ottenere energia e prodotti utili, Figura 1.1. Tra questi vi sono anche i Building Blocks, ovvero molecole base da cui partono numerosi processi di interesse industriale. Ovviamente i Building Blocks ottenibili in una raffineria sono diversi da quelli ottenibili da una bioraffineria poiché esse sfruttano due materie prime differenti.

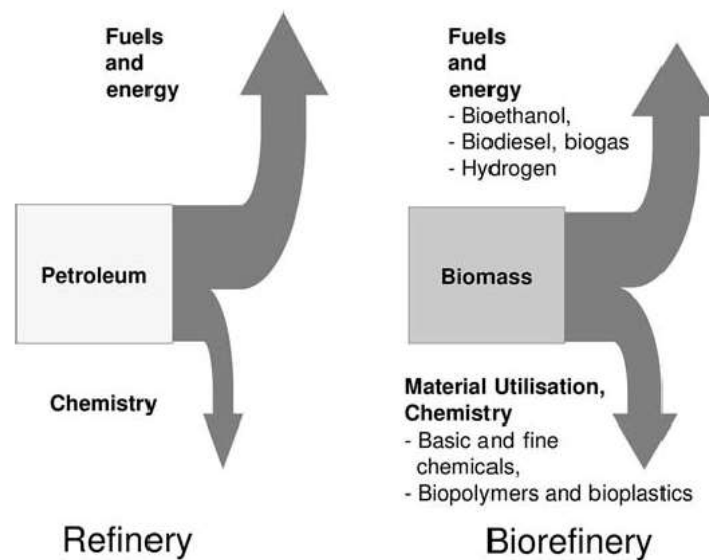


Figura 1.1: Comparazione funzionamento raffineria e bioraffineria. (Kamm B., Gruber P. R. and Kamm M., 2012, Biorefineries – Industrial Processes and Products, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.5, 659-688. [DOI: 10.1002/14356007.104_101]).

Grazie a numerose ricerche, in molti processi di interesse industriale, è stato possibile sostituire i Building Blocks derivanti dal petrolio con quelli ottenuti nelle bioraffinerie ottenendo prodotti simili a quelli di origine petrolchimica ma con un impatto ambientale

inferiore. Sfortunatamente dal punto di vista economico questo sistema produttivo innovativo non risulta essere competitivo con quello tradizionale. Ad oggi molti dei nuovi Building Blocks hanno prezzi maggiori rispetto a quelli dei prodotti convenzionali e per questo motivo non vengono sfruttati su larga scala sebbene abbiano le potenzialità per poter diventare un elemento chiave della produzione chimica dei prossimi decenni.

Partendo dalle biomasse, attraverso numerosi processi di diversa natura, si possono ottenere bio-plastiche, biofuel e bio-polimeri garantendo una produzione sostenibile di molti prodotti di uso comune, Figura 1.2.

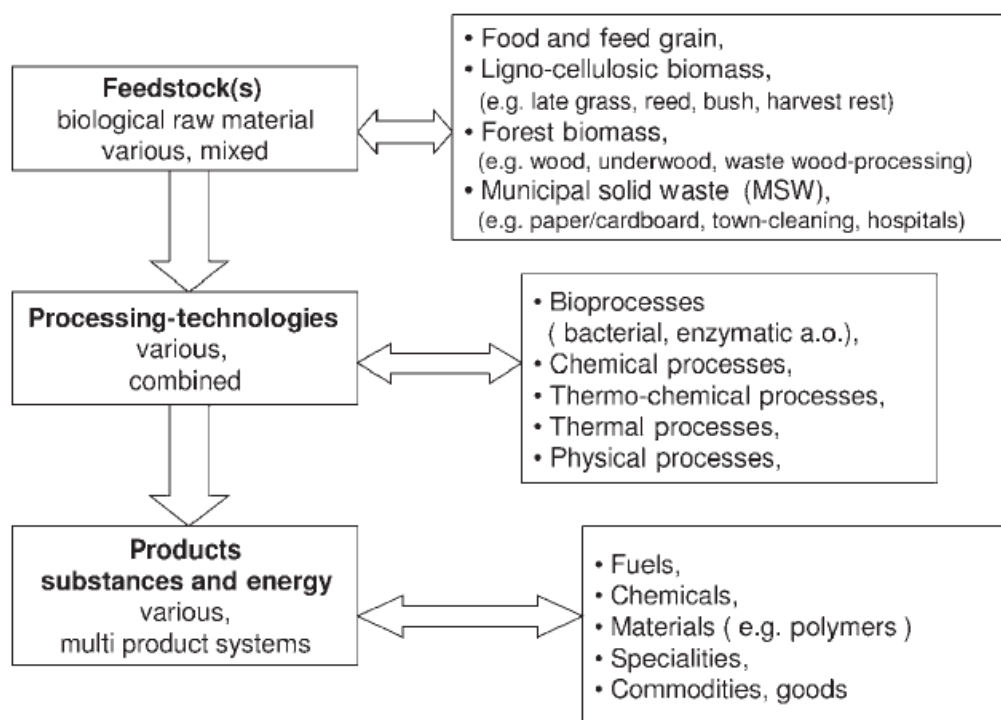


Figura 1.2: Schema rappresentativo il funzionamento di una bioraffineria. (Kamm B., Gruber P. R. and Kamm M., 2012, Biorefineries – Industrial Processes and Products, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.5, 659-688. [DOI: 10.1002/14356007.104_101]).

Nella Figura 1.3 è possibile vedere i 30 principali BuildingBlocks, derivanti da biomasse, e come questi vengano utilizzati per ottenere i prodotti desiderati. Di queste molecole 12 sono state ritenute di particolare interesse industriale e tra di esse vi è l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), considerato un valido sostituto dell'acido tereftalico nella produzione di materiale polimerico.

L'obiettivo di questa tesi è delineare e concepire un processo per la produzione dell'FDCA attraverso l'utilizzo di tecniche elettrochimiche.

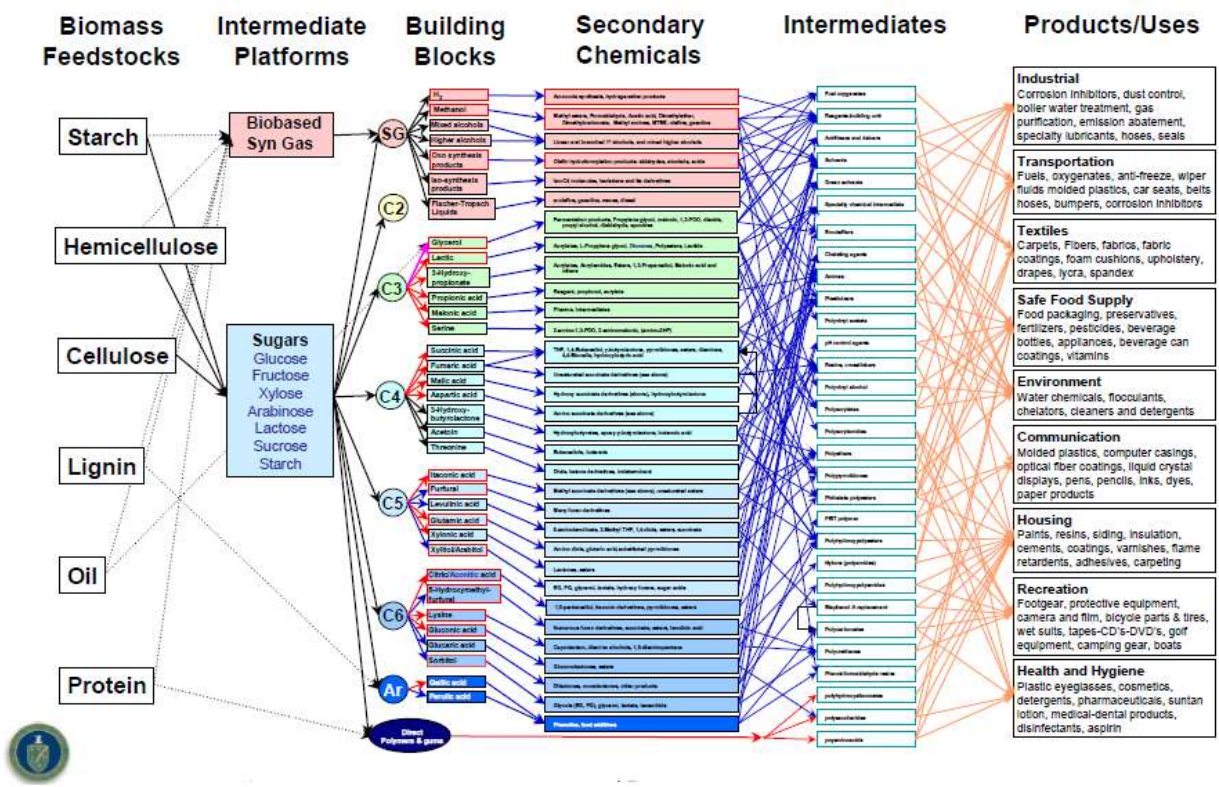


Figure 1.3: Flow-chart dei 30 principali building blocks. (Werpy T. and Petersen G., editors, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume 1—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, August 2004, BBC3.0110).

2. Acido 2,5-furandicarbossilico, presentazione della molecola

L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), è una molecola appartenente alla famiglia dei furani costituito da due gruppi carbossilici legati ad un anello furanico, Figura 2.1.



Figura 2.1: Molecola di FDCA. Si possono notare i due gruppi carbossilici -COOH ai due lati dell'anello furanico. (Sajid M., Zhao X., Liu D., 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, *Green Chem.*, 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g]).

Secondo l'elenco stilato dal Dipartimento dell'energia degli Stati Uniti (DOE), l'FDCA è uno dei 12 più promettenti Building Blocks ottenibili da biomasse.

L'acido 2,5-furandicarbossilico può essere impiegato in un gran numero di processi per la sintesi di biochemicals. Tra questi quelli di maggior interesse vengono utilizzati per la produzione di bioplastiche, infatti partendo da questa molecola è possibile ottenere diversi poliesteri.

I poliesteri rappresentano il 79% della produzione mondiale di fibre sintetiche. Sono polimeri ottenuti per condensazione di monomeri contenenti il gruppo estere la cui natura varia a seconda del tipo di materiale che si vuole produrre.

In particolare l'FDCA è l'alternativa green all'acido tereftalico e viene usato per produrre polietilene furanoato (PEF), un materiale sostitutivo del polietilene tereftalato (PET). Il PEF ha dimostrato performance eccellenti in ambito di riciclabilità e proprietà meccaniche oltre ad essere un'ottima barriera per i gas, anche migliore del PET.

La produzione di bottiglie in PET rappresenta il 5.9% della produzione di plastica a livello mondiale. Il passaggio da un materiale di derivazione petrolchimica ad un materiale ecosostenibile rappresenterebbe quindi un notevole passo in avanti dal punto di vista ambientale.

Storicamente la prima produzione dell'acido 2,5-furandicarbossilico è attribuita a due studiosi, Fittig e Heinzelman, che nel 1876 riuscirono a sintetizzarlo partendo da acido muconico in una soluzione acquosa al 48% di acido bromidrico. A causa degli elevati costi dell'acido muconico, dei lunghi tempi di reazione, e delle elevate temperature necessarie, questo processo venne rapidamente superato. Nel corso degli anni sono state valutate diverse soluzioni produttive alternative e ad oggi la migliore risulta essere l'ossidazione dell'idrossimetilfurfurale (HMF).

L'FDCA si ottiene in bioraffineria sottoponendo il materiale lignocellulosico ad una serie di processi che possono essere diversi a seconda del percorso che si è deciso di seguire.

I tre step fondamentali che bisogna necessariamente affrontare sono:

- l'idrolisi della biomassa per ottenere glucosio
- la trasformazione chimica del glucosio in HMF
- la conversione dell'HMF in FDCA.

Partendo dall'HMF, una molecola derivante da zuccheri a sei atomi di carbonio, passando attraverso alcuni intermedi di reazione, si ottiene l'acido 2,5-furandicarbossilico, Figura 2.2.

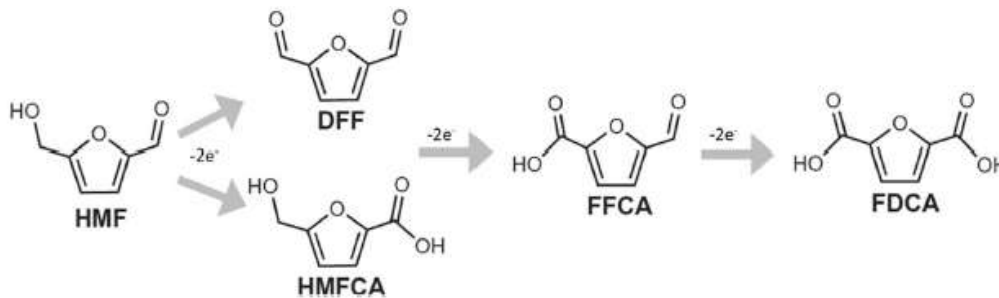


Figura 2.2: Ossidazione dell'HMF. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. SeguroLaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

La trasformazione dall'idrossimetilfurfurale all'FDCA può avvenire in diversi modi. Si può decidere di procedere con semplici reazioni chimiche che possono andare ad utilizzare catalizzatori omogenei o eterogenei, si possono avere catalizzatori a base di metalli nobili, non nobili o biocatalizzatori, oppure è anche possibile decidere di non utilizzare alcun tipo di sostanza catalitica. In alternativa si può procedere con un'ossidazione elettrochimica, che permette di lavorare con condizioni operative meno severe e quindi favorevoli sotto diversi punti di vista.

Tutti questi percorsi alternativi sono stati ampiamente studiati e verranno descritti più nel dettaglio nei capitoli successivi.

Per ottenere invece PEF dal FDCA il processo seguito è analogo a quello tradizionalmente utilizzato per produrre PET, e consiste nella polimerizzazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico con glicole etilenico. Quest'ultima molecola, solitamente ottenuta partendo dal petrolio, può a sua volta derivare da materiale lignocellulosico. In questo modo è possibile avere una plastica derivante totalmente da fonti rinnovabili.

3. Trattamento di biomasse per la produzione di HMF

Nell'ambito dei processi sostenibili, con il termine biomassa si indica una sostanza di origine naturale, vegetale o animale, che, se trattata nel modo adeguato, risulta essere un'eccellente fonte di energia e prodotti utili.

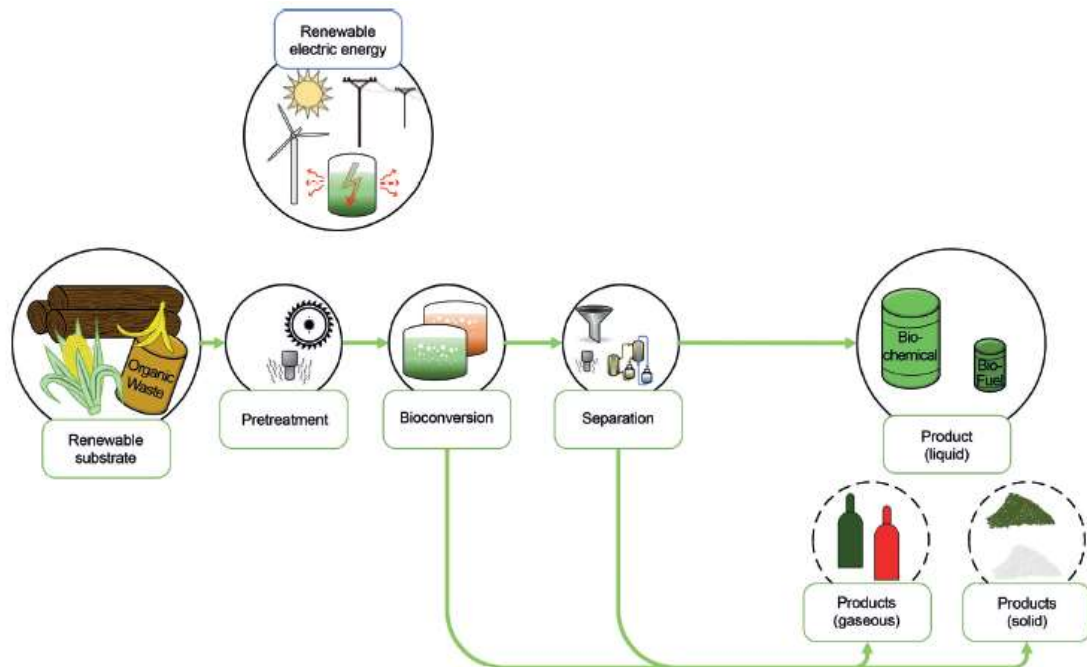


Figura 3.1: Schema raffigurante gli step attraverso cui deve passare la biomassa per poter essere fonte di energia e prodotti utili. (F. Harnisch, C. Urban, 2018, Electrobiorefineries: Unlocking the Synergy of Electrochemical and Microbial Conversions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 10016 – 10023, [DOI: 10.1002/anie.201711727])

Esistono diverse tipologie di biomassa, a seconda della sua provenienza. La più utilizzata è la biomassa di origine vegetale e in particolar modo il materiale lignocellulosico. Esso è costituito per il 40-50% da cellulosa, per il 20-40% da emicellulosa e per il 20-30% da lignina. Sono inoltre presenti anche piccole quantità di altre sostanze come ad esempio proteine e cere naturalmente presenti nelle piante.

Prima che la biomassa possa essere sfruttata a fini industriali, è necessario trattarla in modo da rendere disponibili i composti di interesse presenti al suo interno che altrimenti non sarebbero fruibili allo stato naturale del composto. Per far questo bisogna rompere le fibre che svolgono una funzione nel materiale.

Anche per quanto riguarda i pretrattamenti si sta cercando di adottare processi sostenibili che non implicino l'utilizzo di composti chimici ad elevato impatto ambientale e condizioni operative estreme. A questo scopo alcune tecniche utilizzate sono: pretrattamenti con microonde, pretrattamenti con ultrasuoni, degradazione con solventi eutettici, irraggiamento a base di ioni e radiazioni gamma e pretrattamenti tramite l'applicazione di forze esterne come ad esempio campi elettrici pulsati o pressioni elevate.

Dopo aver distrutto la struttura fibrosa della biomassa si ha finalmente accesso ai polisaccaridi in essa contenuti, cellulosa ed emicellulosa, e alla lignina, un biopolimero

composto da numerosi anelli fenolici. A questo punto si procede in maniera diversa a seconda di quali prodotti si desidera ottenere.

Nel processo di nostro interesse si vuole arrivare ad avere HMF disidratando gli zuccheri esosi contenuti nei polisaccaridi sopracitati, ovvero il glucosio e il fruttosio, Figura 3.2. Per la produzione su scala industriale si preferisce sfruttare come molecola di partenza il glucosio in quanto economico e presente in grandi quantità nel materiale lignocellulosico. Tuttavia, la materia prima ideale per questo processo sarebbe il fruttosio, contenuto principalmente in biomasse derivanti da prodotti alimentari. Sfortunatamente questa sostanza deve competere anche sul mercato alimentare, risultando molto costosa e non adatta ad essere utilizzata per un'ampia produzione. Alla luce di ciò, solitamente si parte da glucosio e lo si isomerizza a fruttosio poi utilizzato per ottenere HMF.

Prima di procedere con le reazioni di disidratazione è necessario depolimerizzare i polisaccaridi così da ottenere zuccheri liberi pronti per essere trasformati. Questo passaggio può essere condotto in molti modi diversi a seconda del processo di idrolisi che si decide di sfruttare. Dal punto di vista della sostenibilità un approccio interessante prevede l'utilizzo di enzimi idrolitici, le cellulasi, che vengono prodotti da diverse specie di funghi, le più comuni sono i *Trichoderma*, e *Penicillium* e gli *Aspergillus*.

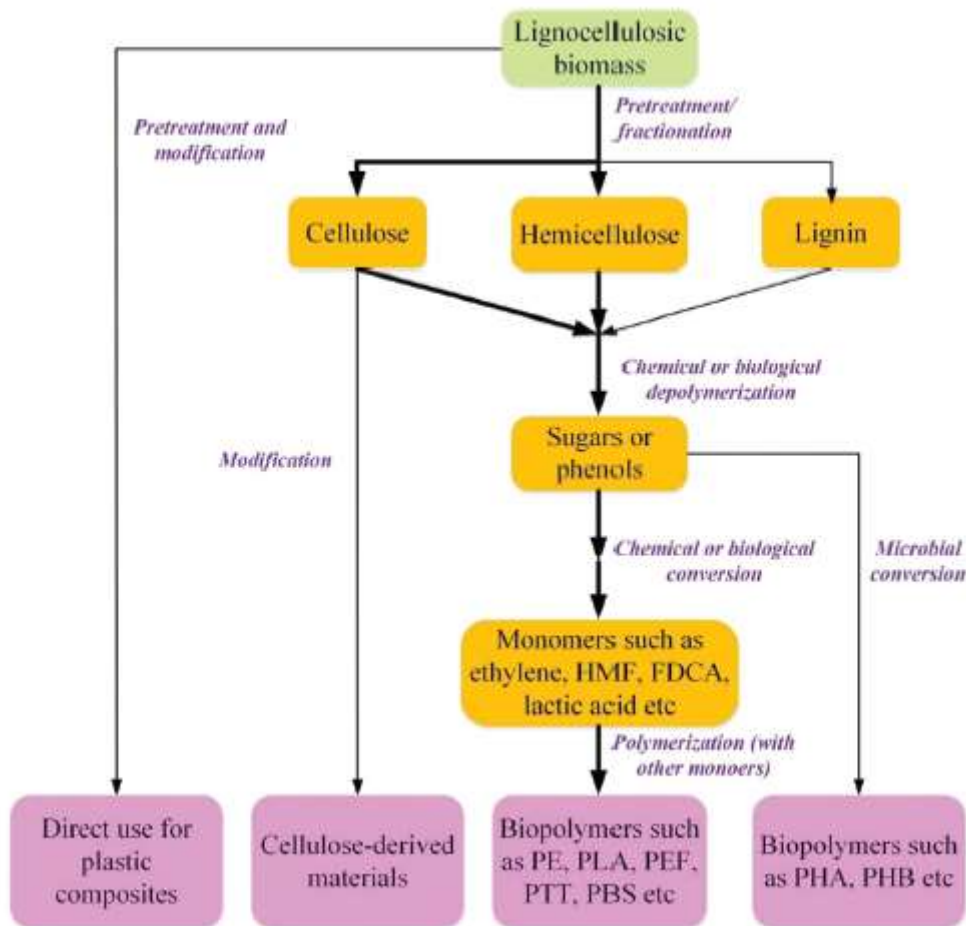


Figura 3.2: Schema dei principali derivati del materiale lignocellulosico. (Sajid M., Zhao X., Liu D., 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, *Green Chem.*, 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g]).

Una volta ottenuti gli zuccheri si procede con la loro disidratazione che avviene tramite la perdita di tre molecole di acqua, Figura 3.3. Solitamente in questo step vengono utilizzati catalizzatori eterogenei acidi e le reazioni avvengono in un sistema acquoso.

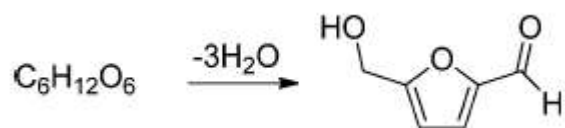


Figura 3.3: Disidratazione degli zuccheri esosi per eliminazione di tre molecole di acqua. (R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, 2013, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, Chem. Rev. 113, 1499–1597).

In passato si utilizzava il dimetilsolfossido (DMSO) come solvente in quanto era in grado di garantire rese elevate ma portava alla formazione di molti prodotti indesiderati.

Si è poi passati all'utilizzo di liquidi ionici che hanno il difetto di causare problemi nella separazione dei prodotti. Sono inoltre sostanze tossiche che pesano grandemente sull'impatto ambientale del processo.

Oggi vengono utilizzati solventi organici che garantiscono buone performance e un'adeguata sostenibilità. Hanno inoltre il vantaggio di essere facilmente separabili al termine del processo. Quelli maggiormente utilizzati sono metilisobutilchetone (MIBK) e 1-butil-3-metilimidazolo [BMIM]Cl. Per quanto riguarda la catalisi invece, essa avviene solitamente tramite solidi acidi in grado di promuovere la disidratazione. I più comunemente usati sono il $CrCl_2$ e il pentossido di niobio idrato (Nb_2O_5), caratterizzato da rese elevate e risultati soddisfacenti anche sotto l'aspetto ecologico.

4. Produzione FDCA

Nel corso degli anni sono stati studiati diversi meccanismi per la produzione di FDCA.

Come detto nel capitolo precedente il primo processo con cui è stata sintetizzata prevedeva la disidratazione dell'acido muconico tramite l'utilizzo di una soluzione acquosa al 48% di HBr, Figura 4.1. Questo metodo produttivo oltre ad avere alti costi e lunghi tempi di reazione non permette di avere una resa superiore al 50% .

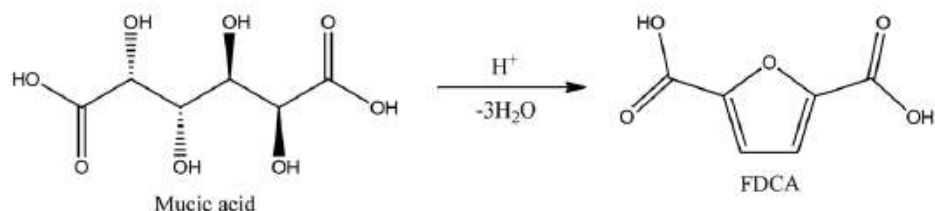


Figura 4.1: Produzione FDCA da acido muconico.

(Sajid M., Zhao X., Liu D., 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, Green Chem., 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g].)

Per superare queste limitazioni è stato proposto di sfruttare come reagenti i furfurali derivanti dallo xilosio. In questo caso si utilizza HNO₃ per l'ossidazione iniziale del furfurale che viene successivamente esterificato. Il meccanismo di reazione prevede diversi passaggi, mostrati nella Figura 4.2. La complessità e numerosità degli step necessari porta ad avere rese e selettività ridotte ed è la causa del superamento di questo sistema.

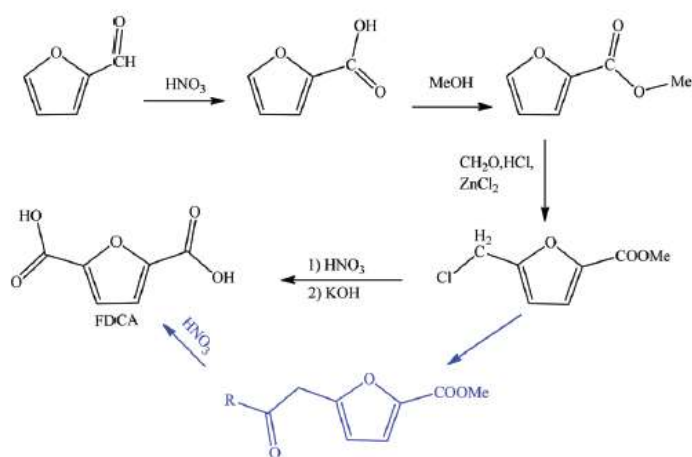


Figura 4.2: Produzione FDCA da furfurali derivanti da xilosio. (Sajid M., Zhao X., Liu D., 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, Green Chem., 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g].)

Un'altra alternativa è partire da molecole derivanti da carboidrati esosi facendo avvenire la reazione in ambiente acido, Figura 4.3. Anche questa soluzione però non si è rivelata essere efficace.

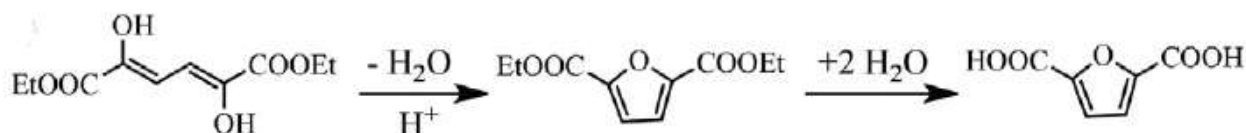


Figura 4.3: Produzione FDCA da derivati di carboidrati esosi. (Chen C., Wang L., Zhu B., Zhou Z., El-Hout S., Yang J., Zhang J., 2021, 2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural: Catalysts, processes and reaction mechanism. Journal of Energy Chemistry 54, 528-554.)

Il processo più semplice ed efficiente, andato a consolidarsi con gli anni, e ad oggi più utilizzato, è l'ossidazione dell'HMF. Questo tipo di reazione può avvenire in diversi modi. Si possono avere semplici reazioni chimiche o reazioni elettrochimiche e si possono sfruttare o meno dei catalizzatori per promuoverlo, Figura 4.4.

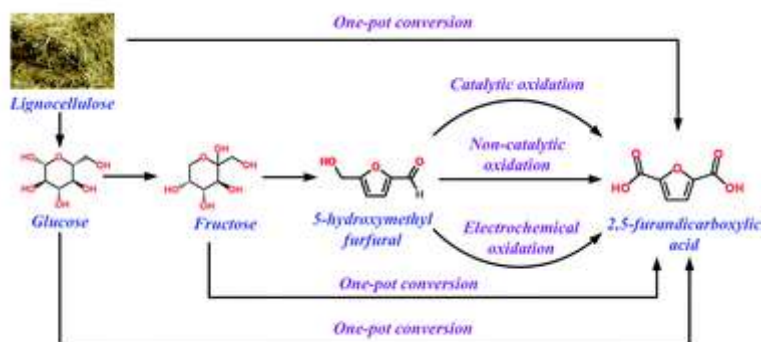


Figura 4.4: Rappresentazione dei possibili processi utilizzabili per produrre FDCA. (Sajid M., Zhao X., Liu D., 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, Green Chem., 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g]).

I catalizzatori utilizzati sono di diversi tipi: omogenei, se si trovano nella stessa fase dei reagenti, o eterogenei, se si trovano in fasi diverse. In generale la catalisi eterogenea è preferita a quella omogenea in quanto permette di separare e rigenerare più facilmente il catalizzatore al termine della trasformazione. Inoltre i materiali in grado di promuovere la reazione sono molti e di diversa natura. Qui di seguito ne sono stati riportati alcuni.

4.1. Catalizzatori al platino

I catalizzatori al platino sono costituiti da un supporto al carbonio su cui è depositato il metallo nobile. Possono essere fatti di platino puro (Pt/C) o combinato con altri metalli. Lavorando con ossigeno alla pressione di 1 bar, nel caso di Pt puro, si ottiene una resa dell'81% mentre, se ad esempio si aggiunge del piombo (Pt-Pb/C), questa aumenta fino a

raggiungere il 99%. Combinando platino e bismuto (Pt-Bi/C), è invece possibile garantire una maggiore stabilità e ridurre la perdita del metallo nobile.

Al posto della base in carbonio possono essere sfruttati anche altri materiali. Vengono utilizzati supporti di biossido di titanio (Pt-Bi/TiO₂), con rese del 99% e di ossido di grafene ridotto (Pt/RGO), che si è rivelato essere meno reattivo se accoppiato a metalli nobili rispetto a quelli non nobili. Possono essere sfruttati anche altri ossidi di metalli oltre al TiO₂: Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/Zr₂O₃, Pt/CeO₂, e si è osservato che i supporti costituiti da ossidi non riducibili hanno performance catalitiche migliori rispetto a quelli riducibili in quanto immagazzinano meno ossigeno.

Grazie ad alcune ricerche è stato sviluppato un catalizzatore composto da nanoparticelle di platino su un supporto di Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2- δ} . Questo tipo di struttura ha garantito fino a cinque cicli di lavoro con una resa del 98% permettendo di lavorare a temperatura ambiente.

L'ossidazione dell'HMF solitamente avviene in ambiente alcalino ma, per rendere il processo più pulito, evitando quindi l'utilizzo di sostanze pH-regolatrici di difficile smaltimento, è possibile utilizzare particolari catalizzatori in grado di convertire l'HMF in FDCA anche in assenza di basi. A questo scopo delle nanoparticelle di platino sono unite al poli(N-vinil-2-pirrolidone), (PVP), un polimero idrosolubile utilizzato per migliorare la stabilità del metallo. In questo modo si garantiscono rese elevate, 95%, ma la necessità di lunghi tempi di reazione e costi elevati rendono il Pt/PVP non sfruttabile a livello industriale.

4.2. Catalizzatori al palladio

I catalizzatori al palladio vengono ottenuti depositando nanoparticelle di Pd con aggiunte di carbonio e PVP, utilizzando come supporti ossidi di metallo. Le dimensioni delle particelle influenzano grandemente la resa del processo, più sono piccole più la resa risulta elevata in quanto aumenta la superficie di contatto tra reagenti e catalizzatore e di conseguenza il numero di siti attivi.

Il palladio stabilizzato tramite l'utilizzo di PVP, se sottoposto a condizioni ottimali, ha dimostrato avere rese simili a quelle ottenute con il platino. Affinché questo sia vero è necessario avere nanoparticelle di dimensioni pari a 1,8 nm, temperatura maggiore di 90° e ossigeno ad una pressione pari a 1.01325 Bar, non alimentato in eccesso poiché, se così non fosse, porterebbe alla disattivazione del catalizzatore.

Per quanto riguarda invece i catalizzatori la cui base è costituita da ossidi di metallo essi possono essere di diverse tipologie. Si sono ottenute rese pari a 90% con ossidi bimetallici come ad esempio Pd/ZrO₂/La₂O₃ e Pd-Au/HT. Sono stati anche sviluppati sistemi magnetizzati, γ -Fe₂O₃@HAP-PD (HAP = Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), e C-Fe₃O₄-Pd, che hanno rese del 92,9% e 91,8%. e la caratteristica di semplificare notevolmente i processi di separazione del catalizzatore da reagenti e prodotti.

Esistono anche catalizzatori magnetici con base di carbonio, Pd/C@Fe₃O₄, caratterizzati da una resa abbastanza elevata ma inferiore a quella ottenuta con basi di ossidi di metallo, 86.7%.

In generale tutti i catalizzatori a base di palladio presentano buone rese, condizioni operative non troppo severe e una elevata efficienza nei processi di separazione e riciclo, in particolar modo se si utilizzano sistemi magnetici.

4.3. Catalizzatori a base di oro

Fino agli anni ottanta del novecento si riteneva che l'oro non avesse proprietà catalitiche. Al contrario è stato dimostrato che possiede grandi proprietà catalitiche se depositato su basi adeguate, come ad esempio gli ossidi di metalli.

Utilizzando accoppiamenti Au/CeO₂ e Au/TiO₂ e lavorando con ossigeno a pressione elevata si riescono ad ottenere rese pari rispettivamente a 96% e 84%. I limiti industriali di questo di sistema sono le condizioni operative estreme necessarie al suo funzionamento e la difficile separazione e riciclo delle sostanze. Per aumentare le prestazioni dei catalizzatori con base CeO₂ viene aggiunto del bismuto, ne è un esempio il sistema Au/Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-δ} con cui si ottiene una resa del 99%.

Un'altra base su cui l'oro risulta essere efficace è la HY-zeolite, che grazie alla sua struttura permette di depositare uno strato particolarmente uniforme di nanoparticelle di metallo. In questo caso la resa ottenuta risulta essere pari al 99%.

È stato osservato che utilizzando una base bimetallica le prestazioni del sistema aumentano. Questo avviene ad esempio nel caso di Au-Cu/TiO₂ la cui resa è pari a 99%, di gran lunga maggiore rispetto a quella che si ha con l'accoppiamento Au/TiO₂. La stessa cosa vale anche per Au-Cu/CeO₂ e Au-Pd/AC. Una stabilità e una resa particolarmente elevate sono state osservate con Au₈-Pd₂/AC, in questo caso anche dopo il quinto ciclo di utilizzo si sono ottenute rese superiori al 99%.

Per riuscire ad avere un'ossidazione in assenza di ambiente alcalino lavorando con l'oro, è possibile utilizzare dei catalizzatori la cui base è costituita da idrocalcite, Au/HT, o da nanotubi in carbonio con una superficie bimetallica contenente palladio, Au-Pd/CNT. Per entrambi questi sistemi si ottengono ottime rese e un impatto ambientale molto basso in quanto non vengono aggiunte sostanze basiche durante il processo.

4.4. Catalizzatori al rutenio

L'ossidazione dell'HMF in ambiente alcalino con catalizzatori al rutenio su basi di carbonio, Ru/C, è caratterizzata da rese molto basse. Per migliorare le prestazioni di questo sistema è necessario utilizzare basi deboli lavorando a Ph non troppo elevati. La resa più alta che si è riusciti ad ottenere è stata in presenza di CaCO₃, 95%. Esiste anche la possibilità di lavorare con il sistema Ru/C ma in un ambiente privo di basi e in questo caso la resa ottenuta è pari al 88%.

Per evitare l'utilizzo di sostanze basiche sono state anche studiate soluzioni che prevedono combinazioni di rutenio e ossidi di metalli in un liquido ionico (ILs). In questo caso il catalizzatore più efficace è il Ru(OH)_x/HT, che ha garantito rese dal 98% al 100% a seconda della pressione di ossigeno utilizzata. Tuttavia, prevedendo l'utilizzo di ILs, non è possibile sfruttarlo su scala industriale a causa dei costi elevati, della difficoltà dei processi di separazione e dei problemi relativi alla sua stabilità.

4.5. Catalizzatori al rodio

Per catalizzare la reazione ossidativa da HMF a FDCA il rodio ha prestazioni scarse, con rese del 12% quando accoppiato ad una base di carbonio (Rh/C). Per questo motivo non sono stati portati avanti altri studi per investigarne le proprietà catalitiche.

4.6. Catalizzatori a base di metalli non nobili

L'utilizzo di metalli nobili come catalizzatori presenta numerosi vantaggi ma il loro utilizzo per produzioni su scala industriale è limitato a causa dei costi elevati. Per questo motivo sono state condotte numerose ricerche per trovare materiali alternativi che possano garantire rese soddisfacenti a prezzi inferiori.

Una prima proposta è stata il Fe-POP, ovvero un catalizzatore composto da ferro depositato su una base polimerica organica. Con questo sistema si ottengono rese abbastanza elevate, 79%, che dimostrano le potenzialità dell'utilizzo di materiali non nobili. In seguito a questo primo tentativo si è arrivati ad avere rese pari al 90,4% grazie ai catalizzatori costituiti da Co(II)-meso-tetra(4-piridil)-porfirina, nota come Merrifield resin-Co-Py.

Altri studi sono stati condotti per migliorare il recupero e il riciclaggio a fine processo. Per questo si sono creati catalizzatori magnetici nano-Fe₃O₄-CoO_x che però non sono in grado di garantire rese sufficientemente elevate.

Per migliorare le performance dei catalizzatori a base di materiali non nobili è stata anche valutata la possibilità di utilizzare come medium di reazione un liquido ionico. Nonostante i numerosi tentativi per ora non sono stati ottenuti risultati soddisfacenti con nessuno degli ossidi studiati. Tuttavia la ricerca in questo ambito continua e sembra essere molto promettente.

4.7. Catalizzatori non metallici, nanoporosi al carbonio

In un primo momento si è pensato che i catalizzatori non metallici fossero inadatti ad essere utilizzati per l'ossidazione dell'HMF. Questo è risultato essere assolutamente falso infatti, con il sistema NNC-900, carbone nanoporoso dopato ad azoto, è possibile ottenere una resa dell'80% ed è inoltre semplice eseguire la separazione del catalizzatore al termine del processo grazie alla centrifugazione. Questi catalizzatori non sono però utilizzabili a livello industriale, nonostante i bassi costi e la buona sostenibilità, a causa delle rese non competitive.

4.8. One pot production

Come già detto in precedenza per ottenere FDCA è necessario passare attraverso diversi step, a partire dal trattamento di biomasse fino all'ossidazione che porta al prodotto finale. Solitamente questi passaggi vengono effettuati separatamente, alimentando al reattore HMF pronto per reagire.

Si è quindi cercato un sistema per ottimizzare l'intero processo trasformando direttamente i carboidrati provenienti dalla biomassa. Questo ha portato alla one pot production, un sistema che permette di ottenere all'FDCA partendo direttamente dallo zucchero, solitamente fruttosio. Questo è possibile utilizzando due catalizzatori diversi: un catalizzatore solido acido per trasformare il fruttosio in HMF e un catalizzatore metallico per sintetizzare l'FDCA. Le due reazioni avvengono in parti diverse dell'ambiente di reazione e sono separate tramite una membrana polimerica per evitare l'ossidazione competitiva del carboidrato. Nelle due zone si hanno anche solventi diversi, in quello in cui viene consumato il fruttosio si ha acqua mentre, dove avviene l'ossidazione si ha metilisobutilchetone, MIBK. Nonostante i vantaggi siano numerosi la one pot production non è abbastanza performante per poter essere utilizzata a livello industriale. Basse rese e difficoltà nella separazione e nel riciclaggio dei composti non la rendono competitiva.

Per migliorarne le prestazioni è stato sviluppato un catalizzatore bi funzionale, $\text{Co}(\text{acac})_3$ che, incapsulato in una matrice di silice, è in grado di unire le proprietà dei catalizzatori acidi, usati per la trasformazione del fruttosio, a quelle dei catalizzatori metallici, usati per l'ossidazione dell'HMF.

Dal sistema bifasico si è poi passati al sistema trifasico in cui le tre fasi sono: bromuro di tetraetilammonio (TEAB), MIBK e acqua. Grazie al TEAB la disidratazione degli zuccheri per ottenere HMF risulta più semplice. Questo viene poi estratto e trasportato alla fase acquosa tramite il MIBK. L'ossidazione dell'HMF avviene sfruttando come catalizzatore Au/HT e il fruttosio come zucchero di partenza. Si ottiene una resa del 78%.

Un'altra soluzione per migliorare la resa e la selettività di questo processo è passare da un sistema one-pot one-step al one-pot two-steps. In questo caso per produrre HMF come catalizzatore viene utilizzato $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ mentre, per l'ossidazione si ha $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}_x$. Una volta terminate le reazioni i catalizzatori vengono separati grazie ad un magnete ma, anche in questo caso, a causa della bassa resa il sistema non è adatto ad essere utilizzato su ampia scala.

Un processo che potrebbe invece essere sfruttato a livello industriale è quello che vede il fruttosio trasformato in HMF in una soluzione contenente γ -valerolattone (GVL), e che utilizza come catalizzatore per l'ossidazione Pt/C. In questo caso la resa ottenuta è del 93% e i processi di separazione e riciclo non sono particolarmente difficoltosi.

Nonostante le numerose alternative la one pot production necessita di ulteriori ricerche per garantire rese e selettività ottimali. Se sviluppata in maniera adeguata potrebbe risultare economicamente vantaggiosa.

4.9 Produzione biocatalitica

Sfruttando reazioni biochimiche invece che semplici reazioni chimiche è possibile lavorare a pressioni e temperature limitate garantendo vantaggi sia a livello economico che di sicurezza.

Per reazioni biochimiche si intendono reazioni che avvengono sfruttando biocatalizzatori che possono essere sia cellule che enzimi. Questo tipo di processi sono molto complicati e per questo motivo non si è ancora riusciti a svilupparli al massimo delle loro potenzialità. Tuttavia ad oggi sono state avanzate diverse proposte interessanti.

Un esempio è la trasformazione del DFF, 2,5-diformilfurano, uno degli intermedi dell'ossidazione dell'HMF, in FDCA. Viene utilizzata una soluzione acquosa di perossido di idrogeno e una miscela di esteri e lipasi, enzimi che fungono da biocatalizzatori ottenendo una resa pari al 99% e una buona selettività. Il suo limite è che non permette di ossidare direttamente l'HMF ed è quindi necessario partire sempre dal DFF che va prodotto separatamente. Questo comporta uno step aggiuntivo e costi maggiori rendendo il processo non competitivo a livello industriale. È dimostrato che utilizzando un particolare enzima, la cloroperossidasi, si può ossidare direttamente l'idrossimetilfurfurale ma resa e selettività risultano troppo basse rendendo comunque il processo inadeguato.

Un'altra proposta in ambito biochimico è la produzione di FDCA tramite sintesi fermentativa. Questo metodo sfrutta l'ossidasi derivante da un particolare batterio chiamato *Cupriavidus basilensis* HMF14 in grado di ossidare l'HMF. Partendo dal glicerolo come molecola di partenza si ottiene una resa del 97%.

Per riuscire ad ottenere FDCA da HMF è necessario far reagire sia il gruppo alcolico che il gruppo aldeidico dell'HMF garantendone l'ossidazione completa. Affinché ciò accada è

fondamentale utilizzare gli enzimi adeguati. Due sistemi in grado di fare ciò sono: l'esametilfurfural ossidasi, HMFO, e l'HMF/furfuralossidoriduttasi, HmfH. Si sono condotte ricerche per trovare un unico microrganismo capace di sintetizzarli entrambi e a questo scopo il batterio *Raoultella ornithinolytica* BF60 è stato geneticamente modificato così da essere resistente e capace di produrli simultaneamente. Sebbene condurre il processo sfruttando questi biocatalizzatori abbia come vantaggi la semplicità e l'eco sostenibilità, le basse rese ottenute non lo rendono adatto all'utilizzo su scala industriale.

L'enzima con le caratteristiche più promettenti a questo scopo è l'HMFO ottenuto tramite il metodo FRESCO, un sistema computazionale che permette di riconoscere eventuali mutazioni nella struttura delle proteine. In questo modo è possibile ottenere un'ossidasi sufficientemente resistente da poter essere impiegata in ambito industriale.

Sfruttando bioreazioni si lavora con sistemi biologicamente attivi ed è quindi fondamentale poter garantire nel reattore le condizioni ottimali per la loro sopravvivenza. È necessario un controllo molto preciso dei parametri e delle variabili che ne influenzano la crescita e le performance. La concentrazione del substrato, il pH del medium, la temperatura e molti altri aspetti sono fondamentali per riuscire ad ottenere la resa desiderata ed è molto importante analizzarne la variazione nel tempo.

4.10 Via elettrochimica

I processi elettrochimici avvengono grazie al trasferimento di elettroni e alla variazione del potenziale del sistema. Questo tipo di trasformazioni avvengono in condizioni meno severe rispetto a quelle necessarie sfruttando semplici reazioni chimiche.

In generale i processi elettrochimici vengono preferiti in quanto sono meno impattanti a livello ambientale, più sicuri ed economici poiché richiedono meno energia e catalizzatori non costosi.

I primi tentativi di ossidazione elettrochimica dell'HMF a FDCA risalgono agli anni novanta del novecento. In uno dei primi esperimenti venne usato un elettrodo in platino immerso in una soluzione acquosa basica. Con questo sistema era possibile ottenere una buona conversione di HMF in DFF ma la successiva ossidazione a FDCA avveniva con rese non sufficientemente elevate, a causa della reazione competitiva di ossidazione dell'acqua.

Per riuscire ad avere un'ossidazione completa è necessario utilizzare elettrodi al carbonio ricoperti di metalli nobili. Con questi sistemi l'ossidazione procede con rese abbastanza soddisfacenti. Un elettrodo di questo tipo è il PdAu₂/C con cui si sono ottenute rese pari all'83%. Tuttavia al termine della reazione, oltre a FDCA, sono stati ottenuti anche prodotti indesiderati la cui separazione causerebbe un notevole aumento dei costi del processo.

Per risolvere questi problemi è stato introdotto il mediatore 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxyl (TEMPO). Questa molecola permette di evitare la reazione competitiva di ossidazione dell'acqua, e i conseguenti problemi di separazione, riducendo il potenziale necessario alla reazione. Il composto TEMPO si ossida a potenziali inferiori rispetto all'acqua e all'idrossimetilfurfurale e si trasforma in TEMPO⁺. Quest'ultimo funge quindi da mediatore catalitico ossidando a sua volta l'HMF e rigenerandosi all'elettrodo.

Introducendo la molecola TEMPO è stato possibile ottenere ottime rese, anche superiori al 99%. Grazie a questo mediatore è stata costruita una cella fotoelettrochimica e si sono ottenute resa ed efficienza faradica abbastanza buone. Gli svantaggi di questi due sistemi

risiedono però nei costi elevati dovuti alle grandi quantità di TEMPO necessari al processo e alle difficoltà di separazione del mediatore dall'elettrolita e dai prodotti di reazione.

Oltre ad utilizzare elettrodi costituiti da metalli nobili sono stati progettati sistemi che sfruttano materiali meno costosi. Particolare interesse è suscitato dai metalli di transizione che, oltre ad essere economici ed abbondanti in natura, hanno garantito ottime performance. Per sfruttare al meglio le potenzialità di questi materiali sono stati progettati elettrodi costituiti da idrossidi a doppio strato (LHD), solidi inorganici ottaedrici in cui si alternano idrossidi di metalli diversi. In questo caso per i vari strati vengono utilizzati metalli di transizione come cobalto, nichel e ferro. Tra le soluzioni studiate la più promettente è risultata essere quella con struttura NiFe con la quale si sono ottenute una resa del 98% e un'efficienza faradica del 99,4%.

Grazie ad alcuni studi si è notato che se negli elettrodi viene inserito del cobalto le performance migliorano notevolmente. Un sistema costituito da nanotubi di NiCo_2O_4 in una schiuma di nichel è in grado di massimizzare l'ossidazione dell'HMF e minimizzare quella dell'acqua ottenendo una resa del 90% e un'efficienza faradica pari al 99%.

Per l'elettrossidazione dell'HMF a FDCA sono stati anche proposti elettrodi costituiti da schiuma di metalli non nobili, ad esempio il Ni/NiOOH. Questa soluzione è particolarmente adatta ad essere usata su scala industriale e ha permesso di ottenere una resa massima del 90% e un'efficienza faradica dell'80% garantendo anche una buona separazione dei prodotti.

4.11. Via non catalitica

Di pari passo alle ricerche volte a sviluppare migliori catalizzatori, sono stati portati avanti studi per cercare di ottenere rese e selettività competitive anche attraverso reazioni non catalizzate. Se, a parità di performance, si riuscisse a lavorare senza utilizzare catalizzatori l'intero processo risulterebbe più economico ed ecosostenibile. Affinché questo sia possibile è necessario ottimizzare gli agenti ossidanti utilizzati nella reazione.

Facendo avvenire la reazione in un reattore semi-batch, in ambiente alcalino e in assenza di catalizzatori è stato possibile ottenere una resa pari al 55,6% utilizzando come agente ossidante H_2O_2 . Successivamente le performance del processo sono state migliorate grazie all'utilizzo dell'NaOH in dimetilformammide come agente ossidante, con cui la resa è risultata essere del 91% .

Tabella 4.1

Principali catalizzatori per la produzione CHIMICA dell'FDCA partendo da HMF.

Catalizzatore	Condizioni operative		Base	Resa in FDCA
	T[°C]	P ossidante [Bar]		
Pt/C	25	1 Bar O ₂	1,25 M NaOH	81%
Pt-Pb/C	25	1 Bar O ₂	1,25 M NaOH	99%
Pt-Bi/C	100	40 Bar aria	2 equiv. Na ₂ CO ₃	>99%
Pt-Bi/TiO ₂	100	40 Bar aria	2 equiv. Na ₂ CO ₃	99%
Pt/RGO	25	1,01325 Bar O ₂	5 equiv. NaOH	84%
Pt/γ-Al ₂ O ₃	75	1 Bar O ₂	1 equiv. Na ₂ CO ₃	96%
Pt/Zr ₂ O ₃	75	1 Bar O ₂	1 equiv. Na ₂ CO ₃	94%
Pt/CeO ₂	75	1 Bar O ₂	1 equiv. Na ₂ CO ₃	8%
Pt/ Ce _{0,8} Bi _{0,2} O _{2-δ}	23	10 Bar O ₂	4 equiv. NaOH	98%
Pt/PVP	80	1 Bar O ₂	Base free	94%
Pd/PVP	90	1,01325 Bar O ₂	1,25 equiv. NaOH	90%
Pd/ZrO ₂ /La ₂ O ₃	90	1,01325 Bar O ₂	1,25 equiv. NaOH	90%
Pd–Au/HT	60	O ₂ @60 ml min ⁻¹	2 equiv. NaOH	90%
γ-Fe ₂ O ₃ @HAP-PD	100	1,01325 Bar O ₂	0,5 equiv. K ₂ CO ₃	92,9%
C–Fe ₃ O ₄ –Pd	80	1,01325 Bar O ₂	0,5 equiv. K ₂ CO ₃	91,8%
Pd/C@Fe ₃ O ₄	80	1,01325 Bar O ₂	0,5 equiv. K ₂ CO ₃	86,7%
Au/CeO ₂	130	10 Bar aria	2 equiv. NaOH	96%
Au/TiO ₂	130	10 Bar aria	4 equiv. NaOH	84%
Au/Ce _{0,9} Bi _{0,1} O _{2-δ}	65	1 Bar O ₂	5 equiv. NaOH	>99%
Au/HY	60	0,3 Bar O ₂	5 equiv. NaOH	>99%
Au–Cu/TiO ₂	95	10 Bar O ₂	4 equiv. NaOH	99%
Au/HT	95	1 Bar O ₂	Base free	>99%
Au–Pd/CNT	100	10 Bar aria	Base free	96%
Ru/C	120	2 Bar O ₂	1 equiv. CaCO ₃	95%
Ru/C	120	2 Bar O ₂	Base free	88%
Ru(OH) _x /HT	140	1 Bar O ₂	Base free	98%
Ru(OH) _x /HT	140	2,5 Bar O ₂	Base free	100%
Fe-POP	100	10 Bar O ₂	NA	79%
Merrifield resin-Co-Py	100	t-BuOOH	NA	90,4%
nano-Fe ₃ O ₄ –CoO _x	80	/	/	68,6%
NNC-900	80	1 Bar O ₂	1:3 HMF/K ₂ CO ₃ molar ratio	90%

Tabella 4.2

Principali catalizzatori per la produzione ELETTRICITÀ dell'FDCA partendo da HMF.

Catalizzatore	Condizioni operative		Resa in FDCA
	Potenziale [VvsRHE]	Efficienza faradica	
PdAu ₂ /C	0.9	NA	83%
NiFe	1.23	99.4%	98%
NiCo ₂ O ₄	1.55	99%	90%
Ni/NiOOH	0.75	80%	90%

*NA= "data not available".

5. Produzione elettrochimica di FDCA su scala industriale

Come già detto in precedenza per ottenere FDCA da HMF esistono diverse opzioni. In campo industriale risulta di particolare interesse la possibilità di sfruttare reazioni elettrochimiche in quanto questo tipo reazioni sono particolarmente efficienti e permettono di lavorare in condizioni non troppo severe, limitando così i costi operazionali e migliorando la sicurezza dell'impianto.

L'ossidazione elettrochimica dell'HMF prevede un trasferimento di sei elettroni dall'anodo al catodo, Figura 5.1, e l'utilizzo di un elettrolita acquoso che può essere sia acido che basico a seconda dei materiali utilizzati all'elettrodo. Sono necessari tre step di reazione che possono avvenire seguendo due cammini diversi, a seconda che si abbia come intermedio DFF o HMFCFA, Figura 5.2.

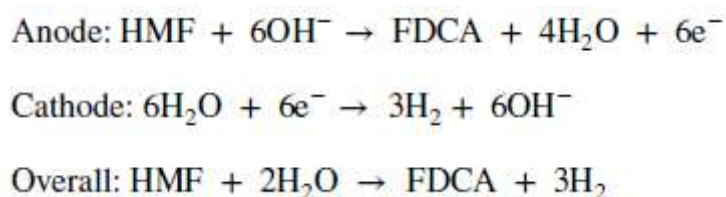


Figura 5.1: Reazioni di ossidazione per la produzione di FDCA a partire da HMF. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. Segurola Yagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry)

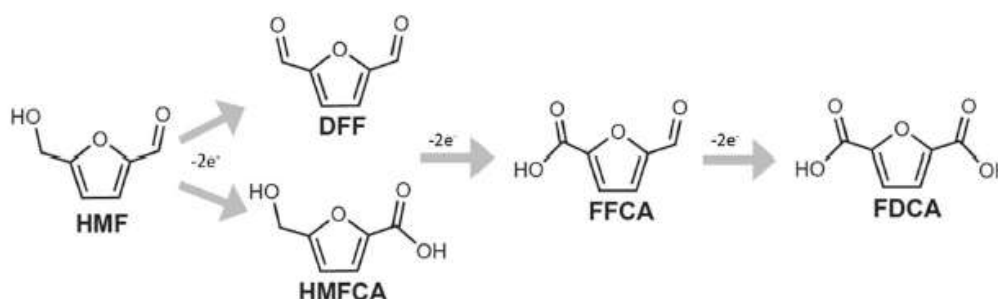


Figura 5.2: Ossidazione dell'HMF. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. Segurola Yagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>)

Nel 2018 la ditta olandese TNO ha progettato e costruito il primo impianto pilota per la produzione su scala industriale di FDCA tramite ossidazione elettrochimica. Questo impianto si basa su due unità distinte: prima si ha la sintesi della molecola, poi la separazione dei prodotti, Figura 5.3.

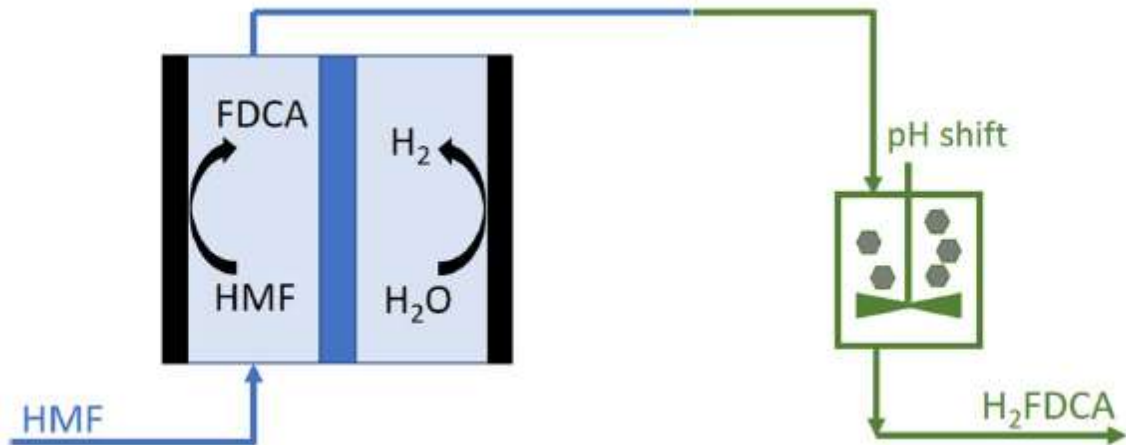


Figura 5.3: Schema dell'impianto di produzione dell'FDCA. La parte blu rappresenta la sezione per la sintesi elettrochimica del prodotto mentre quella verde rappresenta la sezione volta alla separazione. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van derMeer, R. van Heck, M. SegurolaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

Nella prima sezione viene utilizzato un reattore elettrochimico composto da due elettrodi in schiuma di nichel, con funzione anodica, e tre elettrodi in acciaio inossidabile, con funzione catodica. I comparti anodico e catodico sono separati tramite AEM Fumasep FAA-3PK-130, una particolare membrana a scambio ionico che permette il trasporto di OH^- . L'elettrolita utilizzato è una soluzione acquosa 0,1M di Na_2SO_4 , con aggiunte continue di NaOH per mantenere il pH del sistema costante.

Il reattore elettrochimico è costituito da due unità separate in serie così da ridurre al minimo la concentrazione di HMF in uscita dal sistema, sia come prodotto non reagito sia sotto forma di ossidi indesiderati. Nel primo step all'elettrolizzatore-1 viene alimentata una corrente 0,1M di Na_2SO_4 e 15%wt di HMF, ottenendo una conversione del 70% di HMF.

Nel passaggio successivo la corrente in uscita dal primo reattore entra nell'elettrolizzatore-2 in cui si ottiene la completa conversione dell'HMF, Figura 5.4.

Nei due reattori, oltre alla composizione della portata in ingresso, cambia anche la corrente elettrica circolante nel sistema, che passa da 40 a 10 A rispettivamente nel primo e nel secondo elettrolizzatore.

Successivamente si ha la separazione dei prodotti tramite cristallizzazione. Per questo passaggio finale vengono utilizzati due reattori in cui viene fatto variare il pH prima da 12 a 3, poi da 3 a 1. Questo permette la formazione dei cristalli di FDCA, successivamente separati tramite l'utilizzo di un filtro, sciacquati e seccati in modo da essere pronti all'utilizzo.

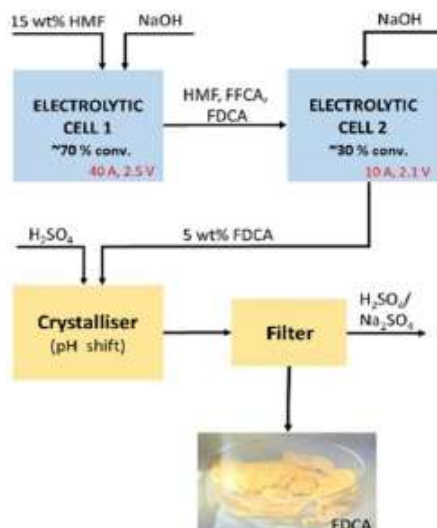


Figura 5.4 Schema processo produzione FDCA. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van derMeer, R. van Heck, M. SeguroLaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

5.1. Elettrodi

Gli elettrodi di lavoro utilizzati in entrambi i reattori sono costituiti da nichel immerso in ambiente alcalino. Prima di arrivare ad utilizzare questo sistema TNO ha vagliato diverse opzioni, variando sia gli elementi utilizzati che il pH dell'ambiente di reazione.

Gli elettrodi presi in considerazione appartengono a due categorie distinte: elettrodi adatti a lavorare in ambiente acido, con pH che varia da 1 a 3, ed elettrodi adatti a lavorare in ambiente basico, con pH che varia da 10 a 13. I materiali testati sono stati: in ambiente acido, Pt e PbO₂, mentre in ambiente basico, Pt, Au, Au₃Pd₂, Ni/NiOOH.

Per analizzare il comportamento dei vari elettrodi è stata sfruttata la voltammetria ciclica. Sono state fatte delle scansioni del potenziale a diversi pH, sia in presenza che in assenza di HMF per tutti i materiali esaminati e in ogni misurazione la velocità di scansione è stata pari a 50 mVs⁻¹.

I risultati ottenuti sono stati riportati sovrapponendo sullo stesso grafico la curva ottenuta in assenza e in presenza di HMF, rispettivamente la curva rossa e la curva nera, Figura 5.5. I picchi osservabili dai grafici rappresentano il potenziale di riduzione del materiale analizzato e ci permettono di capire che reazioni avvengono nel sistema al variare del potenziale.

Partendo da questi dati sono poi stati fatti ulteriori esperimenti per analizzare a fondo le caratteristiche dei diversi elettrodi e capire quale tra questi fosse il più adatto ad essere applicato al processo su scala maggiore.

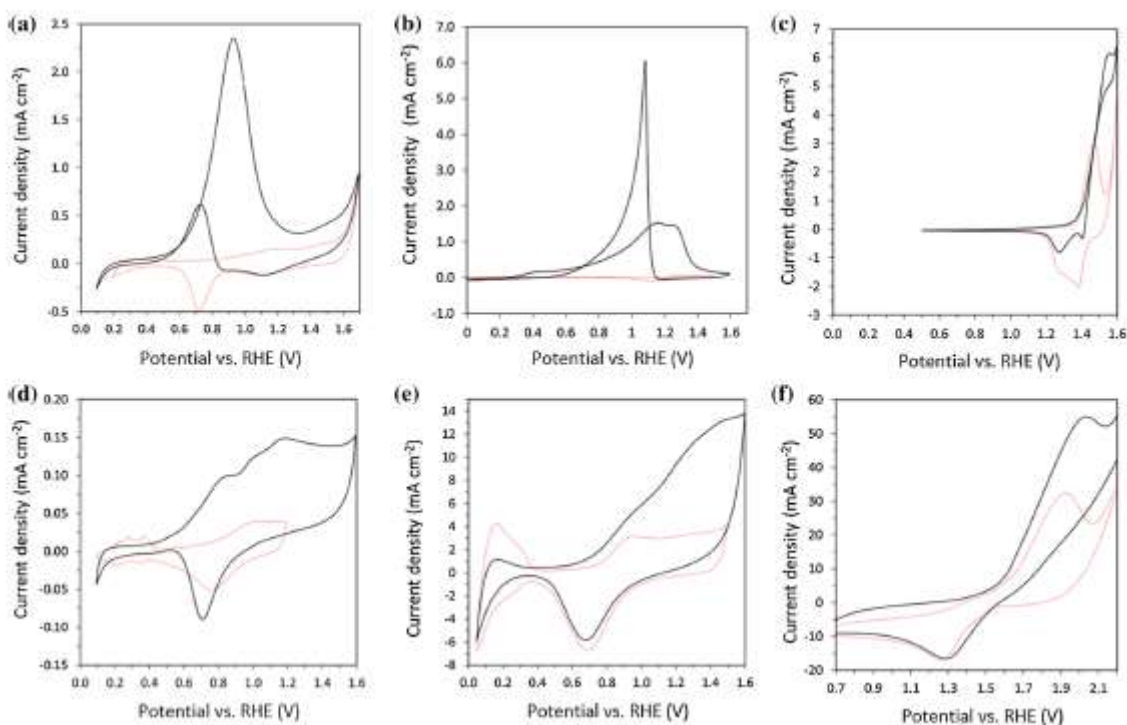


Figura 5.5: Voltammetria ciclica di elettrodi in ambiente acido, pH 1.1, e alcalino, pH 13. (a)Au₃Pd₂, (b)Au, (c)Ni/NiOOH, (d)Pt, (e)Pt su Ti, (f)C/PbO₂. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van derMeer, R. van Heck, M. SeguroLaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

5.2. Test di elettrolisi

Per quanto riguarda gli elettrodi in ambiente acido, per testare il PbO₂, sono state fatte due prove. Si sono fissati potenziali a 2V e 1,85V facendo circolare corrente elettrica rispettivamente a 18,4 e 15,8 mAcm⁻². In entrambi i casi la conversione di HMF è risultata essere superiore al 94%. È stato inoltre fatto variare il pH. Con pH pari a 1,1 come unico intermedio di reazione si è ottenuto il DFF, con una resa del 4%, mentre per tutti gli altri prodotti la resa è risultata essere inferiore all'1%. Portando successivamente il pH a 3,14 la resa riferita a tutti gli ossidi prodotti è rimasta inferiore al 4%. Si è ipotizzato che valori così bassi fossero dovuti alla capacità degli elettrodi in PbO₂ di catalizzare, oltre l'ossidazione di nostro interesse, anche l'elettrolisi di composti organici, consumando quindi HMF in reazioni secondarie non desiderate.

L'elettrodo in platino, anch'esso utilizzato in ambiente acido, inizialmente è stato testato imponendo al sistema un potenziale di 1,27V con una corrente di 9mAcm⁻². In queste condizioni si è notato che la densità di corrente diminuisce molto velocemente con il passare del tempo. Per risolvere questo problema si è ricorso all'elettrolisi pulsata. Sono state programmate tre scariche eseguite con tre potenziali e durate diverse: 0,5s a -0,03V per pulire l'elettrodo, 2s a 0,73V per permettere la formazione dell'ossido di platino e 15s a 1,15V per ossidare l'HMF. Lavorando in un ambiente a pH pari a 1 la conversione dell'HMF è risultata essere del 9% di cui la resa in FDCA è stata pari al 5,2% mentre, a pH 4 è stata inferiore all'1,9%.

L'elettrodo al platino è stato studiato anche in ambiente alcalino con pH 10. In questo caso si è ottenuta una conversione del HMF del 70% e una resa in FDCA del 18%.

Alla luce di questi risultati è evidente che, per l'ossidazione dell'idrossimetilfurfurale, utilizzando il platino le performance risultano migliori di quelle ottenibili con il diossido di piombo. Tuttavia non sono sufficienti per poter utilizzare questo elettrodo su scala industriale.

Per quanto riguarda la produzione in ambiente alcalino alcuni studi hanno rivelato che lavorando con pH maggiori o uguali a 13 si ottiene una densità di corrente maggiore. Tuttavia con la reazione di ossidazione di nostro interesse non è possibile lavorare a pH così elevati in quanto l'HMF non è stabile al di sopra di pH 12.

Sono stati testati anche elettrodi in oro. Ad un potenziale pari a 1,10V si è osservato un rapido deterioramento del materiale, come accaduto con il platino in ambiente acido, e per questo motivo è stato necessario, anche in questo caso, ricorrere all'elettrolisi pulsata. La prima scarica, pari a 2V, per pulire l'elettrodo mentre la seconda, a 1,15V, per ossidare l'HMF. La conversione dell'HMF è risultata pari al 55% ed è stata ottenuta una selettività del 92% rispetto all'HMFCa e solo del 2% rispetto a FDCA e FFCA. Oltre ad evidenti limiti in termini di performance, l'Au non è adatto ad essere sfruttato per grandi produzioni a causa la sua disgregazione, che si verifica in tempi relativamente brevi.

Un'altro materiale sottoposto a test è stato la lega Au_3Pd_2 . Le prove sono state svolte ad un potenziale di 0,93V e a pH 12. Come nei casi precedenti, con il progredire della reazione in 200 min si è osservata una diminuzione della densità di corrente da $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ a $0,01 \text{ mAcm}^{-2}$. Al contrario di ciò che si è visto fin ora, anche utilizzando l'elettrolisi pulsata non è stato possibile evitare la disattivazione dell'elettrodo.

Altri studi hanno analizzato un dispositivo costituito da nano particelle di AuPd ottenendo rese di FDCA dall'8% all'83% a seconda delle proporzioni con cui i due elementi sono presenti all'interno della lega.

L'elettrodo risultato essere il più adatto all'utilizzo nell'impianto pilota è il Ni/NiOOH. Basandosi sui risultati ottenuti con la voltammetria ciclica sono stati condotti test di cronoamperometria ad un potenziale di 1,55V. Inoltre si sono fatte diverse prove variando la concentrazione di HMF da 0,05M a 0,75M.

La struttura di questi tipi di elettrodi è costituita da una base in nichel sottoforma di schiuma o di griglia su cui è depositato del NiOOH. La scelta di utilizzare una schiuma è legata alla necessità di aumentare il più possibile l'area superficiale del materiale per ottenere buone conversioni anche in presenza di elevate concentrazioni di HMF. Le rese ottenute con questo sistema variano tra l'82% e il 90% con un'efficienza faradica tra 78% e 84%, a seconda del tipo di cella e della tipologia di elettrodo utilizzati per la prova, Figura 5.6.

Electrocatalyst	E_{anode} (V) ¹	Cell (-)	HMF (M)	Charge (F mol ⁻¹)	CD (mA cm ⁻²) ²	X _{HMF} (%)	Y _{FDCA} (%)	CE _{FDCA} (%)
NiOOH (wire)	0.55	Undivided cell	0.05	7.7	2.2	99.5	52.1	48.5
NiOOH (wire)	0.55	H-cell	0.05	4.2	3.1	98.5	60	84
NiOOH (foam) ²	0.55	H-cell	0.25	6.9	3.5 (30)	99.4	90	78
NiOOH (foam) ²	0.75	Flow cell-1	0.65	6.7	1.7 (23)	100	89	80
NiOOH (foam) ²	0.75	Flow cell-1	0.75	6.1	2.0 (28)	100	82	80

Figura 5.6 Confronto delle performance di diversi tipi di celle ed elettrodi per l'ossidazione dell'HMF in FDCA sfruttando NiOOH come catalizzatore. E_{anode} : potenziale applicato; CD : densità di corrente media; X : conversione dell'HMF; Y : resa in FDCA; CE : efficienza faradica. (1 Rispetto ad un Elettrodo a calomelano per H-cell; 2 rispetto Ag/AgCl per flow cell).

(R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. Seguro Yagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfuralin to 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

5.3. Caratteristiche del processo

Una volta decise le caratteristiche di base del sistema sono stati valutati anche altri aspetti fondamentali necessari ad ottenere performance ottimali.

In un processo elettrochimico è fondamentale garantire un valore di pH dell'elettrolita costante. La reazione di ossidazione dell'HMF causa l'acidificazione della soluzione provocata dal rilascio di molecole di FDCA. Per evitare che il pH vari eccessivamente con il procedere della reazione e, per evitare di utilizzare una soluzione tampone, all'elettrolita vengono aggiunte in continuo due soluzioni: una con Na₂SO₄ 0,1M e una di NaOH 10M. In questo modo le variazioni sono bilanciate e l'acidità del sistema risulta uniforme nel tempo.

Inoltre, utilizzando elettrodi contenenti nichel è fondamentale che il pH del sistema sia sempre almeno pari a 12. Solo a pH elevati la reazione elettrochimica avviene abbastanza velocemente da soddisfare gli standard necessari per un processo industriale. Se si avessero valori inferiori a questi si otterrebbe una densità di corrente limitata e difficoltà nell'adsorbimento dell'HMF sulla superficie dell'elettrodo.

Un altro fenomeno connesso al controllo del pH è il desorbimento dell'FDCA dal catalizzatore. Per poter garantire un buon mass transfer all'interno del sistema è necessario che la molecola, una volta sintetizzata, possa desorbire e allontanarsi dai siti attivi del catalizzatore il più velocemente possibile. Se l'elettrolita non è sufficientemente alcalino l'FDCA risulta protonato, fattore che lo porta ad avere difficoltà nel lasciare la superficie dell'elettrodo e liberare i siti attivi.

Ulteriori aspetti analizzati sono le concentrazioni ottimali di reagenti e prodotti all'interno del sistema. Per ottimizzare il processo dal punto di vista economico è necessario avere un'elevata concentrazione di FDCA nel flusso di elettrolita in uscita dal reattore. Per questo motivo sono stati svolti test a varie concentrazioni di HMF in ingresso in modo da capirne l'influenza su resa e conversione. Si sono valutate soluzioni di HMF 0,05M, 0,25M, 0,65M e 0,75M.

Anche con la concentrazione maggiore è stato possibile avere la conversione totale del reagente. Per ottenere questo risultato è però necessario utilizzare un reattore a filtro pressa suddiviso in due unità consecutive, così da assicurarne la maggiore efficienza possibile. Un

aspetto negativo legato all'utilizzo di concentrazioni così elevate di reagente è la rapidità con cui si degrada a causa dell'acidificazione dell'elettrolita dovuto alla presenza di grandi quantità di FDCA.

Se si considera un reattore batch, lavorando ad elevate concentrazioni si ha che inizialmente la reazione viene controllata dal trasferimento di carica e con il procedere della reazione lo step controllante si modifica. Alla fine del processo è il mass transfer ad essere controllante a causa della diminuzione della densità di corrente.

5.4. Osservazioni sul processo

Dalle misurazioni delle concentrazioni delle varie specie chimiche partecipanti alla reazione è stato possibile comprendere il meccanismo con cui si arriva ad avere FDCA. Prendendo come riferimento la Figura 5.7, si può affermare che, lavorando con processi elettrochimici il cammino predominante è quello indicato con la lettera b), in cui per prima cosa si ha l'ossidazione dell'alcol. Il percorso a) invece è tipico dell'ossidazione aerobica, in cui l'agente ossidante è fornito dall'esterno, e in questo caso il primo gruppo a reagire è quello aldeidico.

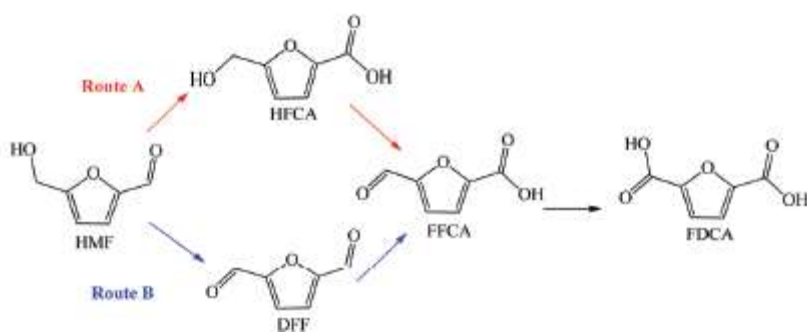


Figura 5.7: Schematizzazione dei due possibili meccanismi di reazione per la produzione di FDCA partendo da HMF. (Sajid M., Zhao X., Liu D., 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, Green Chem., 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g].)

Analizzando il grafico che riporta la conversione e la resa delle varie molecole, Figura 5.8, si osserva che, usando elettrodi al nichel, la reazione più veloce risulta essere l'ossidazione dell'HMF.

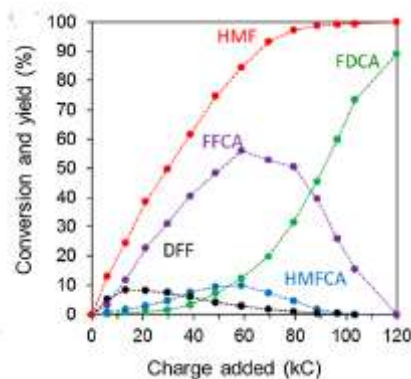


Figura 5.8: Grafico raffigurante conversione e resa. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. Segurola Yagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuouselectrochemicaloxidation of biomassderived 5-(hydroxymethyl)furfuralinto 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

5.5. Separazione

L'unità di separazione dei prodotti prevede l'utilizzo di due cristallizzatori in serie e si basa sulla cristallizzazione dell'FDCA a seguito di variazioni del pH.

Nel primo step si passa da pH 12 a pH 3. Successivamente la corrente, contenente già cristalli di FDCA, viene immessa nel secondo cristallizzatore dove il pH viene fatto continuamente oscillare tra 3 e 1.

La soluzione così ottenuta viene poi fatta passare all'interno di un filtro che ne separa la fase solida da quella liquida.

5.6. Performance dell'impianto

Alla luce di questi studi l'impianto pilota opera con le seguenti modalità.

Il primo reattore viene alimentato con una portata di 200 ml h⁻¹ contenente HMF al 15% in peso. A causa della produzione di acqua all'anodo, dovuta alla reazione elettrochimica, la portata in uscita risulta diluita e per questo motivo viene alimentata alla seconda unità a 350 ml h⁻¹. Sempre in conseguenza alla produzione di acqua la corrente uscente dal secondo reattore è di 550 ml h⁻¹ con il 5%wt di FDCA.

Con queste portate la produzione di FDCA risulta essere circa di 30 g h⁻¹, l'efficienza faradica media del processo è pari all'84% e la resa è del 70%.

Nella sezione deputata alla separazione del prodotto si ha una resa del 95%.

Il consumo energetico di questo impianto è pari a 2,7 kWh kg⁻¹, basandosi sui valori riportati nel grafico del voltaggio della cella, Figura 5.9.

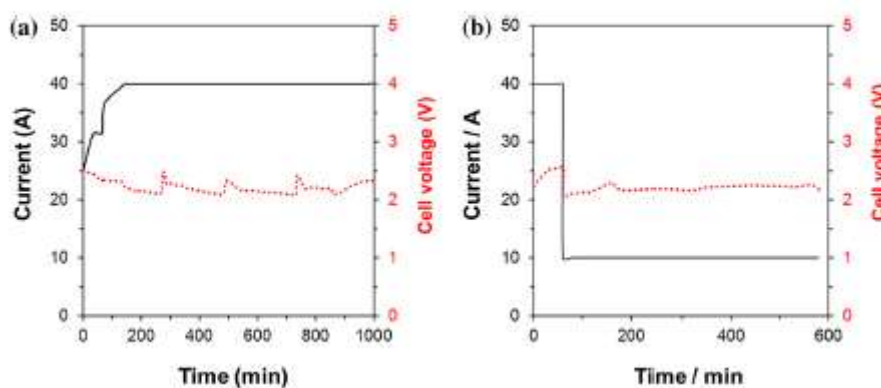


Figura 5.9 Intensità di corrente della cella in funzione del tempo. a) Reattore uno, b) Reattore due.

(R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van derMeer, R. van Heck, M. SegurolaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

6.Aspetti impiantistici

Il processo pilota sviluppato dalla TNO ha dimostrato avere ottime potenzialità in termini di resa ed efficienza faradica. Apportando opportuni accorgimenti potrebbe essere efficacemente sfruttato per la produzione su larga scala. Per questo motivo, prendendo il sistema descritto nel capitolo precedente come punto di partenza, ne abbiamo analizzato le caratteristiche per ricavare portate e composizioni delle correnti. È inoltre stata calcolata la corrente in ingresso necessaria a garantire una produzione di FDCA pari a 15000 tonn/annum.

Abbiamo scelto quali parametri dell'impianto, tra quelli riportati, mantenere e quali modificare in modo da riuscire ad avere rese e conversioni confrontabili con quelle di TNO. Sono stati fatti bilanci molari, massici e volumetrici delle correnti in ingresso e in uscita dal sistema, considerando sia nella sua globalità sia valutando ciascuno dei due reattori separatamente.

Per una prima analisi i bilanci delle portate sono stati calcolati manualmente usando un foglio di calcolo Excel. Successivamente si è passati ad utilizzare il software di simulazione di processo Aspen Plus che ha permesso di ottenere risultati più precisi.

Il processo analizzato è rappresentato dal seguente schema:

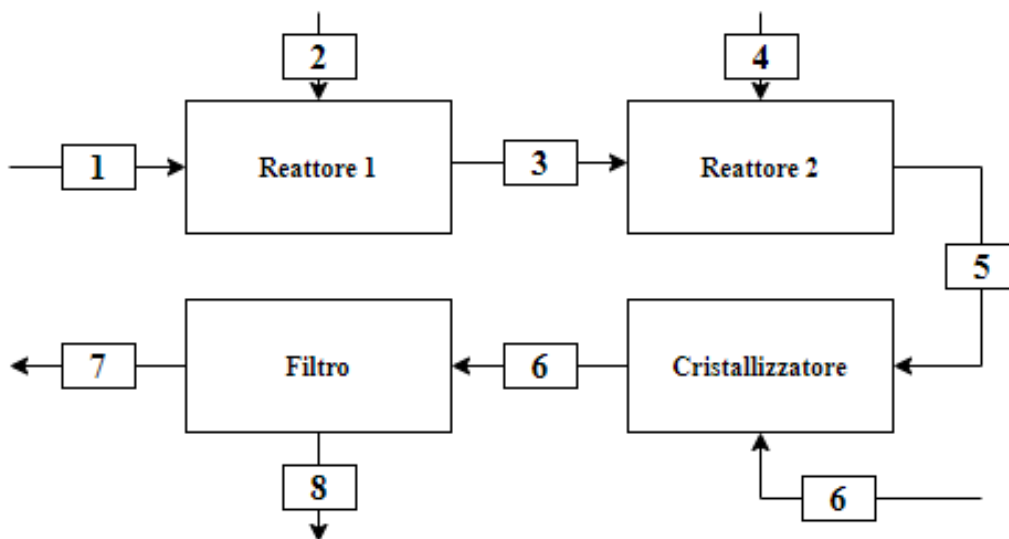


Figura 6.1 Flow chart processo.

L'HMF in ingresso nella corrente 1 nel corso del processo, oltre a trasformarsi in FDCA, si converte nei prodotti intermedi della reazione, Figura 6.2.

Il 2,5-diformilfurano (DFF) e l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCA) vengono prodotti nel primo reattore e risultano inerti nel secondo, uscendo quindi intonsi nella corrente 5. L'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA) invece, dopo essere ottenuto del reattore 1, reagisce nel secondo elettrolizzatore convertendosi completamente in FDCA.

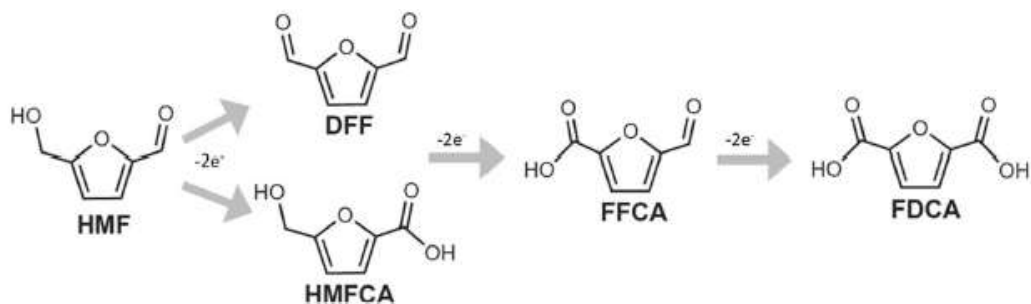
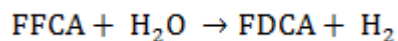
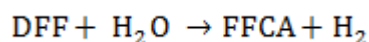
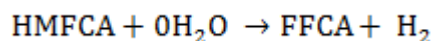
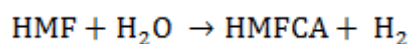
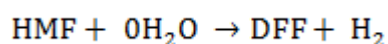
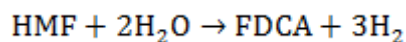
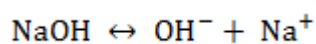
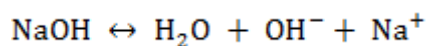
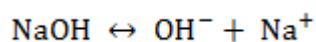
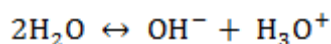


Figura 6.2: Ossidazione dell'HMF. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. SeguroLaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>)

Le reazioni presenti nel sistema sono le seguenti:



Per la simulazione su Aspen sono state anche considerate le reazioni di dissociazione dell'acqua e dei sali presenti nel sistema:



Le informazioni di base da cui si è partiti per eseguire i bilanci sono schematizzate nella Tabella 6.1.

Tabella 6.1

Proprietà delle correnti e dei reattori del processo.

Resa globale di HMF	70%
Conversione HMF reattore 1	70%
Conversione totale dell'HMF in uscita	
Corrente 1	200 ml/h
	15 wt% HMF
	0.1M Na ₂ SO ₄
Corrente 2	10M NaOH
Corrente 4	10M NaOH

In uscita ai reattori 1 e 2 per le molarità di FDCA e FFCA sono stati utilizzati i dati riportati in letteratura relativamente al processo del TNO, Figura 6.3. Nella corrente 3 si ha FDCA 0.33M e FFCA 0.07M mentre nella corrente 5 l'FDCA è 0.37M e l'FFCA non è più presente.

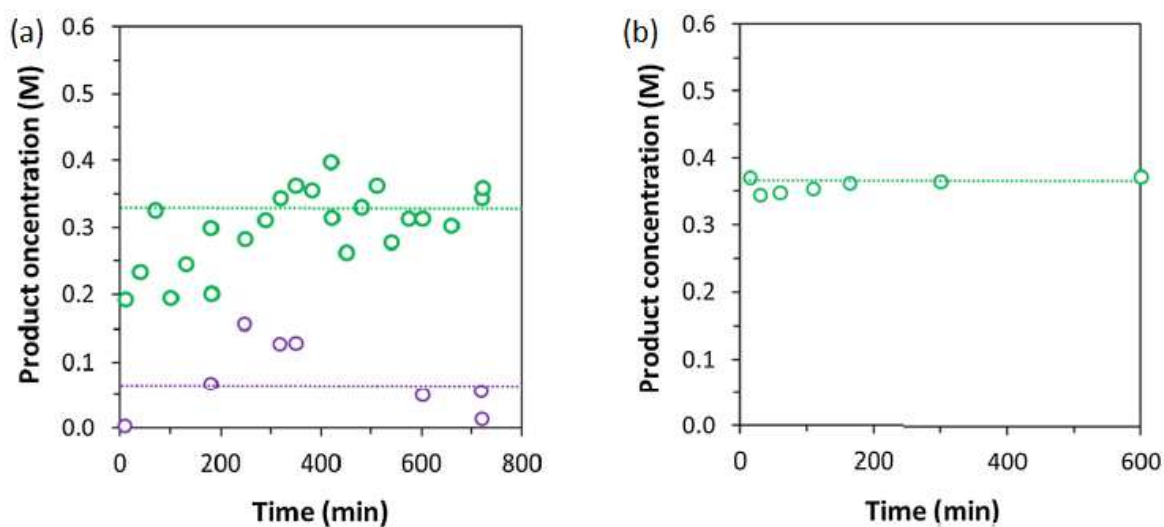


Figura 6.3: a) Molarità di FDCA ed FFCA in uscita dal reattore 1. b) Molarità di FDCA ed FFCA in uscita dal reattore 2. (Cerchi verdi = FDCA, Cerchi viola = FFCA). (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van derMeer, R. van Heck, M. SeguroLaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuouselectrochemicaloxidation of biomassderived 5-(hydroxymethyl)furfuralinto 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>).

È stato inoltre necessario fare alcune ipotesi, riportate nella Tabella 6.2.

Tabella 6.2

Assunzioni fatte durante l'analisi del processo.

L'HMF che non viene convertito in FDCA esce dall'impianto sottoforma di DFF e HMFCa.

Il DFF e l'HMFCa vengono prodotti nel primo reattore e passano come inerti all'interno del secondo.

Del 30% di HMF non convertito in FDCA l'80% viene trasformato in DFF e il 20% in HMFCa.

Il Na₂SO₄ si comporta come un inerte non reagendo in nessuno dei due reattori.

Per i composti considerati sono stati utilizzati i pesi molecolari e le densità riportati nella Tabella 6.3.

Tabella 6.3

Pesi molecolari e densità delle molecole presenti nel sistema.

	Peso molecolare [g/mol]	Densità [g/ml]
H ₂ O	18	1
HMF	126,1	1,24
Na ₂ SO ₄	142,04	2,5
FDCA	156,1	2,13
FFCA	140,09	1,98
DFF	124,09	1,3
HMFCa	142,109	1,4
NaOH	39,997	1,92
Na ⁺	22,99	0,968

Per il calcolo di conversione e resa si sono utilizzate le seguenti equazioni:

$$\text{Conversione (\%)} = \frac{\text{moli di reagente consumate}}{\text{moli di reagente iniziali}} * 100$$

$$\text{Resa (\%)} = \frac{\text{moli di prodotto formate}}{\text{moli di reagente iniziali}} * 100$$

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{moli di prodotto formate}}{\text{moli di reagente consumate}} * 100$$

6.1. Bilancio globale

Il bilancio globale del sistema unisce in un'unica unità i due reattori e vede in ingresso la corrente 1, contenente l'HMF, e le correnti 2 e 4, contenenti entrambe NaOH 10M e acqua. La corrente 5 è in uscita. Figura 6.4.

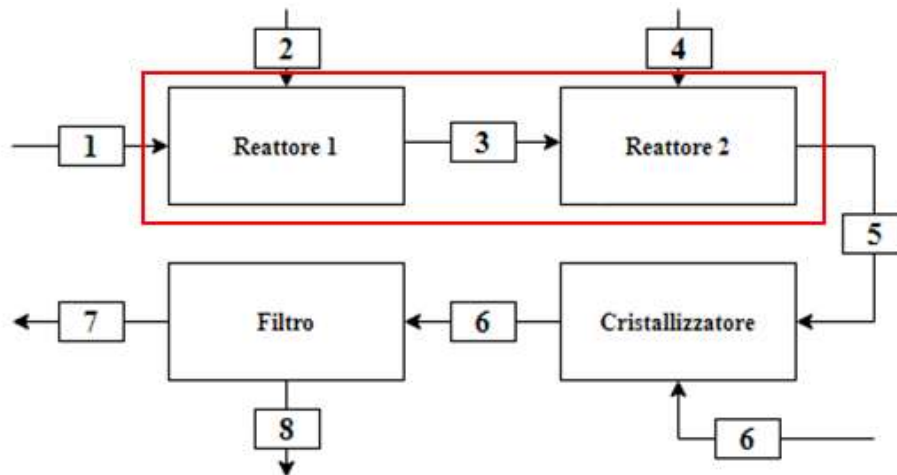


Figura 6.4: Flow chart del processo. Il rettangolo rosso rappresenta la sezione del sistema considerata per il bilancio globale.

In questa fase dei bilanci, per semplificare i calcoli, gli stream 2 e 4 sono considerati insieme come se fossero una sola corrente in quanto hanno la stessa composizione.

Risolvendo i bilanci si sono ottenute le seguenti correnti:

Tabella 6.4

Corrente 1

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	9,65	173,73	173,73
HMF	0,25	31,16	25,13
Na ₂ SO ₄	0,02	2,84	1,14
FDCA	0	0	0
FFCA	0	0	0
DFE	0	0	0
HMFCFA	0	0	0
NaOH	0	0	0
Na ⁺	0	0	0
TOT	9,92	207,76	200
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Tabella 6.5

Corrente 2 + Corrente 4

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	11,77	211,78	211,78
HMF	0	0	0
Na ₂ SO ₄	0	0	0
FDCA	0	0	0
FFCA	0	0	0
DFE	0	0	0
HMFCFA	0	0	0
NaOH	2,68	106,99	55,73
Na ⁺	0	0	0
TOT	14,44	318,77	267,50
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Tabella 6.6

Corrente 5

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	21,53	387,51	387,51
HMF	0	0	0
Na ₂ SO ₄	0,02	2,84	1,14
FDCA	0,17	27,00	12,68
FFCA	0	0	0
DFE	0,06	7,36	5,66
HMFCFA	0,01	2,11	1,50
NaOH	1,55	61,92	32,25
Na ⁺	1,13	25,91	26,76
TOT	24,47	514,65	467,50
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Conversione HMF : 100%

Resa in FDCA: 70%

Resa in DFE: 24%

Resa in HMFCFA: 6%

Grazie alle assunzioni fatte è stato possibile ottenere nella corrente 5 una quantità di FDCA pari al 5% in peso della portata massica complessiva. Questo dato è importante in quanto indica che il processo da noi modellato combacia sotto alcuni aspetti con quello riportato da TNO avendo nelle correnti in uscita quantità di prodotto simili.

6.2. Bilancio al reattore 1

Il bilancio limitato al reattore 1 include: il primo reattore, la corrente 1, contenente l'HMF, la corrente 2, contenente NaOH 10M e acqua, e la corrente 3 in uscita. Figura 6.5.

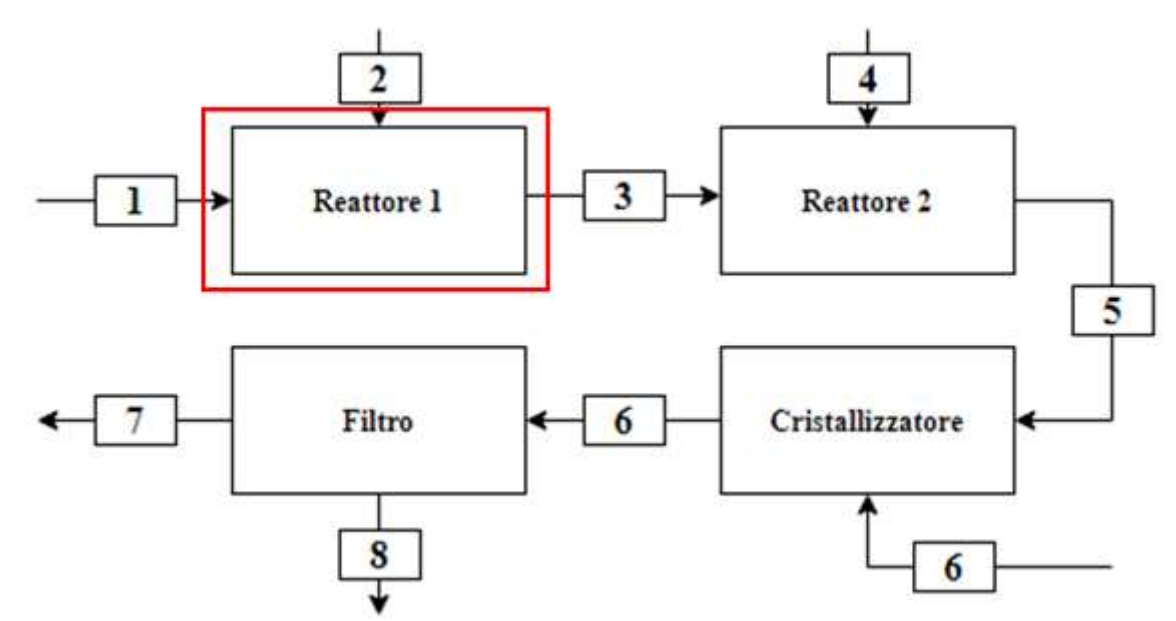


Figura 6.5: Flow chart del processo. Il rettangolo rosso rappresenta la sezione del sistema considerata per il bilancio al reattore 1.

La corrente 1 è la stessa utilizzata per il bilancio globale. Partendo da questa informazione ed imponendo le condizioni al contorno riportate in precedenza, si sono ottenuti i seguenti risultati:

Tabella 6.7

Corrente 2

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	3,08	55,42	55,42
HMF	0	0	0
Na ₂ SO ₄	0	0	0
FDCA	0	0	0
FFCA	0	0	0
DFE	0	0	0
HMFCa	0	0	0
NaOH	0,70	27,99	14,58
Na ⁺	0	0	0
TOT	3,78	83,42	70
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Tabella 6.8

Corrente 3

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	12,76	229,72	229,72
HMF	0,07	9,35	7,54
Na ₂ SO ₄	0,02	2,85	1,14
FDCA	0,09	13,91	6,53
FFCA	0,02	2,65	1,34
DFP	0,06	7,36	5,66
HMFCFA	0,01	2,11	1,50
NaOH	0,02	0,79	0,41
Na ⁺	0,68	15,64	16,16
TOT	13,74	284,36	270
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Conversione HMF: 70%

Resa in FDCA: 36%

Resa in DFP: 24%

Resa in HMFCFA: 6%

Resa in FFCA: 8%

6.3. Bilancio al reattore 2

Il bilancio riferito al reattore 2 comprende: il secondo reattore, la corrente 3 e la corrente 4 in ingresso e la corrente 5 in uscita. Figura 6.6.

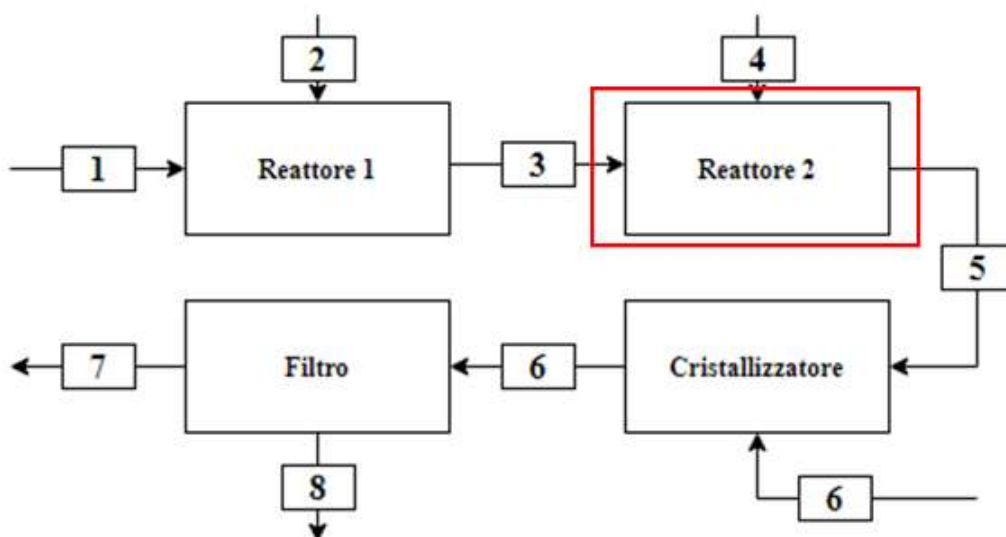


Figura 6.6: Flow chart del processo. Il rettangolo rosso rappresenta la sezione del sistema che viene considerata per il bilancio al reattore 2.

ottenuti dal bilancio al reattore 1. Va ricordato che in questo step DFF e HMFCFA vengono considerati come inerti. Tramite gli opportuni bilanci si sono ottenuti i risultati riportati nelle Tabelle 6.9 e 6.10.

Tabella 6.9

Corrente 4

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	8,69	156,36	156,36
HMF	0	0	0
Na ₂ SO ₄	0	0	0
FDCA	0	0	0
FFCA	0	0	0
DFF	0	0	0
HMFCFA	0	0	0
NaOH	1,98	78,99	41,14
Na ⁺	0	0	0
TOT	10,66161	235,3534	197,5017
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Tabella 6.10

Corrente 5

	Portata molare [mol/h]	Portata massica [g/h]	Portata volumica [ml/h]
H ₂ O	21,52	387,40	387,40
HMF	0	0	0
Na ₂ SO ₄	0,02	2,84	1,14
FDCA	0,17	27,00	12,68
FFCA	0	0	0
DFF	0,06	7,36	5,66
HMFCFA	0,01	2,11	1,50
NaOH	1,51	60,48	31,50
Na ⁺	1,16	26,73	27,62
TOT	24,46	513,93	467,50
T [°C]	20		
P [atm]	1		

Conversione HMF: 100%

Conversione FFCA: 100%

Resa in FDCA: 100%

Se si confrontano le portate totali ottenute come somma sei singoli componenti calcolati stechiometricamente, con quelle ottenute dai bilanci in moli, massa e volume nel sistema globale, è possibile notare una certa discrepanza tra i valori che differiscono di alcune cifre decimali.

Questo potrebbe essere dovuto alla reattività dei sali presenti nel sistema che reagiscono con le altre specie chimiche attraverso trasformazioni che non sono state considerate per non appesantirne eccessivamente la risoluzione dei bilanci.

6.4. Simulazione mediante Aspen Plus

Alla luce di ciò che è stato riportato nel paragrafo precedente e, delle reazioni viste all'inizio del capitolo, è evidente l'elevata complessità del sistema.

A causa delle numerose specie chimiche coinvolte, e delle interconnessioni tra le varie reazioni, risulta molto difficile riuscire a quantificare tutte le trasformazioni che avvengono durante il processo servendosi di semplici bilanci. Per questo motivo, per arrivare ad avere risultati più precisi, abbiamo simulato il sistema globale utilizzando Aspen Plus.

Come punto di partenza per settare il programma sono state utilizzate le informazioni ottenute nel paragrafo 6.3.

Poiché alcune delle molecole presenti nel sistema non fanno parte del database del programma è stato necessario aggiungerle manualmente. Questo è avvenuto per DFF, HMFCFA di cui si sono inserite alcune proprietà e formula di struttura, Figura 6.7 e 6.8. L'FFCA non è stato aggiunto in quanto non viene considerato per il bilancio globale del processo.

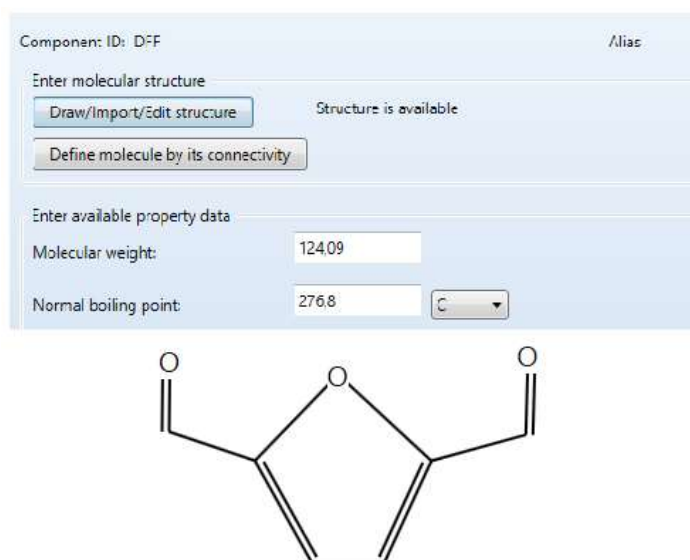


Figura 6.7: Informazioni relative alla molecola di 2,5-diformilfurano (DFF) inserite su Aspen.

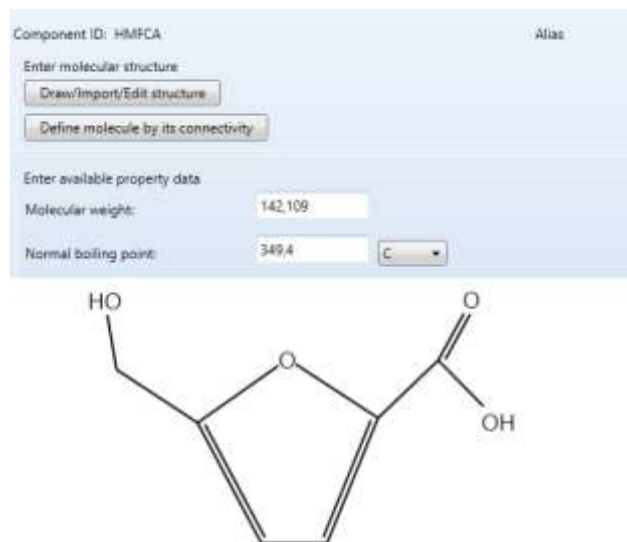


Figura 6.8: Informazioni relative alla molecola di acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa) inserite su Aspen.

La lista completa dei componenti è riportata nella Figura 6.9.

L'NaOH è stato inserito sia come componente normale sia come sale in grado di dissociarsi all'interno del sistema. Per far questo è stata sfruttata la funzione " Elec Wizard" del programma che permette di considerarne la dissociazione nella soluzione elettrolitica e aggiunge automaticamente i prodotti ottenuti all'elenco dei componenti.

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ <i>HMFCa</i>	<i>Conventional</i>	5-HYDROXYMETHYLFURFURAL	C6H6O3-N5
▶ <i>NAOH</i>	<i>Conventional</i>	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
▶ <i>H2O</i>	<i>Conventional</i>	WATER	H2O
▶ <i>H2</i>	<i>Conventional</i>	HYDROGEN	H2
▶ <i>FDCA</i>	<i>Conventional</i>	2,5-DICARBOXYFURAN	C6H4O5-N2
▶ <i>NA+</i>	<i>Conventional</i>	NA+	NA+
▶ <i>H3O+</i>	<i>Conventional</i>	H3O+	H3O+
▶ <i>NAOH:(S)</i>	Solid	NAOH*H2O	NAOH*W
▶ <i>NAOH(S)</i>	Solid	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
▶ <i>OH-</i>	<i>Conventional</i>	OH-	OH-
▶ <i>NA2SO4</i>	<i>Conventional</i>	SODIUM-SULFATE	NA2SO4
▶ <i>HMFCa</i>	<i>Conventional</i>		
▶ <i>DFF</i>	<i>Conventional</i>		
▶			

Find Elec Wizard User Defined Reorder Review

Figura 6.9: Lista dei componenti inseriti su Aspen.

Per quanto riguarda il metodo impostato è stato scelto ELEC-NRTL. Questo metodo è adatto a sistemi contenenti soluzioni elettrolitiche ed è in grado di gestire sistemi sia molto diluiti sia a concentrazioni elevate. Le specifiche impostate nella sezione " Method " sono riportate nella Figura 6.10.

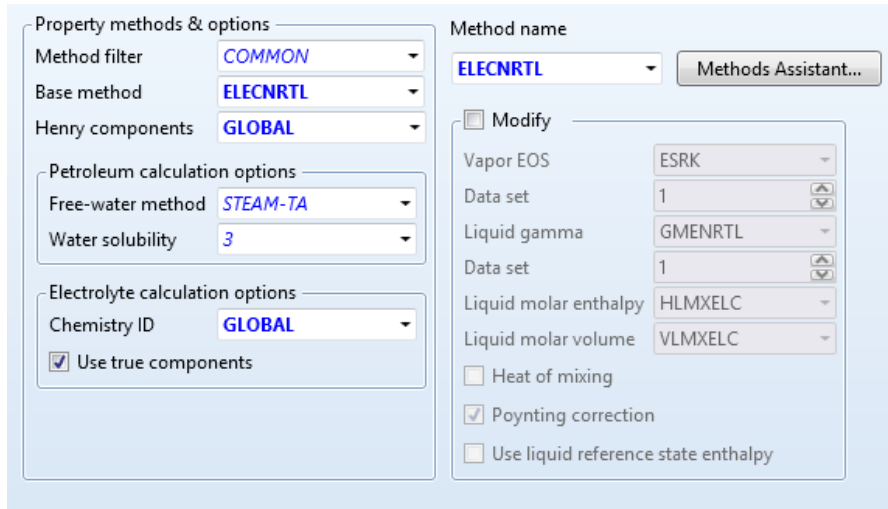


Figura 6.10: Specifiche utilizzate nella sezione Methods di Aspen.

Grazie alle voci selezionate, nella sezione CHEMISTRY-GLOBAL è possibile visualizzare le reazioni di equilibrio dell'acqua e la dissociazione del sale, con relative costanti, che vengono automaticamente generate dal sistema utilizzando il comando " Elec Wizard ", Figure 6.11 e 6.12.

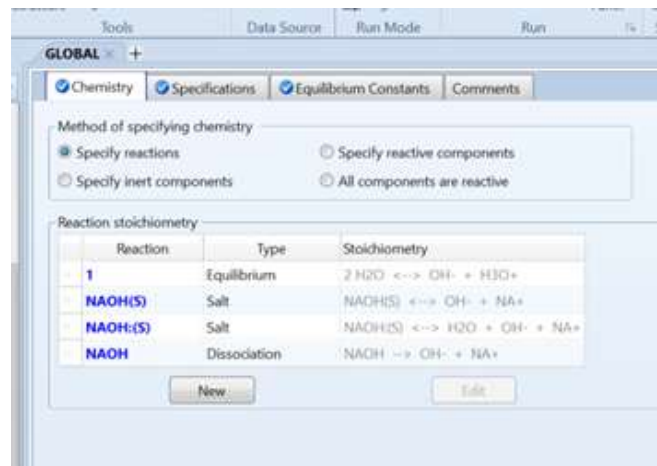


Figura 6.11: Reazioni di equilibrio e dissociazione considerate dal programma.

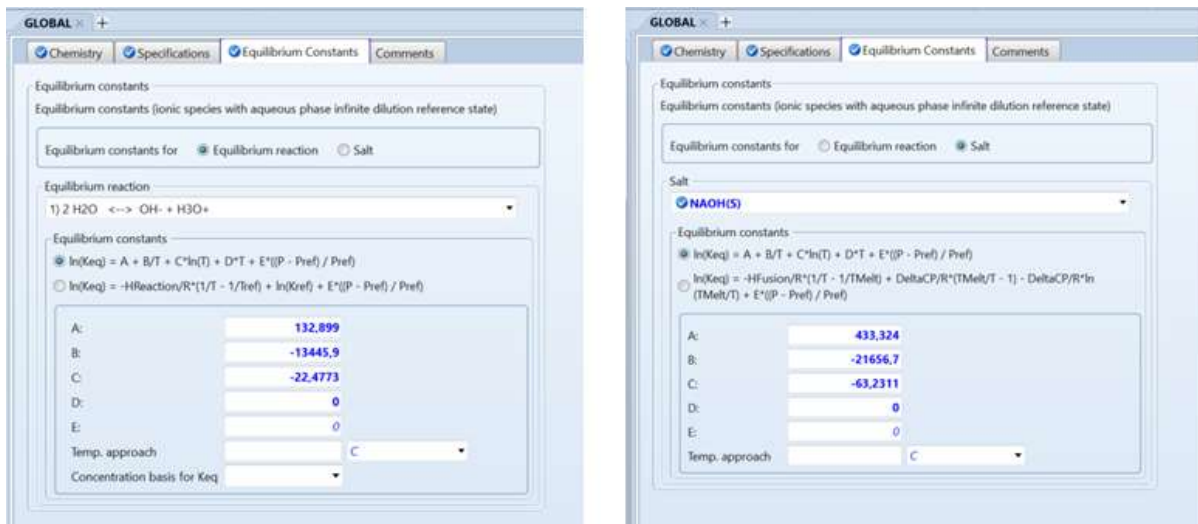


Figura 6.12: Costanti di equilibrio delle reazioni considerate.

A causa di un errore segnalato dal programma a seguito della prima run, nella sezione "Properties" è stato necessario modificare alcune impostazioni, Figura 6.13.

VAPOR PRESSURE MODEL PLXANT HAS MISSING PARAMETERS:
PLXANT/1ST ELEMENT (DATA SET 1) MISSING FOR COMPONENT HMFCA

Figura 6.13: Errore visualizzato da Aspen Plus a seguito della prima run.

Per risolvere questo problema si è dovuto cambiare i "Pure Component Parameters" aggiungendo una nuova correlazione dipendente dalla temperatura chiamata PLXANT-1 (coefficients for extended Antoine vapor pressure equations), Figura 6.14.

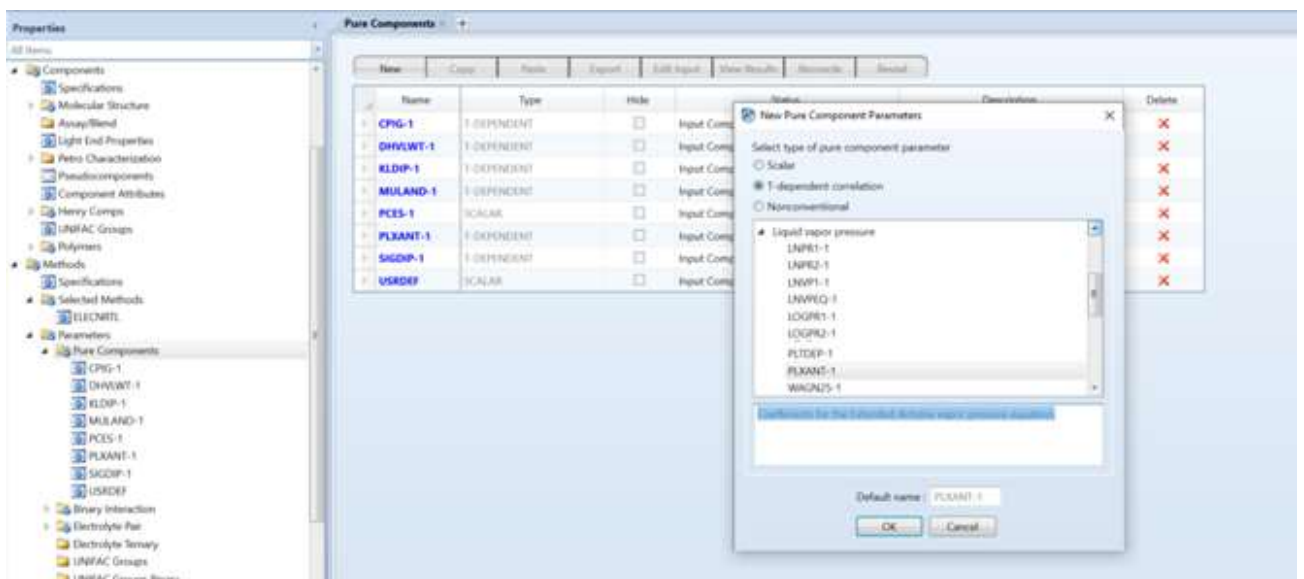


Figura 6.14: Schermata del programma Aspen Plus da cui viene mostrato come selezionare PLXANT-1.

Successivamente, cliccando su questa nuova correlazione, si sono inseriti i valori mancanti, necessari al programma per risolvere l'equazione di Antoine, la quale descrive la relazione tra pressione vapore e temperatura per le sostanze pure.

Nel nostro caso si è deciso di considerare i componenti inseriti manualmente come non volatili e per questo motivo al parametro 1 è stato assegnato un valore estremamente piccolo, Figura 6.15.



Figura 6.15: Definizione di PLXANT-1.

A seguito della comparsa di un secondo errore relativo a ' Error with PC and others ', alla voce " Estimation " abbiamo imposto che i parametri mancanti venissero stimati dal software, Figura 6.16. Da questa sezione è anche possibile vedere i modelli utilizzati per la PC (critical pressure) ed il CPIG (ideal gas heat capacity).

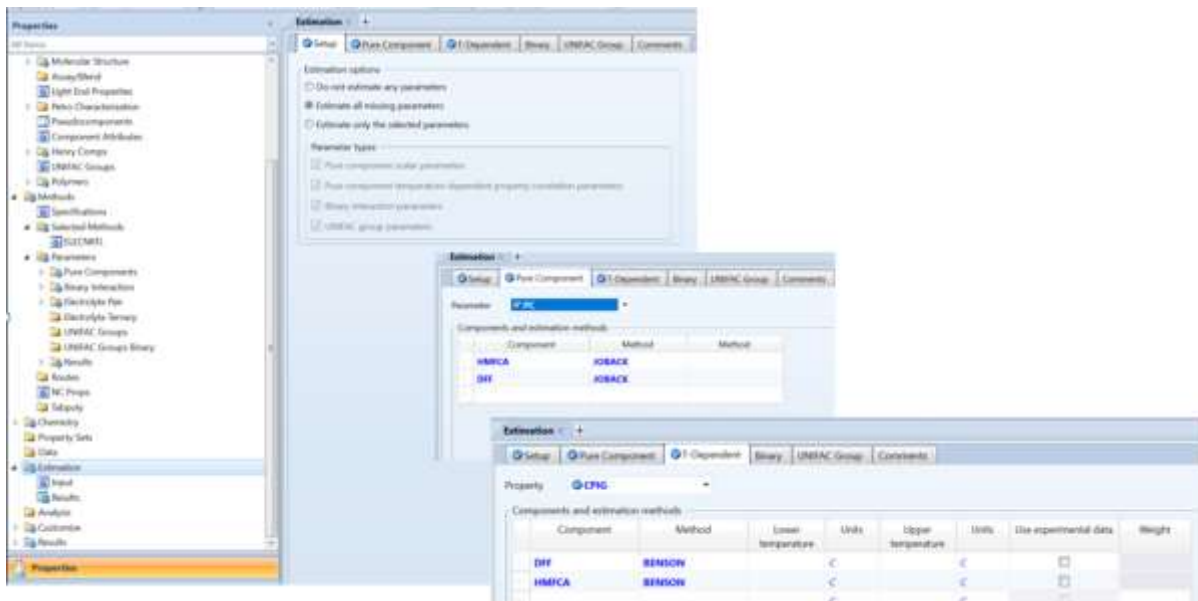


Figura 6.16: Set up della sezione " Estimation " e modelli utilizzati.

A questo punto siamo passati a disegnare il flowsheet del processo globale nella sezione "Simulation", Figura 6.17.

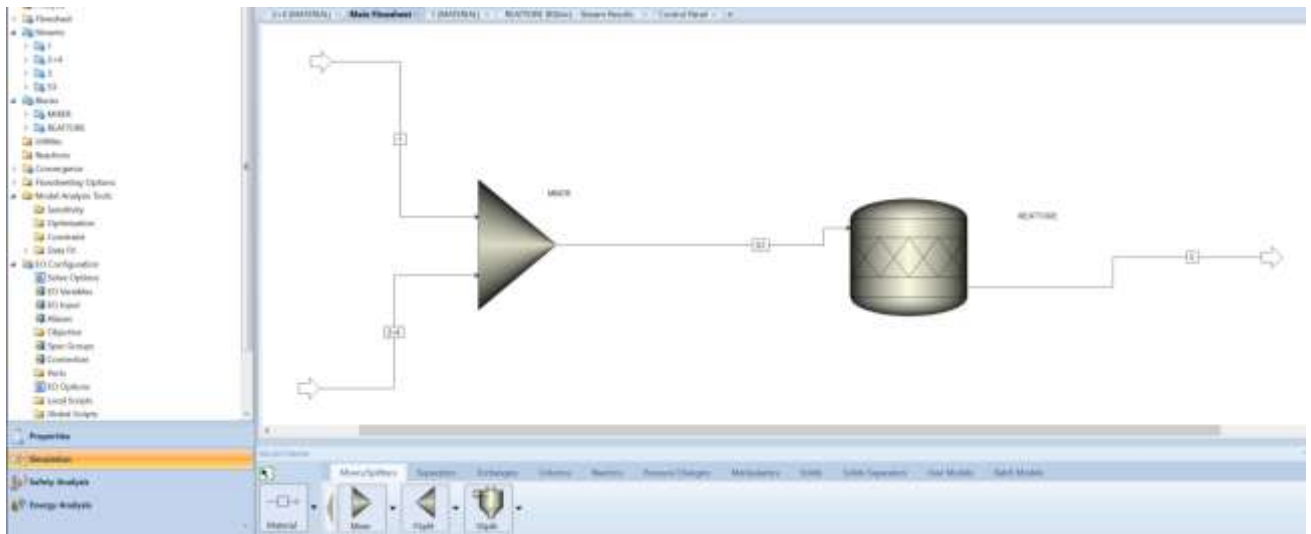


Figura 6.17: Flowsheet del processo.

Inizialmente la simulazione del sistema è stata fatta utilizzando come correnti in ingresso le portate ottenute dai bilanci analizzati nei paragrafi precedenti con le relative composizioni, Figure 6.18 e 6.19.

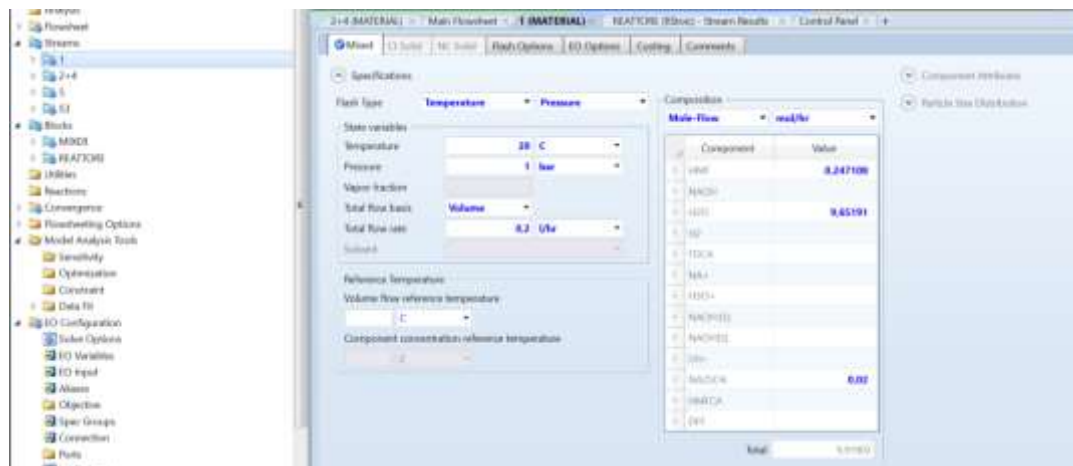


Figura 6.18: Configurazione corrente 1.

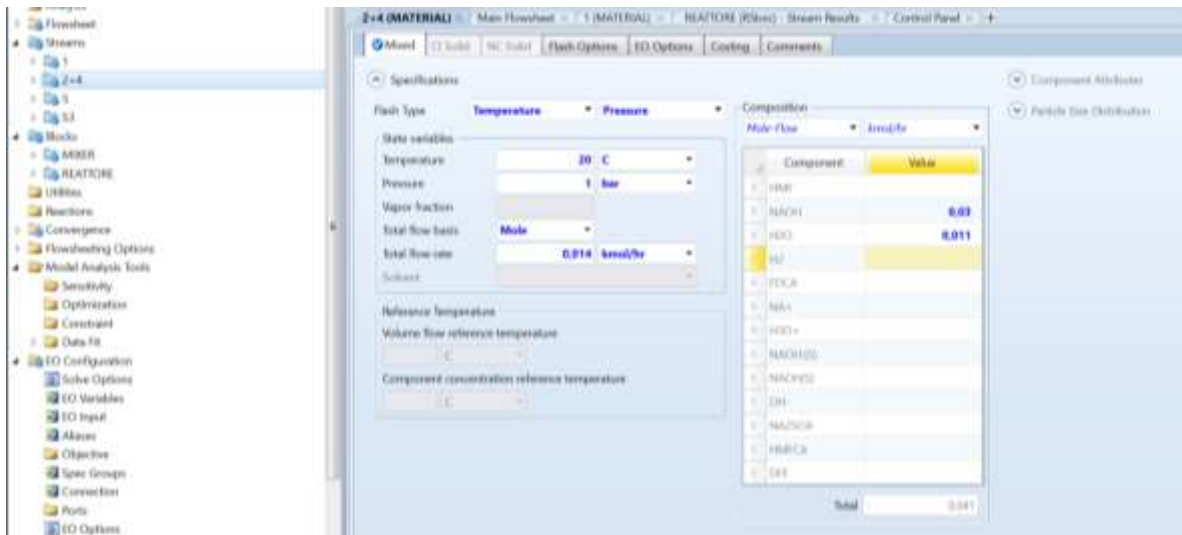


Figura 6.19: Configurazione corrente 2+4.

Il reattore utilizzato è un "RStoic" ed è stato impostato settando temperatura, pressione e reazioni. In queste ultime la "Fractional conversion" è pari a 0.7 per la produzione di FDCA, 0.24 per la sintesi di DFF e 0.06 per l'HMFCa, Figura 6.20. Valori ottenuti applicando le ipotesi riportate nella Tabella 6.2.

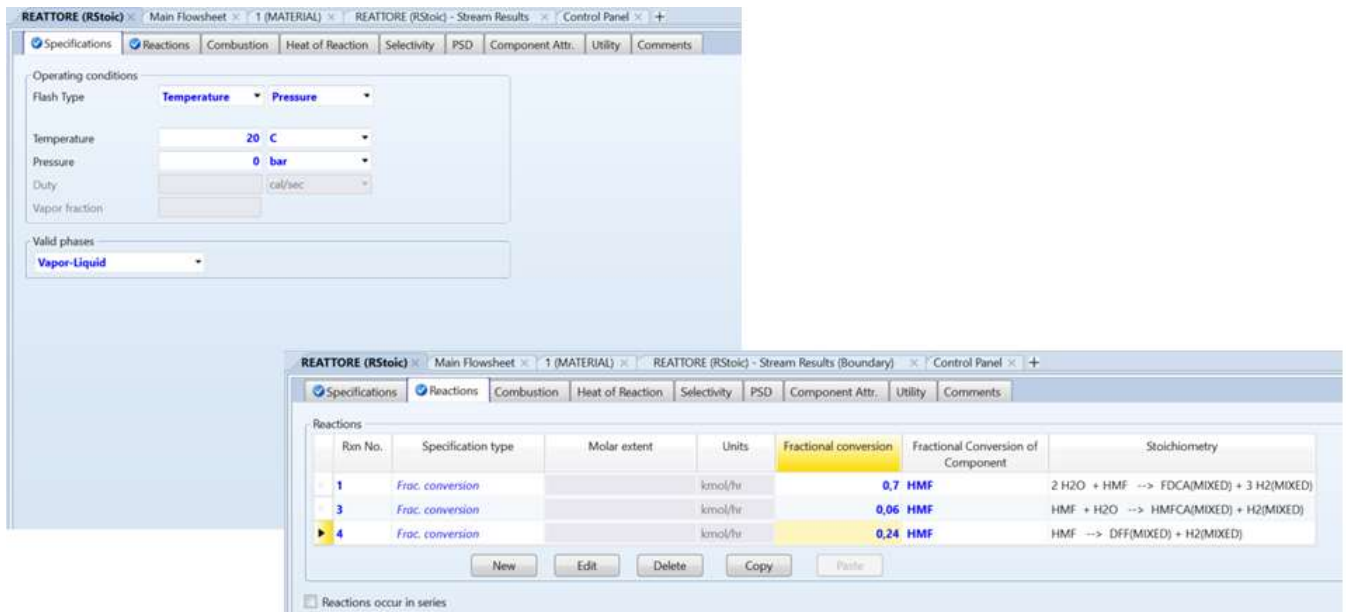


Figura 6.20: Set up del reattore.

I risultati di questa simulazione sono riportati nella Tabella 6.11, 6.12 e 6.13.

Tabella 6.11

Risultati prima simulazione.

CORRENTE 1	Portata molare [kmol/h]	Portata massica [kg/h]	Frazione molare	Frazione in peso
HMF	0,00024	0,03016	0,02491	0,14991
NaOH	0	0	0	0
H ₂ O	0,00934	0,16826	0,97307	0,83643
H ₂	0	0	0	0
FDCA	0	0	0	0
NA ⁺	0	0	0	0
H ₃ O ⁺	1,13E-06	0,00002	0,00012	0,00011
NaOH:(S)	0	0	0	0
NaOH(S)	0	0	0	0
OH ⁻	1,13E-06	0,00002	0,00012	0,00009
Na ₂ SO ₄	0,000194	0,00275	0,00202	0,01367
HMFCa	0	0	0	0
DFE	0	0	0	0
TOT	0,00960	0,20117		
T [°C]	20			
P [atm]	1			

Tabella 6.12

Risultati prima simulazione.

CORRENTE 2+4	Portata molare [kmol/h]	Portata massica [kg/h]	Frazione molare	Frazione in peso
HMF	0	0	0	0
NaOH	0	0	0	0
H ₂ O	217948	39264	0,68741	0,66455
H ₂	0	0	0	0
FDCA	0	0	0	0
NA ⁺	495536	1139,2	0,15629	0,19281
H ₃ O ⁺	7,57E-12	1,44E-10	2,39E-14	2,44E-15
NaOH:(S)	0	0	0	0
NaOH(S)	0	0	0	0
OH ⁻	495536	842801	0,15629	0,14265
Na ₂ SO ₄	0	0	0	0
HMFCa	0	0	0	0
DFE	0	0	0	0
TOT	317055	5908,4		
T [°C]	20			
P [atm]	1			

Tabella 6.13

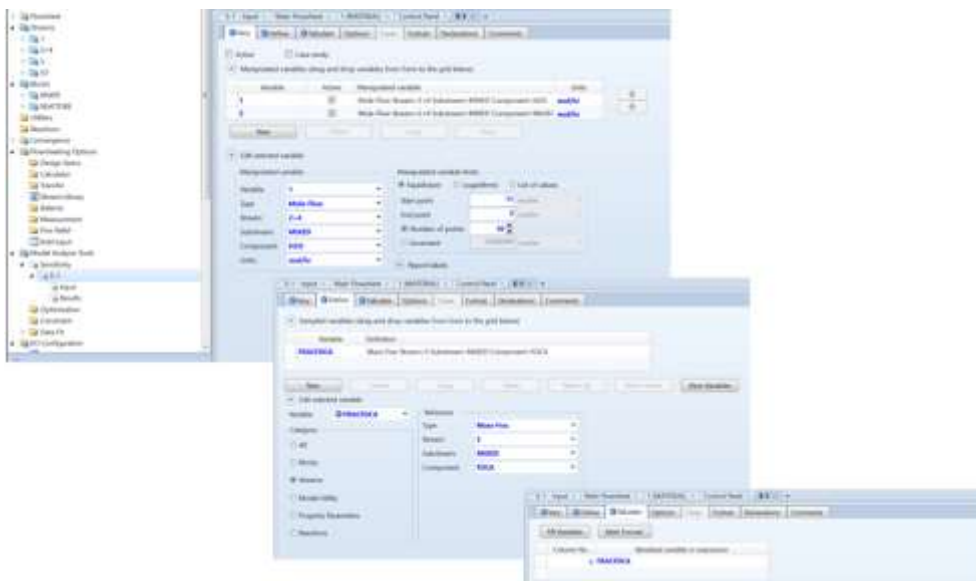
Risultati prima simulazione.

CORRENTE 5	Portata molare [kmol/h]	Portata massica [kg/h]	Frazione molare	Frazione in peso
HMF	0	0	0	0
NaOH	0	0	0	0
H ₂ O	217957	3926,560	0,68742	0,66455
H ₂	0,00057	0,00116	1,81E-01	1,96E-04
FDCA	0,00017	0,02613	5,28E-02	4,42E-01
NA ⁺	495536	1139,2	0,15629	0,192803
H ₃ O ⁺	7,57E-12	1,44E-10	2,39E-14	2,44E-14
NaOH:(S)	0	0	0	0
NaOH(S)	0	0	0	0
OH ⁻	495536	842801	0,15629	0,14264
Na ₂ SO ₄	1,94000	0,00275	6,10E-03	4,65E-02
HMFCA	5,74000	0,00816	1,81E-02	1,38E-01
DFE	1,43000	0,00178	4,53E-03	3,01E-02
TOT	317065	5908,6		
T [°C]	20			
P [atm]	1			

Per via delle portate utilizzate non è stata verificata la condizione del 5%wt di prodotto nella corrente 5. Si può inoltre notare come l'FDCA in uscita sia estremamente diluito. Questo ci permette di capire che il processo non è particolarmente ottimizzato.

Ponendoci l'obiettivo di aumentare la concentrazione di prodotto in uscita abbiamo fatto una seconda simulazione in cui sono state apportate alcune modifiche.

Per studiare il funzionamento del sistema abbiamo sfruttato una Sensitivity grazie alla quale si è valutato come la frazione massica di FDCA nello stream 5 cambiasse al variare delle portate molari di NaOH e H₂O nella corrente 2+4, Figura 6.21.

**Figura 6.21:** Set up utilizzato per la Sensitivity.

Si è visto che, imponendo una portata totale pari a 0,01505 kmol/h nella corrente 2+4, Tabella 6.14, si riesce a mantenere una quantità di FDCA prodotta uguale a quella della prima simulazione aumentandone però la concentrazione in uscita che risulta quindi essere pari a circa il 4%wt, Tabella 6.15.

Tabella 6.14

Risultati seconda simulazione.

CORRENTE 2+4	Portata molare [kmol/h]	Portata massica [kg/h]	Frazione molare	Frazione in peso
HMF	0	0	0	0
NaOH	0	0	0	0
H ₂ O	0,011	0,19817	0,64706	0,62286
H ₂	0	0	0	0
FDCA	0	0	0	0
NA ⁺	0,003	0,06897	0,17647	0,21677
H ₃ O ⁺	1,55E-16	2,94E-15	9,10E-15	9,25E-15
NaOH:(S)	0	0	0	0
NaOH(S)	0	0	0	0
OH ⁻	0,003	0,05102	0,17647	0,16037
Na ₂ SO ₄	0	0	0	0
HMFCa	0	0	0	0
DFE	0	0	0	0
TOT	0,017	0,31816		
T [°C]	20			
P [atm]	1			

Tabella 6.15

Risultati seconda simulazione.

CORRENTE 5	Portata molare [kmol/h]	Portata massica [kg/h]	Frazione molare	Frazione in peso
HMF	0	0	0	0
NaOH	0	0	0	0
H ₂ O	0,01999	0,36014	0,74528	0,69348
H ₂	0,00057	0,00116	0,02139	0,00223
FDCA	0,00017	0,02613	0,00624	0,05031
NA ⁺	0,00300	0,06897	0,11184	0,132802
H ₃ O ⁺	5,30E-15	1,01E-13	1,98E-13	1,94E-13
NaOH:(S)	0	0	0	0
NaOH(S)	0	0	0	0
OH ⁻	0,00300	0,05102	0,11184	0,09825
Na ₂ SO ₄	1,94000	0,00275	0,00072	0,00529
HMFCa	1,43000	0,00204	0,00053	0,00393
DFE	5,74000	0,00712	0,0021	0,01371
TOT	0,02682	0,51933		
T [°C]	20			
P [atm]	1			

Si ottiene così una produzione di FDCA pari a 26 g/h al 5% in peso.

Ipotizzando un impianto operante per 20 ore al giorno, 345 giorni l'anno e alla luce di questi risultati, con una portata in ingresso di circa 30 g/h di HMF si produrrebbero 180 kg/annum di FDCA. Per riuscire a produrne 15000 ton/annum sarebbe quindi necessario avere una portata di HMF pari circa 2513 kg/h.

7. Test sui catalizzatori

Come visto nei capitoli precedenti, l'ossidazione elettrochimica dell'HMF può avvenire grazie all'aiuto di numerosi catalizzatori. La stessa TNO ha testato diversi materiali, sia in ambiente acido che basico, prima di decidere di utilizzare il Ni/NiOOH per l'impianto pilota.

Utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi dotata di disco rotante (RDE) abbiamo studiato tre catalizzatori alternativi a quelli riportati dall'azienda olandese per provare a trovare una soluzione diversa dal nichel poiché, a causa della sua tossicità, potrebbe portare a problemi di sicurezza all'interno dell'impianto.

Per analizzarne le performance dei materiali da noi considerati sono state condotte prove di voltammetria ciclica (CV) e cronoamperometria (CA) mentre, per l'analisi dei prodotti si è ricorsi ad una colonna cromatografica ad alta prestazione (HPLC).

Tutte le prove sono state condotte in ambiente basico e i materiali considerati sono:

- Pt/C (10%wt prodotto da Sigma Aldrich)
- Pd/C (10%wt prodotto da Sigma Aldrich)
- Ru/C (5%wt prodotto da Sigma Aldrich)

I primi due sono stati scelti per poter essere direttamente confrontati con i risultati ottenuti con platino e oro da TNO mentre il rutenio è stato scelto per analizzare un catalizzatore diverso da quelli già considerati per questo processo. Essendo metalli nobili, i materiali scelti da noi hanno costi elevati ma sono sicuri e non nocivi per la salute dei lavoratori.

7.1. Descrizione cella elettrochimica

La cella elettrochimica utilizzata per gli esperimenti si compone di tre elettrodi, di cui uno rotante, un contenitore al cui interno viene versato il liquido elettrolitico, due tubicini che permettono il gorgogliamento di gas all'interno dell'elettrolita e un circuito elettrico esterno, Figura 7.1.



Figura 7.1: Cella elettrochimica utilizzata per gli esperimenti.

I tre elettrodi di cui è dotata la cella sono: un elettrodo di lavoro, su cui viene depositato il catalizzatore che si vuole studiare, un elettrodo di riferimento che stabilisce il potenziale a cui si riferiscono quelli degli altri, nel nostro caso Ag/AgCl in KCl saturo, ed il contro elettrodo, in carbonio vetroso, su cui non avvengono reazioni elettrochimiche ma che viene utilizzato per permettere la circolazione della corrente nella cella. L'elettrodo di lavoro è costituito da un disco di 0.12566 cm^2 che, avvitato sul braccio della RDE può essere usato sia da fermo che in movimento. La sua velocità viene impostata tramite un'apposita manopola in base ai giri compiuti al minuto.

Questi tre dispositivi sono collegati tra loro tramite un circuito elettrico esterno che permette il passaggio di elettroni nel sistema.

Infine all'interno del bicchiere contenente l'elettrolita sono presenti due tubicini con cui si immette del gas per farlo gorgogliare nella fase liquida del sistema così da eliminare l'ossigeno presente nella soluzione che provocherebbe picchi di potenziale indesiderati. Nel nostro caso il gas utilizzato è l'azoto.

Per i nostri esperimenti sono stati utilizzati due liquidi elettrolitici diversi: prima si sono analizzati i catalizzatori in una soluzione contenente solo KOH 0.1M, poi è stato aggiunto anche il reagente ottenendo così una soluzione di KOH 0.1M e HMF 50 mM.

7.2. Deposizione catalizzatore

Per poter essere adeguatamente depositato sul disco rotante il materiale catalitico deve essere utilizzato sotto forma di ink, Figura 7.2, una soluzione contenente: il catalizzatore, nafion, acqua e 2-propanolo. Le quantità esatte utilizzate sono: 20 μm di catalizzatore, 100 μl H₂O, 100 μl di nafion, 700 μl di 2-propanolo.



Figura 7.2: Ink dei tre catalizzatori analizzati.

Una volta preparato, è necessario assicurarsi che il catalizzatore presente all'interno dell'ink sia uniformemente disperso in tutto il suo volume. In questo modo si garantisce l'uniformità del materiale depositato e la riproducibilità delle misurazioni.

Per assicurarsi che ciò avvenga, prima di ogni deposizione, viene utilizzata una punta ad ultrasuoni, Figura 7.3. La punta viene immersa nell'ink facendo attenzione a non toccare il fondo della provetta e viene accesa per 10 minuti con ampiezza al 30%.



Figura 7.3: Punta ad ultrasuoni.

Dopo aver disperso il catalizzatore se ne prelevano 30 μl con una pipetta e si depositano sul disco rotante. Si procede poi con l'asciugatura facendo ruotare l'elettrodo all'aria. Questo permette di ottenere una superficie catalitica compatta e omogenea.

Nei nostri esperimenti questo procedimento è stato eseguito due volte portando ad avere una doppia deposizione del catalizzatore, per un totale di 60 μl di ink.

È molto importante assicurarsi di ottenere una superficie uniforme al termine dell'asciugatura in quanto i risultati delle misure ne sono fortemente influenzati.

7.3. Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica di analisi elettrochimica che permette di osservare la variazione di corrente circolante nella cella in funzione del potenziale applicato. Il potenziale viene fatto variare tra due valori limite che delimitano l'intervallo entro il quale si condurrà la misura e dipendono dal tipo di fenomeni che si vogliono studiare e dagli elettrodi che costituiscono la cella. Fissando questi valori è possibile evitare che avvengano reazioni indesiderate durante la prova poiché non vengono raggiunti valori di potenziale a cui si attiverebbero processi elettrochimici concorrenziali.

Se fossero stati raggiunti potenziali troppo alti o troppo bassi l'acqua sarebbe stata ossidata o ridotta interferendo con le reazioni di nostro interesse.

La particolarità della CV è che dopo aver settato l'intervallo in cui si vuole operare, il potenziale viene fatto variare linearmente in maniera ciclica. Nella prima parte della curva, sezione catodica, il potenziale aumenta fino a raggiungere il valore massimo prescelto, dopo di che si inverte il verso di scansione e la tensione viene progressivamente diminuita tornando al potenziale iniziale chiudendo così il ciclo, sezione anodica. La prova continua per un numero di cicli prefissati misurando la corrente circolante nel sistema in funzione delle variazioni del potenziale, Figura 7.4.

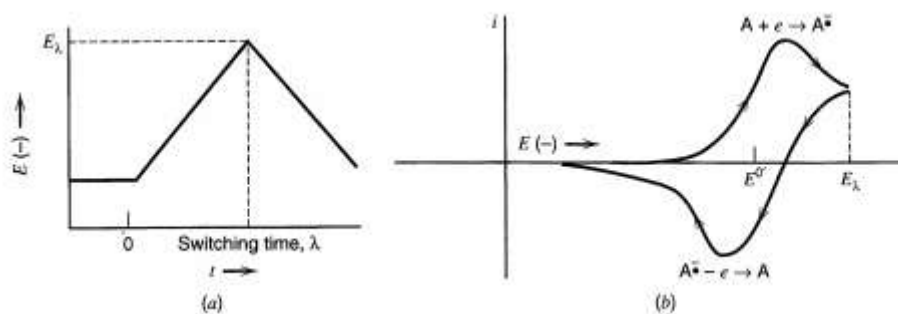


Figura 7.4: Esempio voltammetria ciclica. a) Variazione del potenziale in funzione del tempo. b) Grafico potenziale/corrente in cui si può osservare il verso in cui viene fatto variare la tensione e le reazioni che avvengono. Nel grafico b) la parte al di sopra dell'asse delle ascisse è la sezione catodica della curva, mentre quella al di sotto è la sezione anodica.
 (A. J. Bard, L.R. Faulkner, 2001, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, New York, Wiley.

La velocità di scansione con cui viene fatto variare il potenziale è costante ed influenza la corrente misurata. In particolar modo al crescere della velocità di scansione aumenta la corrente circolante nella cella e quindi il grafico si espande verticalmente.

Con questo tipo di misura si ottengono grafici potenziale/corrente caratterizzati da picchi i quali indicano la presenza di un particolare fenomeno elettrochimico che avviene all'interno sistema. Analizzandoli è possibile ricavare molte informazioni utili. Ad esempio dalla tensione corrispondente al loro massimo è possibile capire a quale reazione corrispondono e in che misura questa sta avvenendo nel sistema mentre, dall'ampiezza e simmetria si può anche capire se un determinato processo è reversibile.

A seconda del catalizzatore utilizzato e delle sostanze presenti in soluzione la curva avrà dei picchi caratteristici particolari.

Per le nostre prove è stato utilizzato il range di potenziale che va da -0.9188 V a 0.3112. Questi valori sono stati calcolati adattando il campo della reazione standard di riduzione dell'ossigeno relativi all'elettrodo ad idrogeno (SHE), alle condizioni del nostro sistema che prevede un pH circa pari a 12, una temperatura di 25 °C e l'elettrodo di riferimento del tipo Ag/AgCl. L'equazione utilizzata è:

$$E = E_0 - 0.059 * pH - 0.199$$

In cui E_0 è il potenziale di riduzione standard dell'ossigeno, 0,059 è una costante e il pH è pari a 12. Il valore 0.199 è la differenza di potenziale tra SHE e Ag/AgCl.

I dati ottenuti nel corso delle varie prove sono poi stati elaborati in modo da essere traslati lungo gli assi cartesiani del grafico e risultare coerenti con un sistema di riferimento centrato in zero.

7.4. Cronoamperometria

La cronoamperometria è una tecnica di analisi elettrochimica in cui si applica al sistema un potenziale costante e si osserva come varia la corrente circolante nella cella in funzione del tempo, Figura 7.5. Per le nostre prove il potenziale a cui si decide di operare è stato scelto

tramite l'analisi delle curve CV, si utilizza il valore corrispondente al picco di corrente maggiore tra quelli ottenuti.

Con questo tipo di analisi è possibile misurare come il sistema si evolve nel tempo permettendo che le reazioni al suo interno procedano a lungo. Solitamente durante la prova la corrente misurata diminuisce. Questo fenomeno è dovuto alla degradazione dell'elettrodo e al consumo di reagente nella porzione di liquido nelle sue immediate vicinanze. Con il procedere delle reazioni i fenomeni di mass transfer permettono l'approvvigionamento della specie consumata alla superficie attiva trasferendo le molecole dal bulk del sistema all'interfaccia con catalizzatore. Con il passare del tempo la concentrazione di reagente nella cella diminuisce e di conseguenza i fenomeni di trasporto di materia risultano essere sempre più difficoltosi e questo porta ad un rallentamento delle reazioni e ad una progressiva diminuzione della corrente.

Tramite il campionamento della soluzione elettrolitica ad intervalli precisi, si riesce a seguire l'evolversi del sistema analizzando quali specie chimiche vengano consumate e prodotte in uno specifico lasso di tempo. Inoltre, analizzando la velocità di caduta di corrente, si può vedere dopo quanto tempo le performance della cella risultano eccessivamente compromesse.

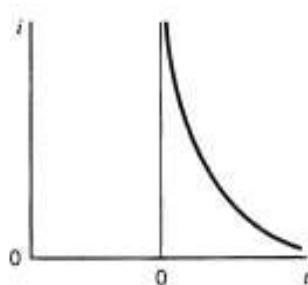


Figura 7.5: Esempio grafico ottenibile da cronoamperometria.
(A. J. Bard, L.R. Faulkner, 2001, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, New York, Wiley, con modifiche).

7.5. Colonna cromatografica ad alta prestazione

La colonna cromatografica è uno strumento utilizzato nelle analisi di laboratorio che permette di risalire alla composizione di una soluzione separando le molecole presenti al suo interno in base ad alcune loro caratteristiche.

La colonna è composta da una fase stazionaria, ovvero un impaccamento solido, contenuto in un guscio esterno attraverso cui viene fatta scorrere una fase mobile, liquida o gassosa, contenente la soluzione che si vuole analizzare. A seconda delle proprietà delle molecole presenti nella fase mobile l'impaccamento avrà caratteristiche particolari che gli permetteranno di interagire con le specie in soluzione nel modo più opportuno.

Le colonne cromatografiche possono dividere le molecole in diversi modi, ad esempio in base alle dimensioni, allo scambio ionico, per affinità o per polarità. È necessario conoscere la tipologia delle molecole da analizzare così da poter utilizzare la colonna più adeguata. Se ad esempio la soluzione di partenza è costituita da molecole con dimensioni simili la colonna ad esclusione dimensionale sarebbe inefficace.

Più le specie nella fase mobile sono invogliate ad interagire con la fase fissa più esse verranno trattenute al suo interno impiegando un tempo maggiore ad attraversarla. In questo

modo avremo tempi di ritenzione diversi a seconda del tipo di molecola ed è grazie a questo parametro che saremo in grado di riconoscerle.

Al fondo della colonna si trova un rilevatore a raggi UV in grado di misurare le concentrazioni delle sostanze in uscita. Si otterrà quindi un grafico in cui a diversi tempi saranno riportati i picchi caratteristici di ciascuna specie presente nella fase mobile. Sapendo il tempo di ritenzione di diverse molecole è possibile capire quali di queste sono presenti e studiando la magnitudine di ciascun picco è possibile risalire alla loro concentrazione.

7.6. Voltammetria ciclica in assenza di HMF

Nelle CV eseguite nella soluzione priva di HMF è stata settata una velocità di scansione pari a 10 mV/s e l'elettrodo di lavoro è stato mantenuto fermo. Questo ha permesso di ottenere le curve caratteristiche dei catalizzatori.

La Figura 7.6 riporta i risultati ottenuti con il Pd/C. Il picco presente tra 0.2 V e 0.45 V, nella parte di curva nel senso crescente della scansione, rappresenta il desorbimento dell'idrogeno sull'elettrodo. Il picco nel senso opposto invece, intono a 0.6V, corrisponde alla riduzione dell'ossido formatosi sulla superficie del catalizzatore. Il picco in corrispondenza di 0.2 V, nella sezione anodica del grafico, potrebbe essere dovuto invece all'adsorbimento dell'idrogeno.

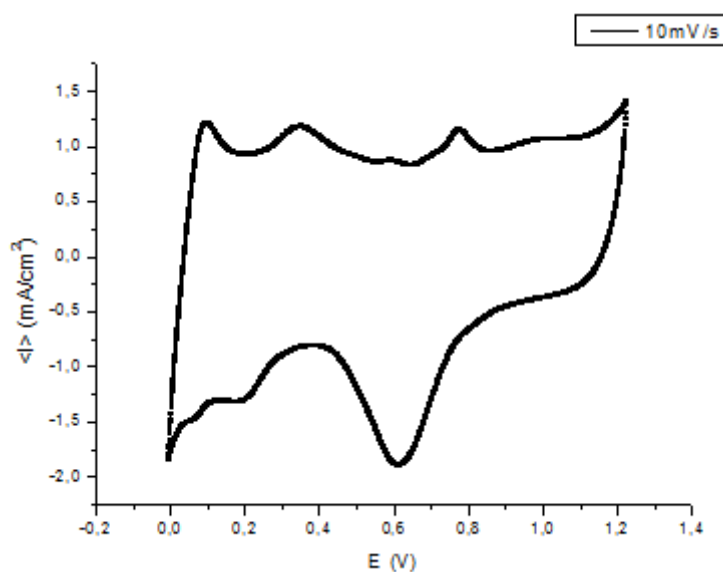


Figura 7.6: Grafico della voltammetria ciclica con catalizzatore Pd/C in assenza di HMF. Velocità di scansione 10 mV/s, elettrodo fermo.

Il seguente grafico, Figura 7.7, è quello ottenuto per il Pt/C.

Il primo picco, nella parte di curva positiva nel verso crescente della scansione del potenziale, rappresenta il desorbimento dell'idrogeno sulla superficie del catalizzatore, tra 0 e 0.4V. Mentre tra 0,6 V e 0,65 V, nel senso negativo del potenziale, si osserva il picco che sta ad indicare la riduzione degli ossidi formati sull'elettrodo.

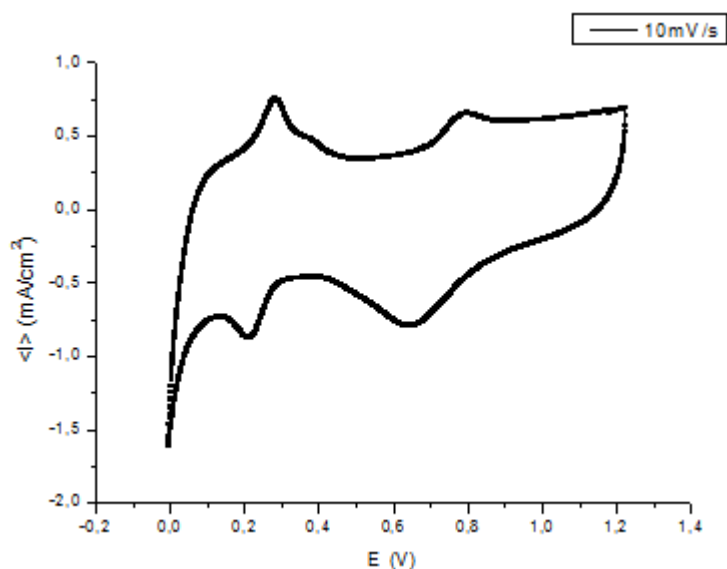


Figura 7.7: Grafico della voltammetria ciclica con catalizzatore Pt/C in assenza di HMF. Velocità di scansione 10 mV/s, elettrodo fermo.

Per quanto riguarda il rutenio invece il grafico della CV in assenza di reagente è riportato in Figura 7.8. Non sono visibili picchi probabilmente a causa della bassa concentrazione di rutenio nel catalizzatore (5%wt).

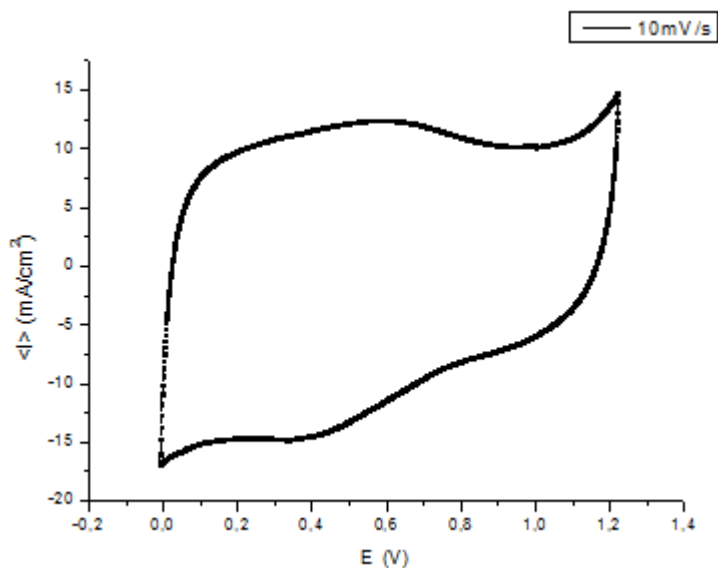


Figura 7.8: Grafico della voltammetria ciclica con catalizzatore Pt/C in assenza di HMF. Velocità di scansione 10 mV/s, elettrodo fermo.

Considerando le CV riportate in letteratura per lo stesso tipo di catalizzatore ma maggiormente concentrato, 60%wt, si possono osservare due picchi simmetrici intorno a 0.5V,

corrispondenti al desorbimento e all'adsorbimento dell'idrogeno sull'elettrodo, Figura 7.9.

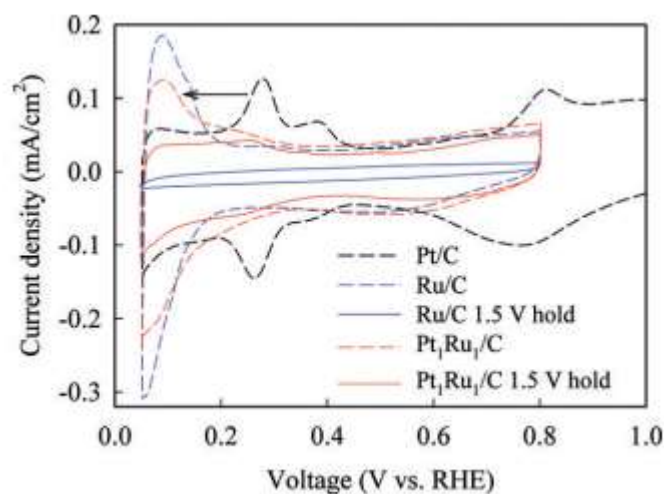


Figura 7.9: CV con Ru/C in una soluzione 0.1M di KOH a 20 mV/s. (J. Li, S. Ghoshal, M. K. Bates, T. E Miller, V. Davies, E. Stavitski, K. Attenkofer, S. Mukerjee, Z.-F. Ma, Q. Jia, 2017, Experimental Proof of the Bifunctional Mechanism for the Hydrogen Oxidation in Alkaline Media, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 15594 –15598. [DOI: 10.1002/anie.201708484]).

7.7. Voltammetria ciclica in presenza di HMF

Al fine di vedere quale dei tre materiali risultasse essere il più attivo per l'elettrossidazione dell'HMF, sono stati sottoposti a quattro prove ciascuno durante le quali veniva variata di volta in volta la velocità di scansione del potenziale mantenendo il disco rotante fisso. Le velocità impostate sono state 10 mA/s, 20 mA/s, 50 mA/s e 100 mA/s.

Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

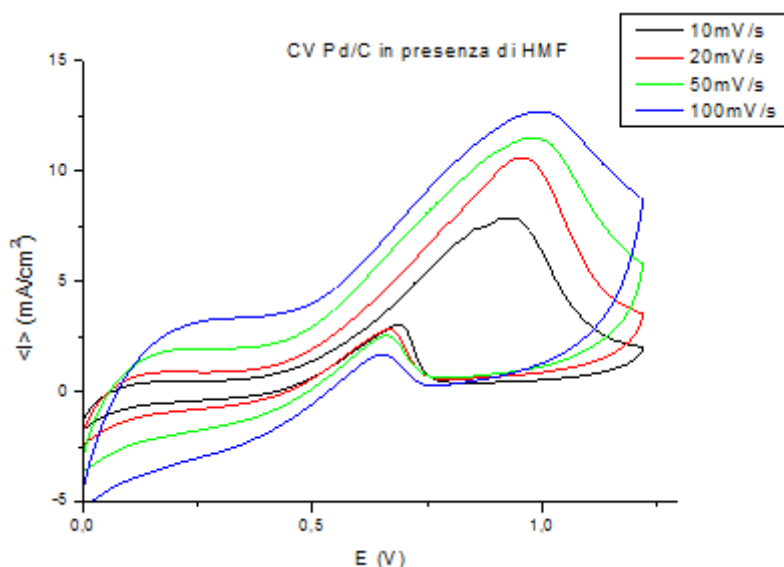


Figura 7.10: Grafico della voltammetria ciclica con catalizzatore Pd/C a 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s.

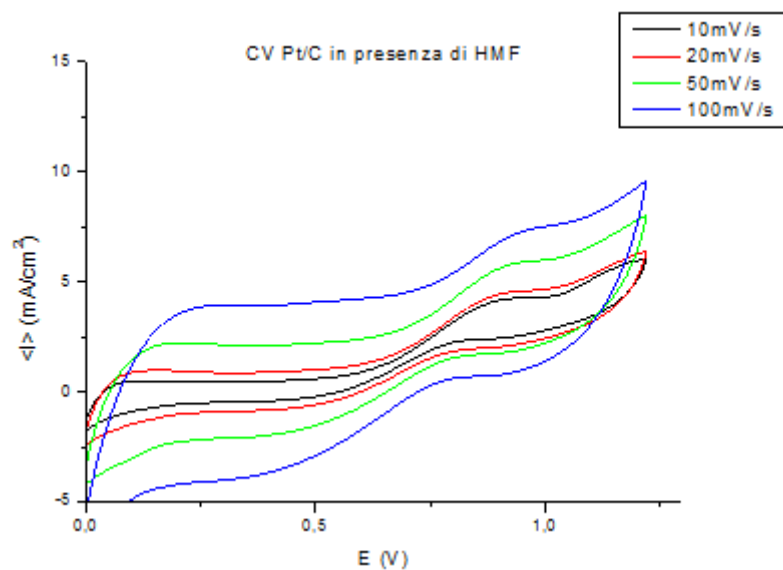


Figura 7.11: Grafico della voltammetria ciclica con catalizzatore Pt/C a 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s.

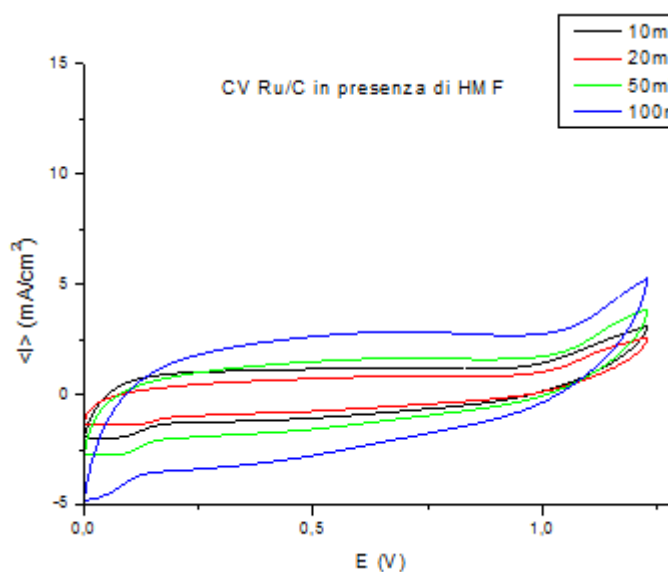


Figura 7.12: Grafico della voltammetria ciclica con catalizzatore Ru/C a 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s.

Il rutenio non presenta nessun picco nell'intervallo di potenziale analizzato. Questo significa che non contribuisce in alcun modo all'ossidazione dell'HMF.

Abbiamo quindi provato a condurre una prova in un range di potenziale maggiore in modo da analizzarne il comportamento a potenziali maggiori, Figura 7.13. La CV è stata fatta con una velocità di scansione di 50 mV/s e l'elettrodo in rotazione a 300 rpm.

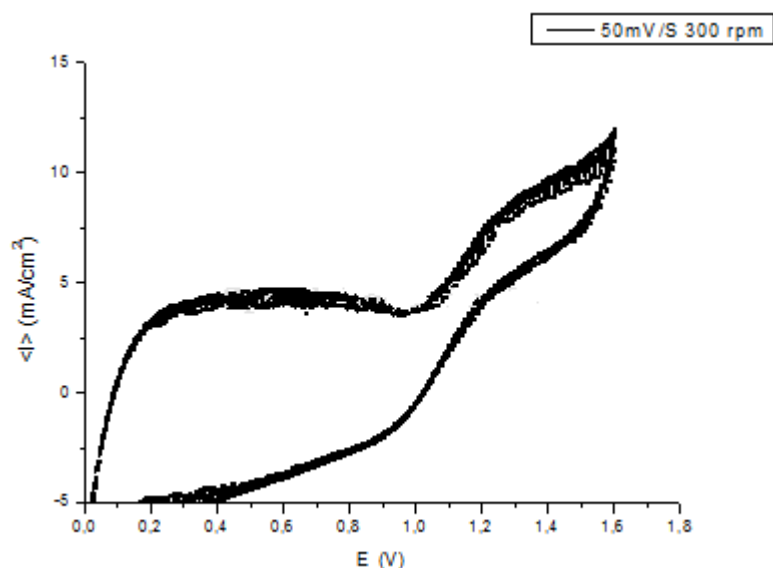


Figura 7.13: Grafico CV Ru/C con range di potenziale maggiore.

In questo caso sono stati raggiunti potenziali ossidativi in cui si può anche verificare l'evoluzione dell'ossigeno, a circa 1.23V. Si nota un aumento della corrente che potrebbe però essere dovuto proprio alla reazione dell'ossigeno nel sistema.

Dai grafici riportati si possono estrapolare le seguenti informazioni relative ai picchi massimi:

Tabella 7.1

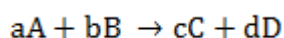
Valori di picco ottenuti dalle misure CV.

Catalizzatori	Potenziale di picco [V]	Corrente di picco [mA/cm ²]
Pd/C	1,00395	12,6964
Pt/C	1.01969	7.58837
Ru/C	NA	NA

7.8. Valutazione dell'ordine di reazione

Sfruttando i grafici delle CV condotte con diverse velocità di scansione è possibile estrapolare l'ordine della reazione elettrochimica che sta avvenendo nel sistema. Nel nostro caso l'ossidazione dell'HMF.

Se si considera una generica reazione chimica del tipo:



la sua cinetica, ovvero la velocità con cui si consumano i reagenti per ottenere prodotti, può essere descritta dall'equazione:

$$r = k * [A]^m * [B]^n$$

in cui k è una costante mentre m e n sono gli ordini di reazione rispettivamente di A e B.

In un sistema elettrochimico, se si eseguono delle prove CV a diverse velocità di scansione, e si grafica la corrente corrispondente un valore di potenziale fissato, uguale per tutte le curve, in funzione del quadrato dello scan rate, si ottiene una retta, la cui pendenza corrisponde all'ordine di reazione del sistema.

Utilizzando questo metodo si ottiene un ordine di reazione pari a: 1.55 con Pd/C, Figura 7.14, 0.5 con Pt/C, Figura 7.15, e 0.65 con Ru/C, Figura 7.16.

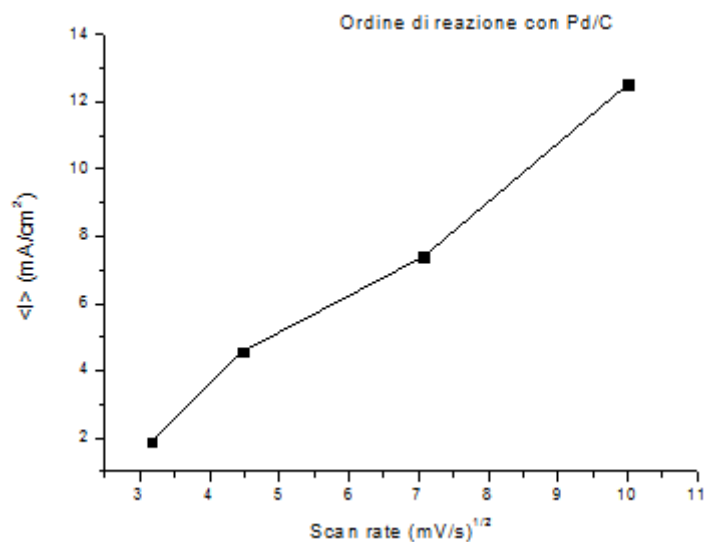


Figura 7.14: grafico retta di interpolazione dei massimi dei picchi delle CV del Pd/C a 10mV/s, 20mV/s, 50mV/s, 100mV/s.

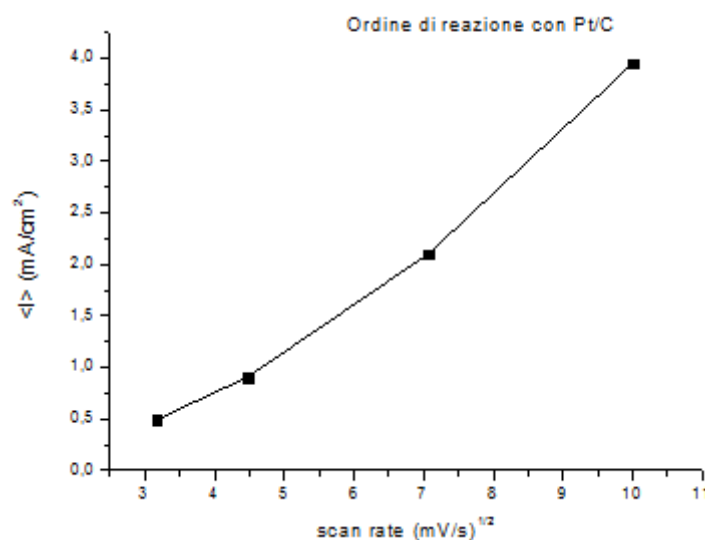


Figura 7.15: grafico retta di interpolazione dei massimi dei picchi delle CV del Pt/C a 10mV/s, 20mV/s, 50mV/s, 100mV/s.

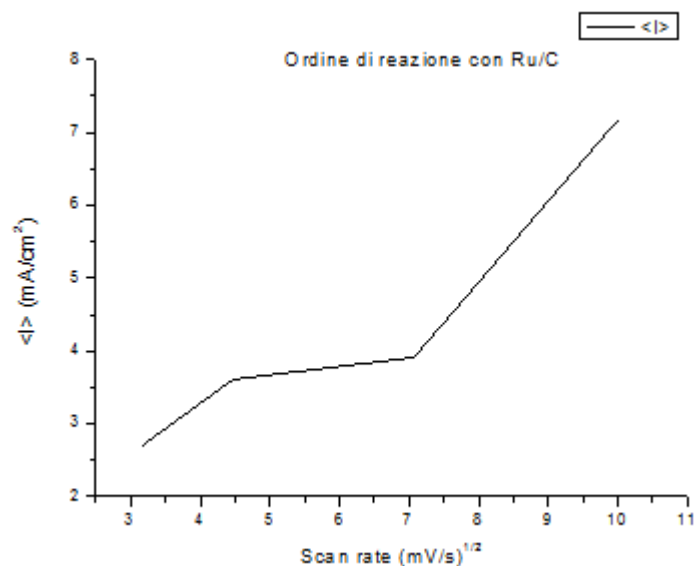


Figura 7.16: grafico retta di interpolazione dei massimi dei picchi delle CV del Ru/C a 10mV/s, 20mV/s, 50mV/s, 100mV/s.

7.9. Cronoamperometria

Dalle prove di voltammetria ciclica risulta evidente che il catalizzatore più performante è il palladio in quanto permette di ottenere una corrente di picco maggiore. Si è quindi scelto di focalizzare l'attenzione sul Pd/C.

Poiché la cronoamperometria viene effettuata con elettrodo in movimento abbiamo sottoposto il Pd/C ad una seconda voltammetria ciclica, identica a quella precedente, ma con il disco in rotazione a 300 rpm così da ottenere un valore di potenziale il più preciso possibile da poter essere successivamente fissato per la CA.

Il grafico ottenuto è il seguente:

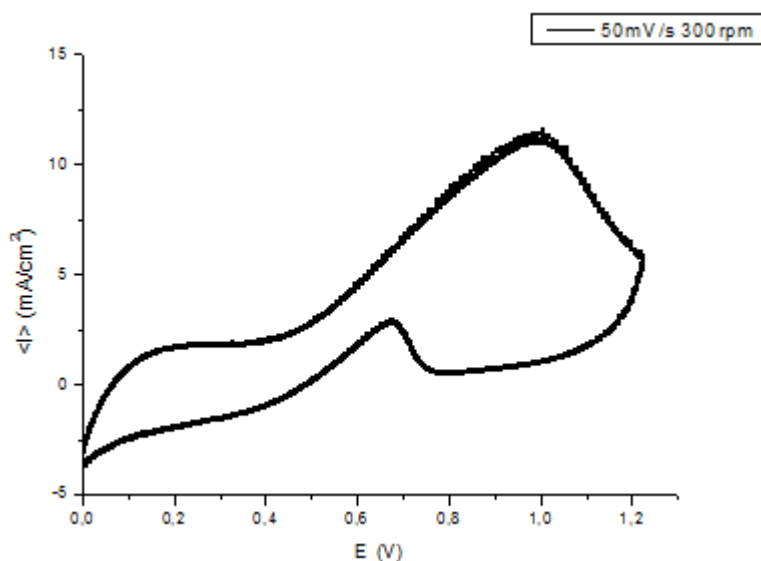


Figura 7.17: Grafico CV Pd/C con velocità di scansione pari a 50 mV/s, elettrodo di lavoro in rotazione a 300 rpm, in presenza di HMF.

Il potenziale di picco corrisponde a 1.00303 V e la corrente a 11.36249.

Fissando questo valore di potenziale è stata eseguita la cronoamperometria. La prova è durata 3,5 ore ed è stata interrotta ogni 60 minuti, 30 nell'ultima misurazione, per prelevare 1 ml di soluzione e lanciare una CV, così da avere un'idea delle condizioni dell'elettrodo durante la CA.

Le curve ottenute sono state riportate in Figura 7.18, Figura 7.19, Figura 7.20, Figura 7.21.

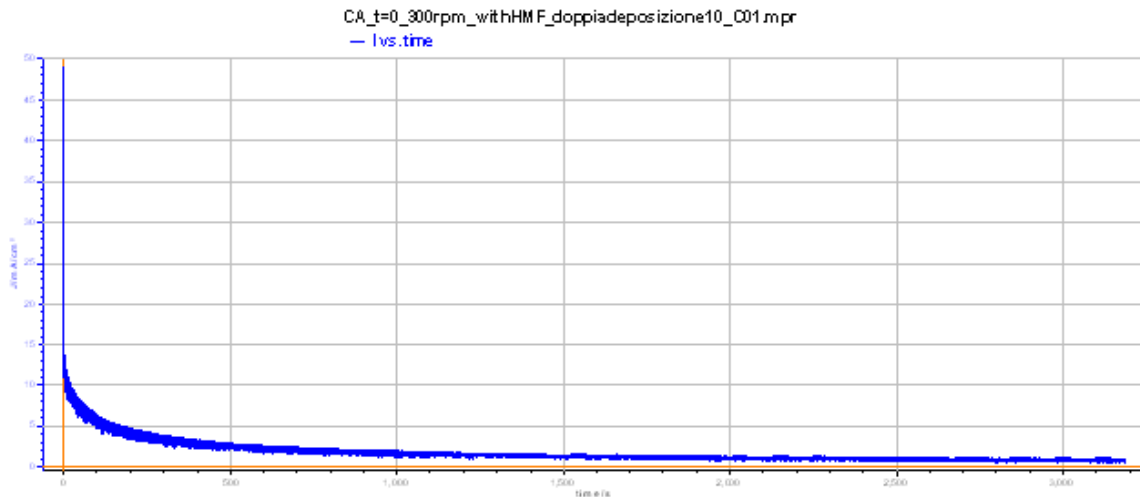


Figura 7.18 Grafico CA per il Pd/C della prima ora di misurazione.

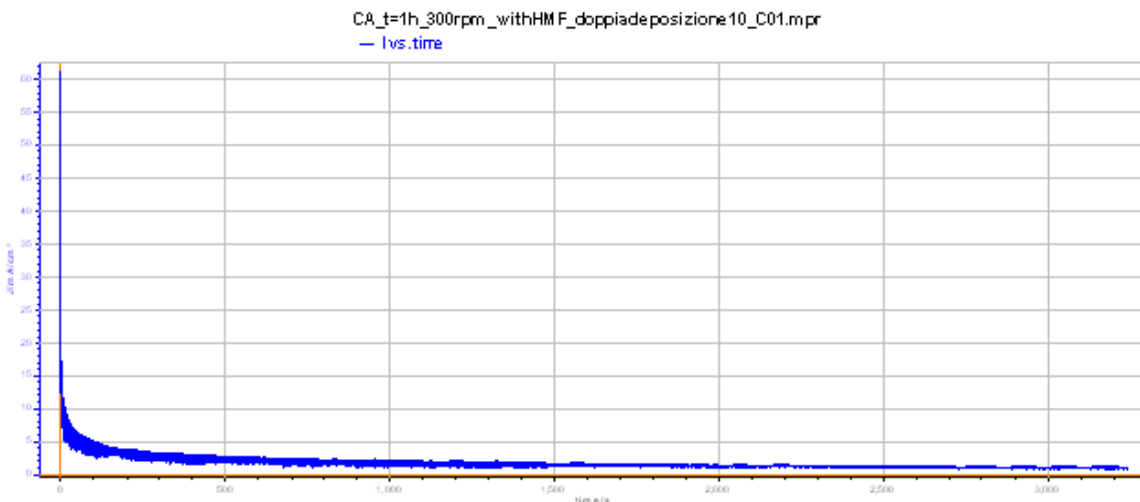


Figura 7.19 Grafico CA per il Pd/C della seconda ora di misurazione.

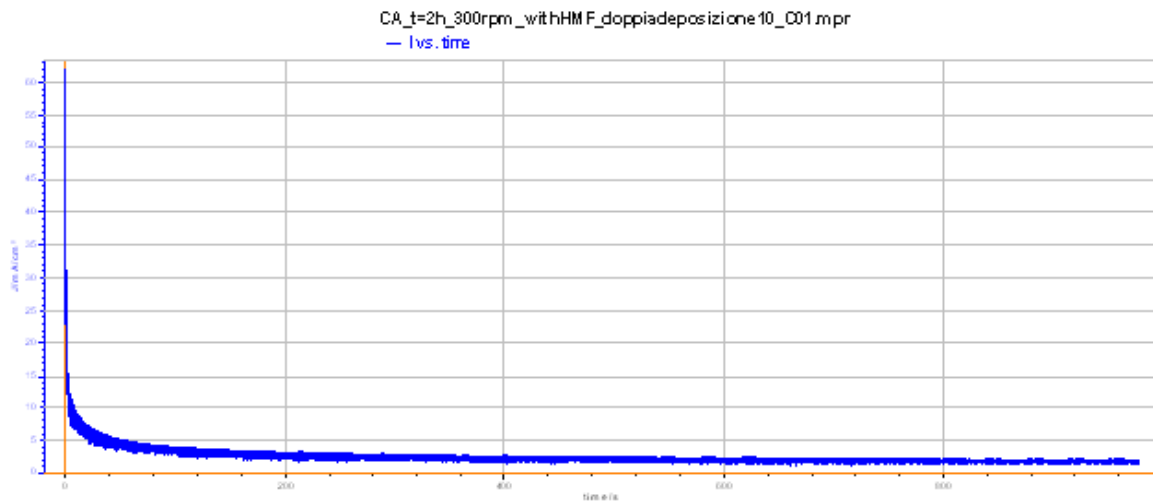


Figura 7.20 Grafico CA per Pd/C della terza ora di misurazione.

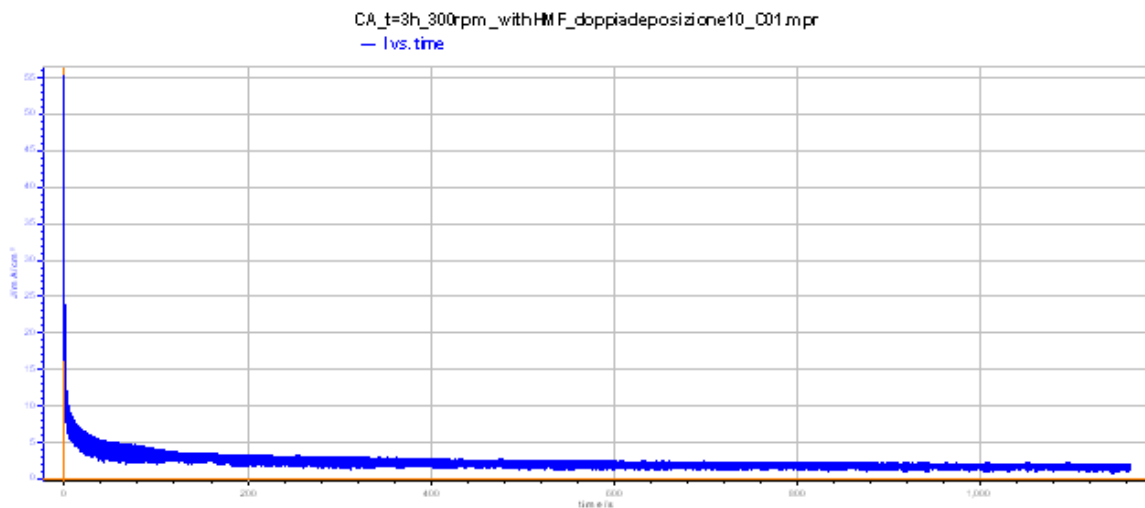


Figura 7.21 Grafico CA per Pd/C degli ultimi 30 minuti di misurazione.

Da questi risultati si registra un decadimento della corrente del 75% nel corso delle 3.5 ore di durata della prova. Questo indica un peggioramento delle performance del catalizzatore con il procedere del tempo. Se si sottopone l'elettrodo a stress eccessivi per lunghi periodi esso viene danneggiato e non è più in grado di garantire prestazioni ottimali.

In questi casi è possibile rigenerare almeno parzialmente il materiale sfruttando una particolare tecnica definita a potenziale pulsato. Vengono periodicamente inviate all'elettrodo scariche di potenziale maggiore rispetto a quello impostato per la CA con lo scopo di ripulire la superficie dell'elettrodo. Ne sono un esempio le prove fatte da TNO, Figura 7.22.

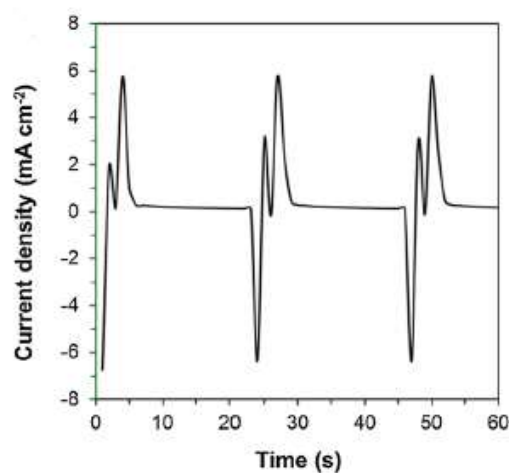


Figura 7.22: Grafico CA eseguito da TNO con un elettrodo al platino. (R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. SeguroLaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, Journal of Applied Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>)

Al termine della cronoamperometria i cinque campioni di liquido elettrolitico sono stati analizzati utilizzando una colonna cromatografica ad alta prestazione per una valutazione qualitativa dei prodotti in essi contenuti.

I dati sono ancora in via di conferma, tuttavia possiamo ipotizzare quali saranno le specie presenti nella soluzione campionata basandoci sulla conoscenza delle reazioni avvenute nel sistema. Ci si aspetta di trovare tracce di HMF, HMFCFA, DFF, FFCA ed FDCA, essendo queste le principali sostanze coinvolte nella trasformazione elettrochimica.

In letteratura è possibile trovare i tempi di ritenzione tipici di queste molecole, Tabella 7.2.

Tabella 7.2

Tempi di ritenzione caratteristici

Composto	Tempo di ritenzione [min]
HMF	28,0
HFCA	19,2
FDA	34,4
FFCA	19,5
FDCA	14,4

Qui di seguito vengono riportati due ipotetici grafici ottenibili dall'HPLC che potrebbero descrivere il nostro sistema al tempo zero e dopo 3.5 ore.

Il grafico riferito a $t=0$ h dovrebbe avere un unico picco in corrispondenza dei 28 minuti, tempo di ritenzione caratteristico dell'HMF, Figura 7.23. Questo perché al tempo zero l'idrossimetilfurfurale non ha ancora avuto modo di reagire ed è quindi l'unica molecola presente in soluzione.

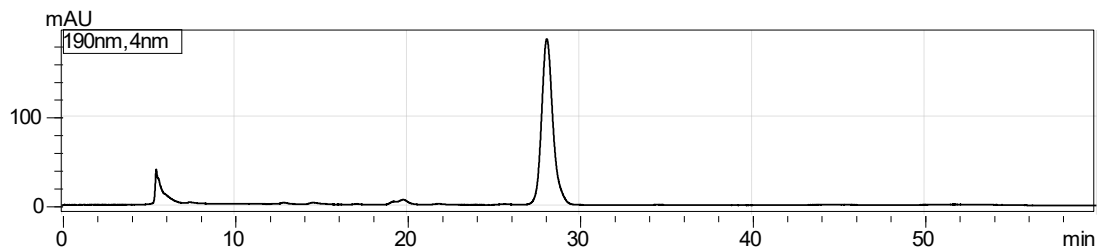


Figura 7.23: Grafico ottenuto da un'analisi con l'HPLC per un campione contenente solo HMF. Nel nostro caso corrisponderebbe al tempo 0.

Invece, per quanto riguarda il campione prelevato al termine della CA, ci aspettiamo di ottenere un grafico simile a quello rappresentato in Figura 7.24, in cui si ha un picco in corrispondenza dei 14,4 minuti, tipici dell'acido 2,5-furandicarbossilico, essendo questa la molecola maggiormente presente alla fine del processo.

In realtà nel nostro sistema a $t=3,5$ h non si ha soltanto FDCA ma anche tutte le altre specie coinvolte nella sua sintesi. Per questo motivo non si avrà un unico picco ma molti, uno per ciascuna molecola presente.

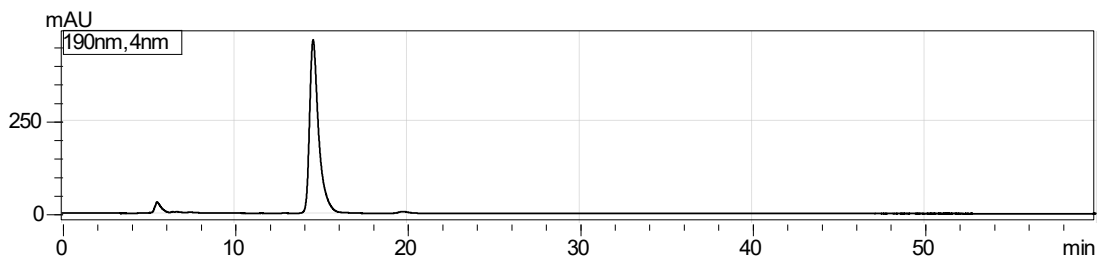


Figura 7.24: Grafico ottenuto da un'analisi con l'HPLC per un campione contenente solo FDCA. Nel nostro caso corrisponderebbe ad un tempo pari a 3.5h.

8.Aspetti ambientali

L'interesse suscitato dalla produzione di FDCA da biomasse è dovuto al suo basso impatto ambientale. L'utilizzo di questa molecola per la produzione di PEF su larga scala, in sostituzione del tradizionale PET, rappresenterebbe un notevole passo avanti nel campo dell'eco sostenibilità dei processi di sintesi della plastica.

È stato stimato che, nel 2012, la produzione di PET per il confezionamento di bottiglie rappresentava circa il 5.9% della produzione di plastica mondiale, e lo 0.2% del consumo energetico. Per capire l'importanza di questi valori essi vanno affiancati ai dati relativi alla crescita della popolazione mondiale che, anno dopo anno, ha portato ad un conseguente aumento dei consumi. Se la domanda dovesse continuare ad aumentare con lo stesso ritmo degli ultimi anni nel 2050 verranno prodotte circa 28000 Mt (milioni di tonnellate) di plastica di cui una buona percentuale sarebbe PET.

Oltre all'inquinamento derivante dal processo produttivo in termini di prodotti di scarto, emissioni liquide e gassose, e consumo energetico, è necessario considerare anche le problematiche legate allo smaltimento del prodotto.

Se si pensa all'ingente quantità di questo materiale sintetizzato ogni anno, e al suo tipico utilizzo usa e getta, è facile intuire come enormi ammassi di rifiuti vengano accumulati ininterrottamente in tutto il mondo generando un grosso problema dal punto di vista ecologico.

Solitamente la plastica viene smaltita in tre modi: accumulata nelle discariche, incenerita o riciclata, Figura 8.1. Attualmente questi sistemi non sono molto efficienti e, come si può vedere dal grafico, la quantità di plastica riciclata è piuttosto limitata e non viene utilizzata al meglio delle sue potenzialità.

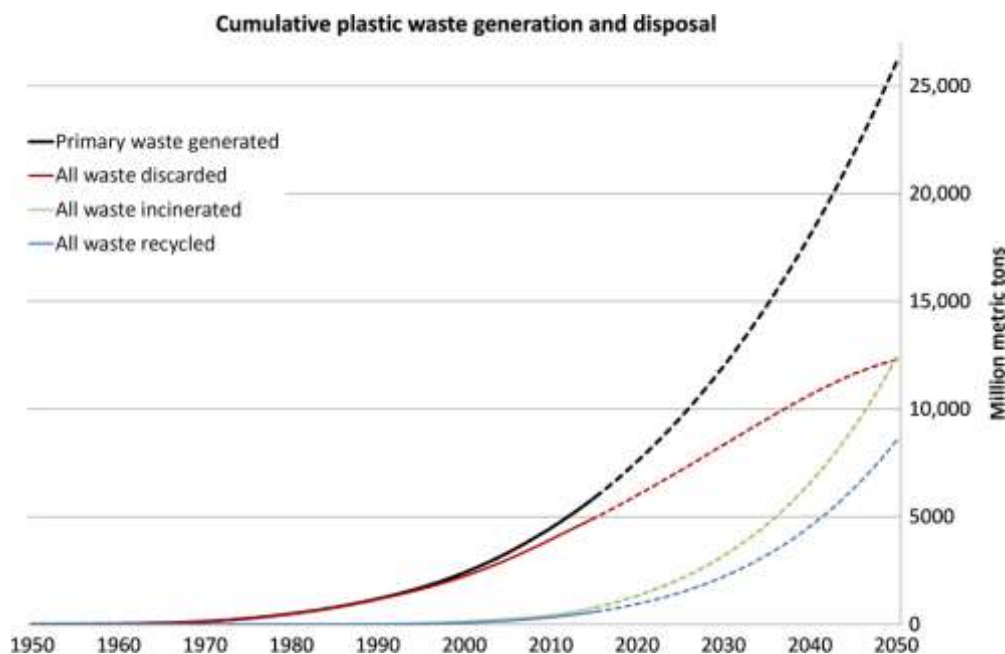


Figura 8.1: Rappresentazione delle previsioni della produzione e dello smaltimento della plastica se non verranno introdotti cambiamenti nel settore. (R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, 2017, Production, use, and fate of all plastics ever made, Sci. Adv.3: e1700782. [DOI: 10.1126/sciadv.1700782])

Per questo motivo è di fondamentale importanza sostituire le plastiche tradizionali con quelle di origine biologica, che permettono di partire da materie prime rinnovabili, sono in grado di sfruttare processi a bassa richiesta energetica, come ad esempio l'ossidazione elettrochimica dell'HMF, e possono portare ad avere prodotti biodegradabili.

Parlando di biomasse, non è sufficiente ridurre la loro sostenibilità alla materia prima da cui derivano in quanto, vengono prodotte grazie un processo chimico piuttosto complesso che deve essere analizzato con gli stessi criteri utilizzati per valutare l'impatto ambientale di tutti i processi produttivi tradizionali.

Per questo motivo prima di poter definire il PEF un prodotto green vanno analizzati numerosi aspetti legati alla sua produzione e smaltimento: le emissioni di gas serra, la richiesta di energia non rinnovabile necessaria all'impianto e la biodegradabilità del prodotto una volta concluso il suo ciclo vitale.

8.1. Impatto ambientale del processo produttivo: emissioni di gas serra e consumo energetico.

Quando si parla dell'impatto ambientale di un processo bisogna valutare attentamente le emissioni e la richiesta energetica ad esso collegate

Per determinare le emissioni viene stimata la quantità di GHG (greenhouse gases) rilasciata nell'ambiente. I GHG sono i gas responsabili dei cambiamenti climatici e quindi quelli da tenere maggiormente sotto controllo quando si studia un processo produttivo. In particolare sono: CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆, NF₃. Di questi il più importante è la CO₂ e per questo motivo i GHG vengono quantificati calcolando l'effetto serra da essi causato rispetto a quello di una tonnellata di CO₂ equivalente.

Per quanto riguarda invece l'energia consumata viene calcolato il NREU (non-renewable energy use), ovvero la quantità di energia non rinnovabile necessaria per produrre una tonnellata di prodotto.

Il GHG ed il NREU globali per il processo derivano dalla somma di quelle relative alle singole parti del sistema, partendo dalla produzione della materia prima fino, nel nostro caso, alla polimerizzazione. Esse sono calcolate applicando la life cycle assessment methodolog (LCA), una metodologia standard riconosciuta a livello internazionale per la quantificazione dell'impatto ambientale.

Prendendo in considerazione la produzione di PEF bisogna considerare da quale biomassa partire, il metodo utilizzato per la produzione di HMF e FDCA e quindi la polimerizzazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) con glicole etilenico. Ad oggi sono stati analizzati solo processi che sfruttano la produzione chimica dell'FDCA in quanto l'alternativa elettrochimica è ancora una novità del settore.

In letteratura è stato riportato uno studio in cui l'intero processo produttivo è diviso in sei passaggi:

1. Produzione di amido dal mais
2. Conversione dell'amido di mais in fruttosio
3. Conversione del fruttosio in furani
4. Trasformazione dei furani in HMF
5. Ossidazione dell'HMF per produrre FDCA

6. Polimerizzazione di FDCA e glicole etilenico per produrre PEF

Ciascuno di questi passaggi è poi stato analizzato per valutarne GHG e NREU.

Poiché, in base alla materia prima utilizzata e alle condizioni operative adottate, l'impatto ambientale del processo varia grandemente, questi step sono stati studiati considerando un certo numero di condizioni di processo diverse.

Mettendo insieme tutte le informazioni ottenute da queste analisi si è arrivati ad affermare che sostituendo il PET con il PEF si ridurrebbe il NREU tra il 43% e il 51% e le emissioni GHG tra il 46% e il 54%, a seconda delle materie prime e delle soluzioni processistiche adottate.

8.2. Biodegradabilità del PEF

Affinché il PEF possa essere definito un prodotto più ecologico del PET è anche necessario analizzarne l'impatto tossicologico se dovesse venire disperso nell'ambiente.

In particolare ne è stata studiata la capacità di contaminazione del suolo in quanto esso rappresenta un ecosistema particolare in cui le sostanze inquinanti raggiungono concentrazioni molto elevate.

Per riuscire a valutare adeguatamente i rischi legati alla contaminazione non è sufficiente analizzare la composizione del terreno, ma è necessario utilizzare un indicatore particolare in grado di evidenziare gli effetti che i composti chimici hanno sugli organismi viventi che lo popolano.

A questo scopo viene utilizzata la *Folsomia Candida*, un antropode naturalmente presente nel terreno che partecipa ai meccanismi di decomposizione del materiale. Tutti gli aspetti della fisiologia e della riproduzione di questo animale sono stati ampiamente studiati e, analizzando le caratteristiche degli organismi esposti ad un particolare contaminante, si può capire come essi ne siano stati influenzati.

Oltre a questa analisi l'FDCA, l'HMF e l'acido tereftalico sono stati sottoposti anche ad uno studio volto ad analizzarne la velocità di decomposizione.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che le tre sostanze, se presenti in basse concentrazioni (100 mg per kg di terreno), si decompongono piuttosto velocemente: la concentrazione di HMF risulta dimezzata dopo 5 ore, quella dell'acido tereftalico dopo 21 ore, mentre all'FDCA ne occorrono 33.

Per quanto riguarda invece la *F.Candida*, dopo aver lasciato l'acido tereftalico e l'FDCA in contatto con l'organismo per due giorni, non sono stati osservati cambiamenti apprezzabili. Al contrario l'HMF ha causato problemi in merito all'espressione di alcuni geni dell'antropode.

Questo studio ha quindi evidenziato che i principali rischi ambientali legati alla produzione di FDCA dipendono dalla dispersione di HMF nell'ambiente. È stato dichiarato che se si riuscisse a garantire un adeguato controllo di questa sostanza all'interno dell'impianto, la sintesi di FDCA potrebbe essere una buona alternativa alla produzione petrolchimica dell'acido tereftalico.

9. Conclusioni

Dopo aver analizzato sotto diversi aspetti l'ossidazione elettrochimica dell'HMF ad FDCA, possiamo affermare che questo processo possiede caratteristiche adeguate per essere impiegato su scala industriale, sia a livello di performance che a livello di impatto ambientale.

Dagli studi fatti per trovare un catalizzatore diverso dal nichel è emerso che il nostro sistema interagisce particolarmente bene con il Pt/C, garantendo elevate intensità di corrente. Dal punto di vista elettrochimico questo materiale risulterebbe quindi essere una valida alternativa al Ni/NiOOH, usato da TNO per l'impianto pilota.

Al contrario il rutenio è risultato scarsamente attivo. Infatti ha iniziato ad ossidare HMF in corrispondenza dei potenziali a cui avviene la oxygen evolution reaction causando sovratensioni eccessivamente elevate.

Tuttavia con il Pt/C è stato anche osservato un'importante decadimento di corrente nel tempo. Questo indica che le performance dell'elettrodo risultano estremamente compromesse se si considerano tempi di attività prolungati. Questo aspetto è di fondamentale importanza se lo si vuole sfruttare come catalizzatore all'interno di un impianto che prevede cicli di lavoro di molte ore consecutive. Una soluzione al problema potrebbe essere utilizzare un elettrodo dopato con altri metalli che aiutino a non saturarne la superficie attiva limitando il decadimento della reattività.

Inoltre, il palladio ha un costo maggiore rispetto al nichel e potrebbe quindi non essere la soluzione migliore dal punto di vista economico. Una soluzione alternativa potrebbe essere una lega di metallo nobile e metalli di transizione. In questo modo si ridurrebbe la quantità di Pt presente mantenendo però le performance per quanto possibile invariate.

Sotto l'aspetto quantitativo si è calcolato che, per avere una buona concentrazione di prodotto in uscita dal reattore, è necessario che le correnti in ingresso, in termini di portata massica, siano in rapporto 1 : 1.16 (corrente contenente HMF riferita alla corrente di NaOH). Se si utilizzassero portate che rispettano questa proporzione, alimentando 17342 tonn/annum di HMF sarebbe possibile avere una produzione di FDCA pari a 15000 tonn/annum. Questo richiederebbe un'area elettrodica molto più ampia di quella di 800 cm² del processo TNO ottenibile utilizzando più reattori in parallelo.

In conclusione è anche stata valutata la sostenibilità del processo, la quale ha confermato che se si sostituisse la produzione di PET con quella del PEF, si avrebbe un'importante diminuzione di GHG e NREU. Inoltre se si iniziasse a sfruttare industrialmente l'ossidazione elettrochimica per la produzione di FDCA si avrebbe un'ulteriore riduzione di questi valori.

BIBLIOGRAFIA

- T. Werpy and G. Petersen, 2004, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume 1—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, BBC3.0110.
- M. Sajid , X. Zhao, D. Liu, 2018, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, *Green Chem.*, 20, 5427–5453. [DOI:10.1039/c8gc02680g].
- T. Werby, G. Petersen, 2004, Top added value chemicals from biomass, U.S. Department of energy, 2004
- B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, 2012, Biorefineries – Industrial Processes and Products, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol.5, 659-688. [DOI: 10.1002/14356007.104_101]
- J. J. Bozell, G. R. Petersen, 2010, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates, the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem.* 12,539–554.
- R. Latsuzbaia, R. Bisselink, A. Anastasopol, H. van der Meer, R. van Heck, M. SegurolaYagüe, M. Zijlstra, M. Roelands, M. Crockatt, E. Goetheer, E. Giling, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid, 2018, *Journal of Applied Electrochemistry*, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1157-7>
- C. Chen, L. Wang, B. Zhu, Z. Zhou, S. El-Hout, J. Yang, J. Zhang, 2021, 2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural: Catalysts, processes and reaction mechanism. *Journal of Energy Chemistry* 54, 528-554.
- P. Verdeguer, N. Merat, A. Gaset, 1993, Oxydationcatalytique du HMF enacide 2,5-furane dicarboxylique, *Jurnal of Molecular Catalysis* 85, 325-344.
- Z. Miao, T. Wu, J. Li, T. Yi, Y. Zhang, X. Yang, 2015, Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) effectively catalyzed by Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2-δ} supported Pt catalyst at room temperature, *RSC Advances* 5, 19823-19829.
- T. Wang, C. Xiao, L. Yan, L. Xu, J. Luo, H. Shou, Y. Kou, H. Liu, 2007, Aqueous-phase aerobic oxidation of alcohols by soluble Pt nanoclusters in the absence of base, *Chem. Commun.*, 4375-4377.
- M. L. Ribeiro, U. Schuchardt, 2003, Cooperative effect of cobalt acetylacetonate and silica in the catalytic cyclization and oxidation of fructose to 2,5-furandicarboxylic acid, *Catalysis Communications* 4, 83–86.
- H. Yuan, J. Li, H. Shin, G. Du, J. Chen, Z. Shi, L. Liu, 2018, Improved production of 2,5-furandicarboxylic acid by overexpression of 5-hydroxymethylfurfural oxidase and 5-hydroxymethylfurfural/furfuraloxidoreductase in *Raoultellaornithinolytica* BF60, *Bioresource Technology* 247, 1184–1188.

- H.G. Cha, K.-S. Choi, 2015, Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell, *Nature Chemistry* 7, 328-333.
- W.-J. Liu, L. Dang, Z. Xu, H.-Q. Yu, S. Jin, G. W. Huber, 2018, Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural with NiFeLayered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet Catalysts, *ACS Catal.* 8, 5533–5541.
- B. Siyo, M. Schneider , M-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt , 2014, Synthesis, Characterization, and Application of PVP-Pd NP in the Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), *Catalysis Letters* 144, 498–506. [DOI 10.1007/s10562-013-1186-0].
- N. Haldar, M. K. Purkait, 2020, A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements, *Chemosphere* 264, Article number 128523, 2-16.
- S. K. Singh, 2020, Biological treatment of plant biomass and factors affecting bioactivity, *Journal of Cleaner Production* 279, Article number 123546.
- F. Harnisch, C. Urban, 2018, Electrobiorefineries: Unlocking the Synergy of Electrochemical and Microbial Conversions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 10016 – 10023, [DOI: 10.1002/anie.201711727].
- R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, 2013, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chem. Rev.* 113, 1499–1597.
- F. Yang, Q. Liu, X. Bai, Y. Du, 2011, Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst, *Bioresource Technology* 102, issue 3, 3424-3429.
- S.P. Utami, N. S. Amin, 2013, Optimization of glucose conversion to 5-hydroxymethylfulfural using [BMIM]Cl with ytterbium triflate, *Ind. Crops and Prod* 41, 64-70.
- L. Gao, Y. Bao, S. Gan, Z. Sun, Z. Song, D. Han, F. Li, L. Niu, 2018, Hierarchical Nickel–Cobalt-Based Transition Metal Oxide Catalysts for the Electrochemical Conversion of Biomass into Valuable Chemicals, *ChemSusChem* 11, 2547 – 2553. [DOI: 10.1002/cssc.201800695]
- D. J. Chadderdon, L. Xin, J. Qi, Y. Qiu, P. Krishna, K. L. More, W. Li, 2014, Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on supported Au and Pd bimetallic nanoparticles, *Green Chem.*, 16, 3778–3786. [DOI: 10.1039/c4gc00401a]
- R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, 2017, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*3: e1700782. [DOI: 10.1126/sciadv.1700782]

- A. J. Bard, L.R. Faulkner, 2001, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, New York, Wiley.
- J. Esteban, A. J. Vorholt, W. Leitner, 2020, An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides, *Green Chem* 22, 2097. [DOI: 10.1039/c9gc04208c]
- A. J. J. E. Eerhart, A.P.C. Faaij, Martin Kumar Patel, 2012, Replacing fossil based PET with biobased PEF; Process analysis, energy and GHG balance, *Energy Environ. Sci.* 5, 6407–6422. [DOI: 10.1039/c2ee02480b]
- M. U. Hassan, M. U. Chattha, I. Khan, M. B. Chattha, M. Aamer, M. Nawaz, A. Ali, M. A. U. Khan, T. A. Khan, 2019, Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities—a review, *Environmental Science and Pollution Research* 26, 12673–12688.
- G. Chen, N. M. van Straalen and D. Roelofs, 2016, The ecotoxicogenomic assessment of soil toxicity associated with the production chain of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), a candidate bio-based green chemical building block, *Green Chem.* [DOI: 10.1039/c6gc00430j]
- Y. Kang, W. Wang, Y. Pu, J. Li, D. Chai, Z. Lei, An effective Pd-NiOx-P composite catalyst for glycerol electrooxidation: Co-existed phosphorus and nickel oxide to enhance performance of Pd, 2017, *Chemical Engineering Journal* 308, 419-427.
- C. L. Do, T. S. Pham, N. P. Nguyen, V. Q. Tran and H. H. Pham, Synthesis and characterization of alloy catalyst nanoparticles PtNi/C for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, 2015, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 6, 025009. [doi:10.1088/2043-6262/6/2/025009]
- J. Li, S. Ghoshal, M. K. Bates, T. E Miller, V. Davies, E. Stavitski, K. Attenkofer, S. Mukerjee, Z.-F. Ma, Q. Jia, 2017, Experimental Proof of the Bifunctional Mechanism for the Hydrogen Oxidation in Alkaline Media, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 15594 –15598. [DOI: 10.1002/anie.201708484]
- R. Rajesh, T. K. Godan, A. Pandey, P. Binod, 2018, Whole cell based biocatalytic production of 2,5-furan dicarboxylic acid, *Indian Journal of Experimental Biology* 56, 493-497.

RINGRAZIAMENTI

Non sono mai stata la prima della classe e nemmeno quella su cui i professori avrebbero scommesso. Sono stata la studentessa che prendeva ripetizioni di matematica e fisica. Quella che non capiva niente di analisi (passato al terzo tentativo con un 18 pazzesco) e che non ha ottenuto i 28 crediti necessari per passare al secondo anno di ingegneria.

Ma sono stata anche quella che non ha mai mollato, che ha studiato più di quanto non fosse saggio fare e che ha terrorizzato i professori con le sue mail per dubbi e consulenze.

Il percorso al politecnico è stato duro e la laurea non è mai stata scontata. Ogni esame superato è frutto di un lavoro estenuante e di tantissime lacrime. Ho affrontato molte difficoltà a cui ho sempre reagito dimostrando una forza di cui spesso mi sono stupita. Per raggiungere questo traguardo ho dovuto sacrificare molte cose, ad esempio la mia sanità mentale, ma ho ricevuto altrettanto in cambio. Oltre alla laurea il politecnico mi ha dato l'opportunità di studiare in Iowa, dove ho vissuto l'esperienza più bella della mia vita, e ovviamente mi ha fatto conoscere i compagni di corso che adesso definisco amici e che spero avrò al mio fianco ancora per molto tempo.

Da queste poche righe sembrerebbe che io abbia fatto tutto da sola ma non è così. Se sono riuscita a completare questo percorso devo dire grazie a moltissime persone che mi hanno accompagnata durante alti e bassi.

Innanzitutto ringrazio il mio relatore che è stato paziente e mi ha aiutata a concludere questa tesi tra pandemie e lockdown.

Poi ringrazio le mie bighierine preferite Giorgia, Margherita e Martina che hanno sempre risposto ai miei mille dubbi e perplessità anticipati dal tradizionale "Scusa se ti disturbo ma...". Ringrazio anche i miei compagni di corso Enrico e Giuseppe che sono stati al mio fianco per cercare di tirare su il mio morale sempre e comunque a terra. Tutte queste persone hanno reso questi anni non solo sopportabili ma addirittura bellissimi.

Un grazie va a Rachele, cipollina e compagna di avventure, incontrata per volere del fato il primo giorno di lezione con cui ho condiviso e continuerò a condividere molto.

Ringrazio anche le mie amiche Martina e Alessia che mi hanno vista piangere disperata in più di un'occasione e Alice, compagna di banco del liceo e amica fedele.

Una menzione speciale va a Francesca e Sophie, le mie dudes from Iowa con cui ho condiviso bellissimi momenti.

Un grazie immenso va alla mia famiglia. Ai mie nonni che mi hanno vista crescere ed intraprendere di volta in volta percorsi sempre più ambiziosi senza mai smettere di credere in me, ai miei zii e a mio fratello testimone di molte crisi di nervi.

Infine il grazie più importante e speciale va ai miei genitori senza i quali nulla di tutto questo sarebbe stato possibile. Non credo di riuscire a descrivere la gratitudine e il bene immenso che provo per loro. Ci sono sempre stati, mi hanno sostenuta e amata incondizionatamente dandomi la possibilità di diventare la persona che sono oggi. Questa laurea è anche loro.