

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**



Relatore

Prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidato

Maria Chiara Massaro

Luglio 2021

Indice

1. Introduzione	1
1.1. <i>Sviluppo sostenibile</i>	1
1.2. <i>Elettrificazione dell'industria chimica</i>	2
1.3. <i>Biomassa Lignocellulosica</i>	5
1.4. <i>Obiettivo del Progetto di Tesi</i>	7
2. 5-Idrossimetilfurfurale (HMF)	9
2.1. <i>Presentazione della molecola e applicazioni</i>	9
2.2. <i>Produzione di HMF</i>	10
2.3. <i>Degradazione di HMF in ambiente alcalino</i>	12
3. Acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)	15
3.1. <i>Presentazione della molecola</i>	15
3.2. <i>Applicazioni</i>	16
3.3. <i>Produzione di PEF</i>	17
4. Produzione di FDCA: stato dell'arte	19
4.1. <i>Processo termo-catalitico</i>	19
4.1.1. <i>Catalizzatori a base Platino</i>	20
4.1.2. <i>Catalizzatori a base Palladio</i>	21
4.1.3. <i>Catalizzatori a base Oro</i>	21
4.1.4. <i>Catalizzatori a base Rutenio</i>	21
4.1.5. <i>Catalizzatori a base di metalli non nobili</i>	23
4.1.6. <i>Catalizzatori metal-free a base di grafite nanoporosa</i>	23
4.2. <i>Processo elettrochimico</i>	24
4.2.1. <i>Elettro-catalizzatori a base di metalli nobili</i>	24
4.2.2. <i>Elettro-catalizzatori a base di metalli non nobili</i>	26
4.3. <i>Processo biocatalitico</i>	28
4.4. <i>Processo one-pot</i>	29
4.5. <i>Processo non catalizzato</i>	30
4.6. <i>Meccanismo di ossidazione catalitica di HMF</i>	32
5. Processo industriale di produzione elettrochimica di FDCA	35
5.1. <i>Studi preliminari</i>	36
5.2. <i>Processo continuo</i>	38
6. Analisi tecno-economica del processo sul modello TNO	41
6.1. <i>Sezione di reazione</i>	41

6.1.1.	Bilanci di massa	41
6.1.2.	Simulazioni su Aspen Plus®	45
6.1.3.	Dimensionamento del reattore	48
6.2.	<i>Sezione di separazione</i>	50
6.2.1.	Cristallizzazione	52
6.2.2.	Filtrazione.....	54
6.3.	<i>Consumi specifici</i>	55
6.4.	<i>Valutazione economica</i>	56
6.4.1.	Costi operativi	56
6.4.2.	Costi fissi sezione di reazione	57
6.4.3.	Costi fissi sezione di separazione.....	59
6.4.4.	Costi fissi impianto.....	59
6.4.5.	Costo del venduto (MSP)	61
7.	Sintesi e caratterizzazione degli elettro-catalizzatori	65
7.1.	<i>Prodotti chimici utilizzati</i>	66
7.2.	<i>Sintesi degli elettro-catalizzatori</i>	66
7.3.	<i>Caratterizzazione degli elettro-catalizzatori</i>	66
7.4.	<i>Caratterizzazione elettrochimica</i>	67
7.4.1.	Preparazione dell'ink.....	67
7.4.2.	Cella elettrochimica a tre elettrodi	68
7.4.3.	Voltammetria ciclica	69
8.	Analisi dei risultati	71
8.1.	<i>Performances elettrochimiche dei catalizzatori</i>	71
8.2.	<i>Parametri cinetici</i>	75
9.	Conclusioni e sviluppi futuri	81
	LISTA DEI SIMBOLI	83
	BIBLIOGRAFIA	87
	RINGRAZIAMENTI	95

1. Introduzione

1.1. Sviluppo sostenibile

Negli ultimi decenni il mondo tecnico-scientifico ha ampiamente indagato alla ricerca di tecnologie innovative e più sostenibili basate su risorse alternative a quella fossile. I notevoli sforzi in questo campo sono stati stimolati da fattori politici, sociali, economici e ambientali.

L'incremento demografico e la rapida evoluzione industriale-tecnologica, con il conseguente aumento della domanda energetica, hanno portato ad attingere sempre più dalle fonti fossili non rinnovabili e, nonostante gli sforzi volti a scovare e rendere accessibili nuove riserve, esse sono destinate ad esaurirsi in un tempo limitato (**Figura 1.1**). Inoltre, la disomogeneità nella distribuzione dei giacimenti è stata causa di conflitti nel secolo scorso e ha costretto i singoli Paesi a cercare nell'adozione di nuove fonti una maggiore sicurezza energetica nazionale (De Bhowmick *et al.*, 2017). A tal proposito, dal report *Statistical Review of World Energy* redatto dalla BP nel 2020 risulta che al termine del 2019 l'OPEC deteneva il 70% delle riserve globali di petrolio, mentre tra i singoli Paesi il primo in termini di riserve si è rivelato essere il Venezuela (17,5%) seguito da Arabia Saudita (17,2%) e Canada (9,8%).

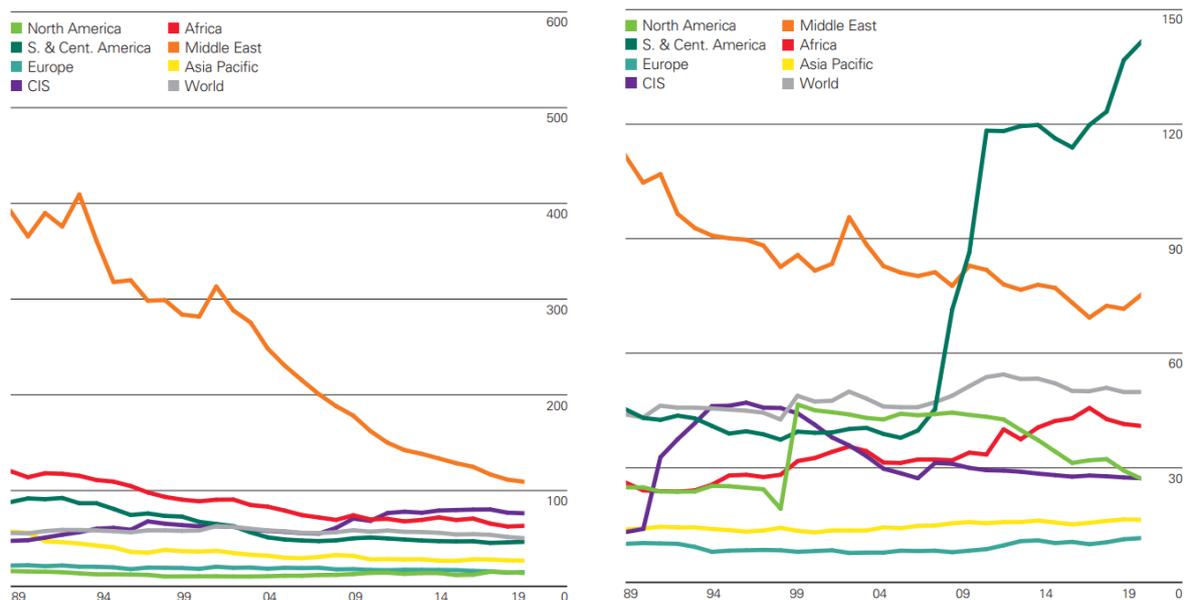


Figura 1.1. A sinistra, il rapporto Reserves/Production (R/P) tra il 1989 e il 2019: l'America del centro-nord ha il più alto rapporto R/P (144 anni), mentre l'Europa il più basso (12 anni). A destra, il rapporto R/P relativo al gas naturale tra il 1989 e il 2019: il Medio Oriente (108,7 anni) e la CSI (75,8 anni) sono le regioni con il rapporto più alto. Sia per il petrolio che per il gas naturale la media globale mostra che alla fine del 2019 le riserve rappresentavano circa 50 anni di produzione a parità di standard produttivi attuali (BP, *Statistical Review of World Energy* 2020 con modifiche).

Inoltre, a partire dagli anni '90, il tema del riscaldamento globale dovuto alle emissioni di gas serra ha avviato un dibattito sempre più acceso coinvolgendo leader politici a livello mondiale, i quali hanno cercato di porre rimedio con politiche condivise di limitazione delle emissioni (**Figura 1.2**). Tali politiche sono culminate nell'accordo di Parigi (dicembre 2015), che ha

coinvolto 190 parti e ha rappresentato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sui cambiamenti climatici, con l'obiettivo di concretizzare il passaggio da un'economia basata sui combustibili fossili a un'economia non solo alternativa ma anche più sostenibile, a emissioni zero. Uno degli obiettivi principali dell'accordo di Parigi è contenere il riscaldamento globale, con l'impegno non solo di mantenere l'incremento medio delle temperature al di sotto di +2°C ma di limitarlo a +1,5 °C rispetto alle temperature del periodo preindustriale (De Bhowmick *et al.*, 2017; European Commission Website; European Environment Agency Report, 2020).

In sintesi, lo sviluppo sostenibile si basa su tre pilastri: *people, planet e profit*; cerca, cioè, di coniugare la crescita economica con fattori sociali ed ambientali. La *Green Chemistry* può essere vista come lo strumento per realizzare uno sviluppo sostenibile a lungo termine, perché previene l'inquinamento e si contrappone all'approccio *end-of-pipe*; essa è basata sulla minimizzazione dei rifiuti, l'utilizzo di sostanze non pericolose e tossiche, l'impiego di biomassa in contrasto con le fonti fossili (Sheldon, 2014).

Il dibattito intorno allo sviluppo sostenibile non si limita solo all'analisi dei combustibili usati per scopi energetici, ma coinvolge anche l'industria petrolchimica che utilizza fonti fossili come materia prima da convertire in prodotti e beni di consumo. Secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), il 13% della domanda globale di greggio nel 2016 è stata legata all'industria petrolchimica e alla produzione di solventi e prodotti chimici organici e si stima che tali produzioni continueranno ad avere un ruolo chiave nella crescita della domanda di fonti fossili almeno fino al 2023 (Portillo Perez *et al.*, 2019).

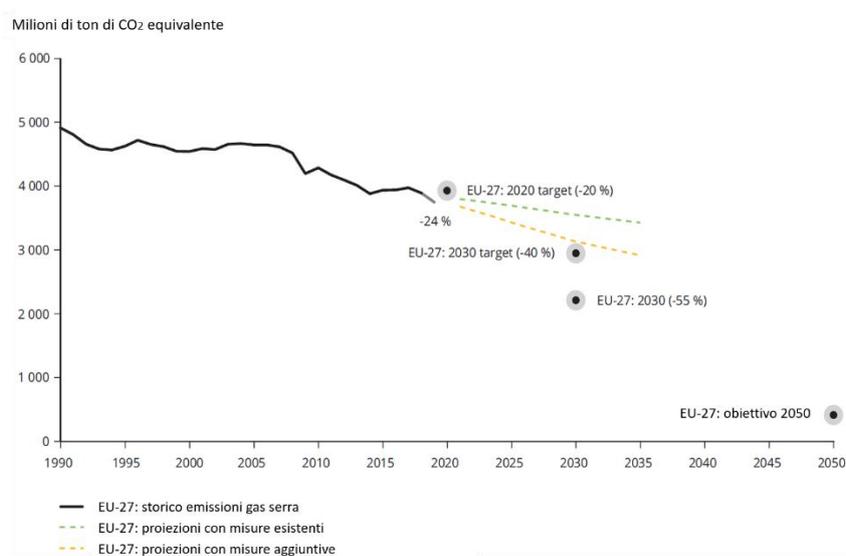


Figura 1.2. Trend e proiezioni delle emissioni di gas serra in EU-27 dal 1990 al 2050. I dati includono le emissioni da aviazione internazionale ed escludono quelle del settore LULUCF (European Environment Agency Report, 2020 con modifiche).

1.2. Elettificazione dell'industria chimica

Nonostante spesso il concetto di energia rinnovabile sia collegato al contesto domestico, alla distribuzione elettrica e ai trasporti, in realtà una parte molto consistente delle emissioni di gas serra è dovuta all'industria chimica per il suo enorme consumo di energia; ad esempio, il settore di *refining* e chimica di base è stato responsabile del 26% della domanda di energia nel 2012 e

del 32% di emissioni di carbonio nel 2010. Per questo motivo, decarbonizzare l'industria chimica potrebbe avere un impatto significativo sulle emissioni di CO₂. Uno degli approcci più promettenti per ridurre le emissioni, pur mantenendo la qualità della vita, è sostituire l'energia risultante dalla combustione dei combustibili fossili con l'energia *green* fornita dagli elettroni (Van Kranenburg *et al.*, 2016; Schiffer *et al.*, 2017; Orella *et al.*, 2019; Barton, 2020).

Storicamente le innovazioni nell'industria energetica sono state dominate dal settore termochimico per ragioni economiche, dato che l'energia elettrica ha un'elevata qualità e, dunque, un maggior costo rispetto a quella termica. Attualmente, invece, l'utilizzo di energie rinnovabili a basso costo come fonti di elettricità ha spostato l'attenzione sul campo elettrochimico, il cui accoppiamento con l'industria chimica può amplificare l'impatto sulla riduzione delle emissioni (Orella *et al.*, 2019). L'utilizzo della cella elettrochimica, ad esempio, permette di immagazzinare l'energia elettrica intermittente delle fonti rinnovabili (come il solare e l'eolico) e utilizzarla per la produzione di combustibili o altri prodotti chimici. Inoltre, i processi elettrochimici non richiedono condizioni operative estreme ma lavorano in condizioni ambiente, utilizzando la differenza di potenziale come unica forza spingente e facilitando la separazione dei prodotti grazie alla divisione dei compartimenti anodico e catodico mediante membrana. In sintesi, dunque, l'elettrificazione dell'industria chimica potrebbe essere vantaggiosa non solo dal punto di vista dell'ecocompatibilità, ma anche per la semplificazione dei processi di separazione, per le condizioni operative miti e per la maggiore flessibilità grazie alla modularità dei processi elettrochimici (Van Kranenburg *et al.*, 2016; Schiffer *et al.*, 2017).

L'azienda olandese TNO ha distinto diversi tipi di elettrificazione (**Figura 1.3**):

- *Power-2-Heat*: generazione più efficiente di energia termica e vapore mediante elettricità per uso nei processi chimici;
- *Power-2-Hydrogen*: uso dell'elettricità per produrre H₂ attraverso l'idrolisi dell'acqua;
- *Power-2-Specialties*: sintesi elettrochimica diretta di prodotti ad alto valore e intermedi chimici usando *feedstocks* derivanti da biomassa;
- *Power-2-Commodities*: sintesi elettrochimica diretta di *chemicals*, usando *feedstocks* convenzionali e sostenibili, come la CO₂.

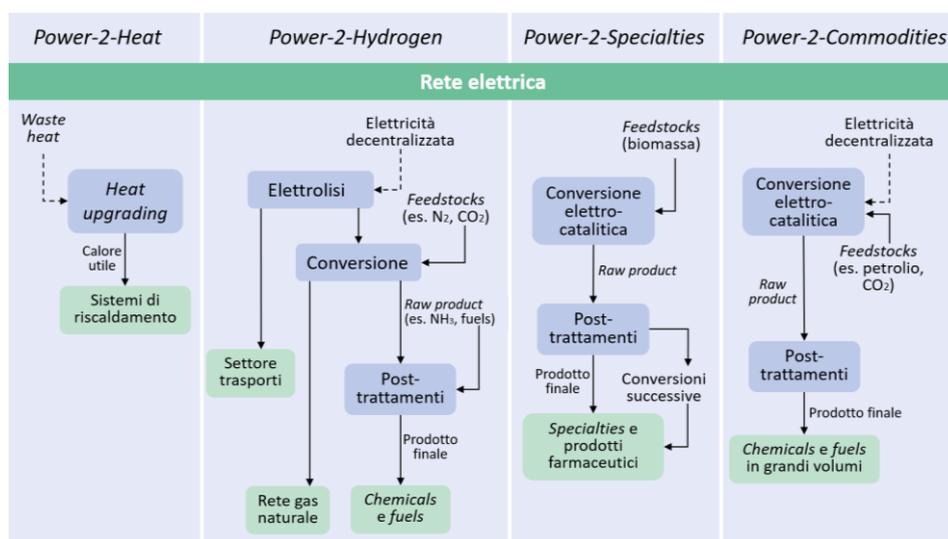


Figura 1.3. Schema delle diverse rotte nell'elettrificazione dell'industria chimica proposto dall'azienda olandese TNO (Van Kranenburg *et al.*, 2016 con modifiche).

Per poter sfruttare al massimo il potenziale dell'elettrofizzazione occorre però superare alcune barriere, come la fattibilità economica, il livello di maturazione delle tecnologie proposte, le tempistiche necessarie a renderle praticabili su scala industriale e, infine, la loro competitività sul mercato con le tecnologie esistenti (Van Kranenburg *et al.*, 2016).

Il processo elettrochimico più noto è sicuramente l'elettrolisi dell'acqua, caratterizzata dalla produzione di idrogeno al catodo (HER) e di ossigeno all'anodo (OER). Negli anni l'elettrolisi dell'acqua ha assunto un ruolo sempre più preponderante nella ricerca scientifica per la produzione *green* di idrogeno, che gioca un ruolo fondamentale nel futuro scenario energetico; allo stesso tempo, però, la reazione di evoluzione dell'ossigeno all'anodo è soggetta ad elevati sovrapotenziali e a basse cinetiche di reazione. L'applicazione dei principi di catalisi all'elettrochimica consente di incrementare le *performances* del processo; rispetto alla catalisi tradizionale, l'elettrocatalisi permette di lavorare in condizioni operative più miti e di controllare velocità di reazione e selettività mediante la sapiente modulazione di corrente e potenziale; inoltre, si evita l'impiego di agenti ossidanti pericolosi grazie all'utilizzo di acqua come donatore di ossigeno (You *et al.*, 2016b; Giannakoudakis *et al.*, 2021).

I processi elettro-catalitici possono diventare ancora più *green* se la reazione di evoluzione dell'idrogeno è accoppiata con una reazione di ossidazione che ha luogo a potenziali meno positivi rispetto alla OER. I composti target che soddisfano tale richiesta sono, ad esempio, composti organici derivanti dalla biomassa (**Figura 1.4**), i quali possono essere convertiti all'anodo ottenendo prodotti con potenzialità maggiori rispetto all'ossigeno; in questo modo il concetto di bioraffineria può essere applicato all'elettrochimica, consentendo la produzione di *chemicals* ad alto valore aggiunto in parallelo alla generazione di idrogeno (Giannakoudakis *et al.*, 2021).

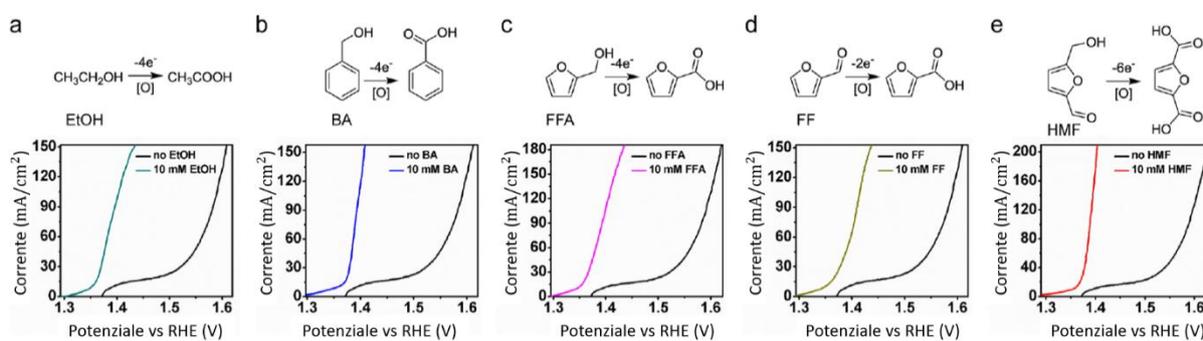


Figura 1.4. In alto, l'ossidazione di composti organici in prodotti ad alto valore aggiunto; in basso, le curve LSV di soluzioni elettrolitiche 1M KOH con e senza 10 mM di reagente organico ricavate a velocità di scansione di 2 mV/s su un elettrodo in Ni₃S₂/NF. (a) EtOH = etanolo convertito in acido acetico, (b) BA = alcol benzilico convertito in acido benzoico, (c) FFA = furfuril alcol convertito in acido 2-furoico, (d) FF = furfurale convertito in acido 2-furoico, (e) HMF = 5-idrossimetilfurfurale convertito in acido 2,5-furandicarbossilico (You *et al.*, 2016b con modifiche).

1.3. Biomassa Lignocellulosica

In un'ottica di sostenibilità, la biomassa lignocellulosica potrebbe rappresentare una valida proposta alternativa e rinnovabile alle fonti fossili perché abbondante, economica e distribuita in modo pressoché uniforme sul pianeta (Hu *et al.*, 2012).

L'utilizzo di biomassa come materia prima risponde ai requisiti di biodegradabilità e biocompatibilità propri di uno sviluppo sostenibile; inoltre, essa non comporta variazioni nel bilancio globale di CO₂, dato che è generata proprio a partire da CO₂, fissata nelle piante durante il processo di fotosintesi clorofilliana. Infine, le molecole prodotte a partire da biomassa sono in parte funzionalizzate, ciò riduce gli step necessari al raggiungimento del prodotto finito rispetto ai tradizionali processi petrolchimici e limita la formazione di sottoprodotti (Gallezot, 2007; Jiang *et al.*, 2016; De Bhowmick *et al.*, 2017).

Ogni anno si stima che siano prodotte circa 120 miliardi di tonnellate di biomassa lignocellulosica (circa 10 miliardi di tonnellate su base secca), in larga parte derivanti da foreste e residui agricoli, contenenti circa $2,2 \times 10^{21}$ J di energia. Tradizionalmente, essa è stata valorizzata come *feedstock* per la produzione di combustibili di seconda generazione; tuttavia, negli ultimi anni, la ricerca scientifica ha dimostrato come sia possibile convertire la biomassa in *building-blocks*, spostando il concetto di bioraffineria dalla produzione di combustibili verso la produzione di prodotti chimici ad alto valore aggiunto (Dedes *et al.*, 2020; Hou *et al.*, 2021).

La biomassa lignocellulosica è costituita per il 30-50% da cellulosa, per il 20-40% da emicellulosa e per la restante parte da lignina, in base alle sue origini (conifere, latifoglie, erbe, canna da zucchero, paglia...). Il pretrattamento e il frazionamento della biomassa sono i primi step di *biorefining* e mirano a separare le diverse componenti per la loro successiva valorizzazione: la cellulosa è fonte di glucosio, l'emicellulosa è costituita soprattutto da zuccheri C₅ come lo xilosio, la lignina è un polimero amorfo fonte di molecole aromatiche (Figura 1.5) (Mika *et al.*, 2018; Giannakoudakis *et al.*, 2021).

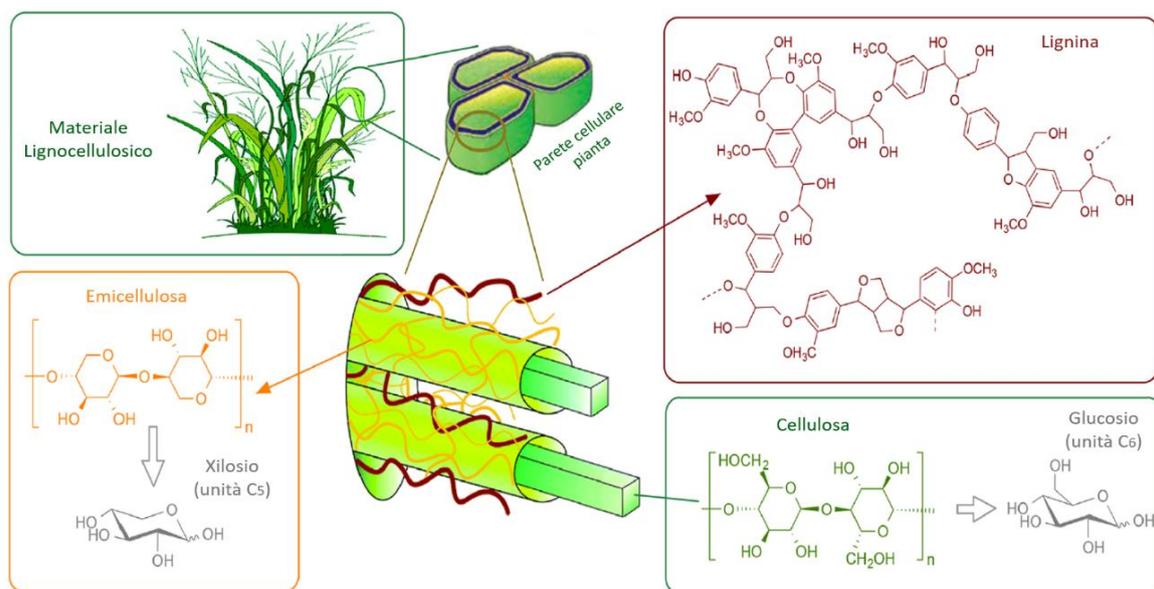


Figura 1.5. Rappresentazione schematica della composizione della biomassa lignocellulosica (Mika *et al.*, 2018 con modifiche).

In seguito alla decostruzione del materiale lignocellulosico, le sue componenti possono essere convertite in molecole piattaforma, a loro volta trasformate in *fuels* o *chemicals* di interesse attraverso diversi *pathways* di reazione (Figura 1.6) (Xu *et al.*, 2020).

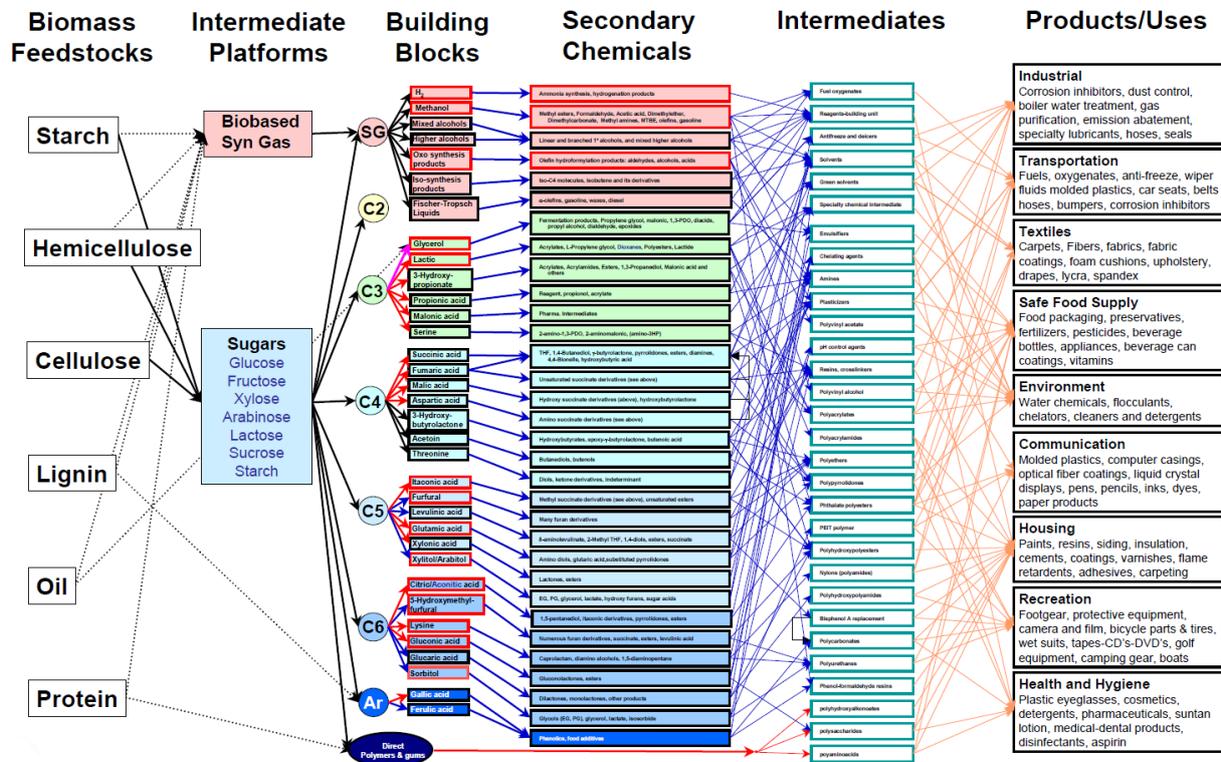


Figura 1.6. Flow-chart dei 30 principali building blocks prodotti a partire da biomassa lignocellulosica e le successive trasformazioni fino ad ottenere prodotti e beni di consumo (Werpy *et al.*, 2004).

Esistono molteplici combinazioni possibili di materie prime, pretrattamenti, zuccheri semplici ottenuti, tecnologie di conversione e separazione; ciò rende i processi di produzione molto complessi e i prodotti risultanti non sempre sono competitivi sul mercato con quelli derivanti da processi tradizionali, per i costi elevati oppure per le produzioni ancora su piccola scala. Tuttavia, i *biochemicals* hanno grandi potenzialità in materia di sostenibilità, con riduzioni delle emissioni più o meno evidenti, e possono sostituire gli stessi prodotti ottenuti per via petrolchimica o essere valide alternative a prodotti in commercio (EC Final report, 2015).

Attualmente, una delle rotte più interessanti e promettenti è la conversione di zuccheri derivanti da biomassa in aldeidi con gruppi furanici, come il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), ottenuto per disidratazione di zuccheri esosi. Si tratta di una molecola multifunzionale, caratterizzata da tre diversi gruppi (aldeidico, alcolico e furanico) e, per questo, molto versatile nella produzione di composti ad alto valore aggiunto mediante diversi *pathways* di reazione (Figura 1.7).

In particolare, l'HMF può essere selettivamente ossidato in acido 2,5-furandicarbossilico, considerato tra le molecole a più alto potenziale negli ultimi anni, in quanto valido sostituto dell'acido tereftalico nella produzione di poliesteri (Jiang *et al.*, 2016; Gao *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018).

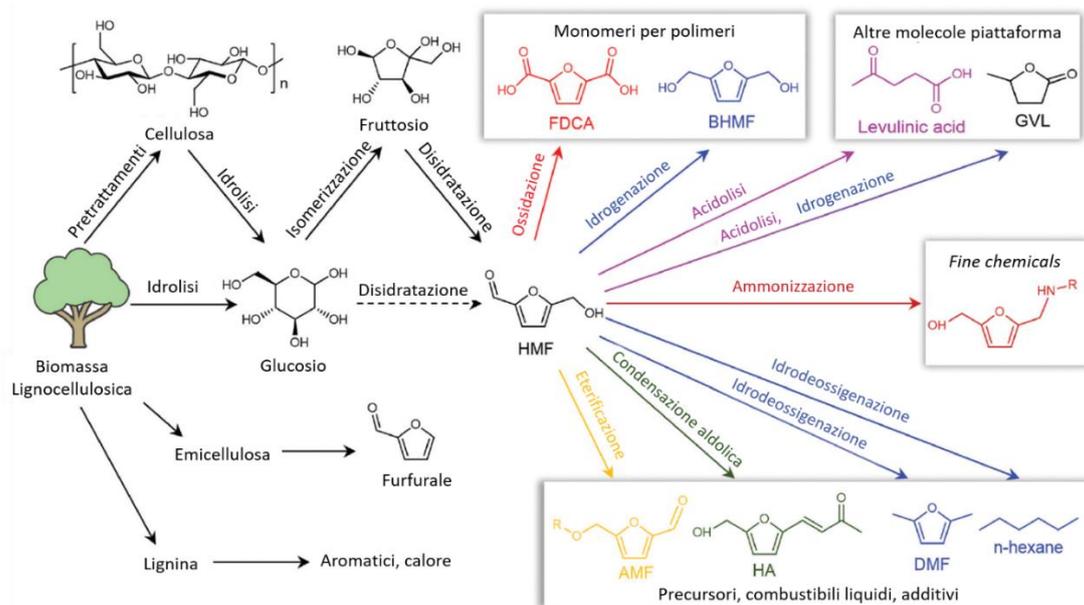


Figura 1.7. Rotte processistiche di trasformazione di biomassa in prodotti ad alto valore aggiunto con produzione intermedia di HMF (Hou *et al.*, 2021 con modifiche).

1.4. Obiettivo del Progetto di Tesi

Nel presente progetto di Tesi, dopo aver ripercorso lo stato dell'arte relativo alla produzione di FDCA, ne è stato approfondito il *pathway* di ossidazione elettrochimica a partire da HMF, dimostrando tutte le potenzialità di questa rotta processistica.

Il lavoro si divide in due parti: in una prima fase è stato effettuato lo *scale-up* del processo sul modello proposto dall'azienda olandese TNO e ne sono stati analizzati i costi; la seconda parte, invece, è stata condotta nei laboratori del Dipartimento di Scienze Applicate e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino e consiste nella sperimentazione di elettro-catalizzatori a base di ossidi di nichel e cobalto.

2. 5-Idrossimetilfurfurale (HMF)

Prima di focalizzarsi sulla produzione di FDCA, è stato ritenuto opportuno fare una breve introduzione sulla molecola di HMF, reagente principale nella reazione di sintesi di FDCA, in quanto la sua produzione e la successiva manipolazione sono operazioni molto delicate.

2.1. Presentazione della molecola e applicazioni

Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) è una molecola furanica eterociclica sostituita in posizione 2,5 con una funzionalità idrossilica ed una aldeidica. Grazie alla sua struttura chimica, è una molecola piattaforma ad elevato potenziale, che può essere utilizzata per la produzione di polimeri, prodotti farmaceutici, agroprodotti, fragranze, eterocicli, prodotti naturali, combustibili, offrendo una vasta gamma di alternative ai prodotti chimici attualmente in commercio. In particolare, l'HMF può essere ossidato ad acido bicarbossilico in corrispondenza dei suoi sostituenti oppure essere ridotto ad un diolo, fornendo in entrambi i casi un monomero per successive polimerizzazioni; inoltre, si tratta di un composto aromatico insaturo che, mediante idrogenazione, può essere convertito in un combustibile e, infine, la struttura eterociclica furanica può essere trasformata in una serie di molecole biologicamente attive per applicazioni farmaceutiche (Wang *et al.*, 2014; Mika *et al.*, 2018; Portillo Perez *et al.*, 2019).

La prima pubblicazione legata all'HMF è datata 1895; da allora l'interesse del mondo scientifico nei confronti di questa molecola è cresciuto in modo significativo, soprattutto negli ultimi due decenni, come è evidente dal numero crescente di pubblicazioni riguardanti la sua produzione ed utilizzo (**Figura 2.1**) (Mika *et al.*, 2018; Hou *et al.*, 2021).

Si stima una crescita mondiale del mercato di HMF fino a 55 milioni nel 2024 rispetto al mercato di 50 milioni registrato nel 2019 (Xu *et al.*, 2020).

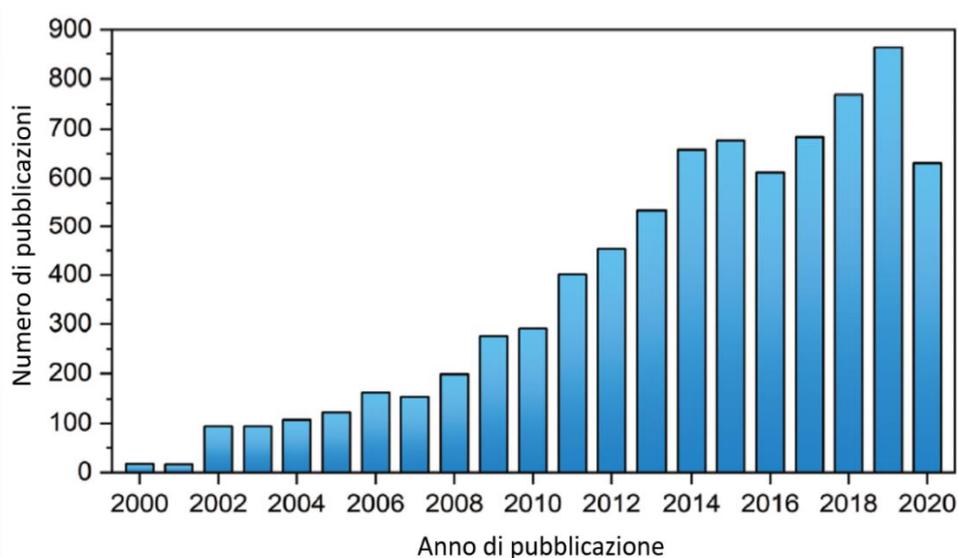


Figura 2.1. Numero di pubblicazioni legate all'HMF dal 2000 al 2020 su Web of Science utilizzando le parole chiave: *5-hydroxymethylfurfural*, *5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde*, *5-hydroxymethylfurfural*, 5-HMF o HMF (Hou *et al.*, 2021 con modifiche).

2.2. Produzione di HMF

In letteratura, sulla base dei dati sperimentali sono stati proposti diversi *pathways* per la produzione di HMF da biomassa. In particolare, è possibile distinguerne tre:

1. formazione diretta di HMF mediante disidratazione di zuccheri esosi in presenza di catalizzatore acido, con la rimozione di tre molecole d'acqua dalla molecola di zucchero;
2. reazioni di Maillard che coinvolgono zuccheri esosi in presenza di aminoacidi e ammine;
3. condensazione aldolica di molecole più piccole, come le C₃.

La rotta più indagata è sicuramente quella della disidratazione acido-catalizzata, che a sua volta può differenziarsi in base al tipo di intermedi di reazione (ciclici o aciclici). Il *pathway* aciclico assume come *rate-limiting step* la formazione di una molecola lineare di 1,2-enediolo, seguita da due β -disidratazioni successive e dalla chiusura dell'anello con eliminazione di una molecola di acqua (**Figura 2.2**). Il *pathway* ciclico, invece, ha inizio dalla molecola ciclica di chetofuranoso: il primo step consiste nella disidratazione dell'emiacetale in posizione C₂, formando un catione terziario; successivamente hanno luogo due β -disidratazioni consecutive nell'anello per formare HMF (**Figura 2.3**) (Van Putten *et al.*, 2013; Mika *et al.*, 2018).

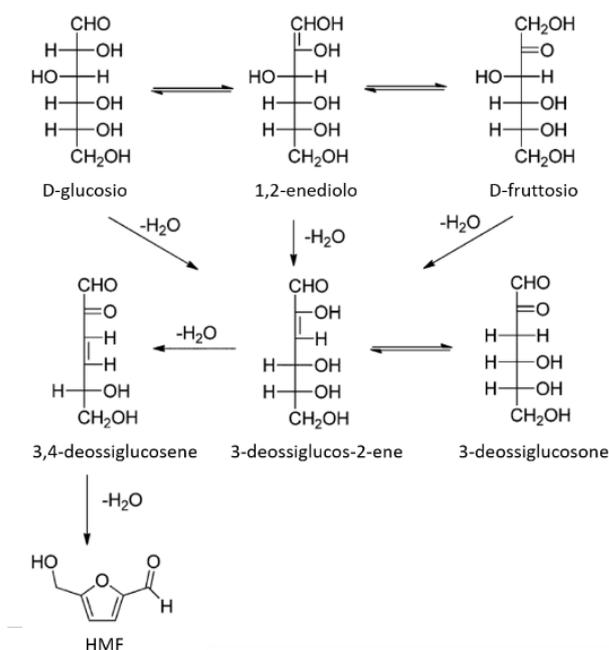


Figura 2.2. *Pathway* aciclico di produzione di HMF da D-Glucosio o D-Fruttosio (Van Putten *et al.*, 2013 con modifiche).

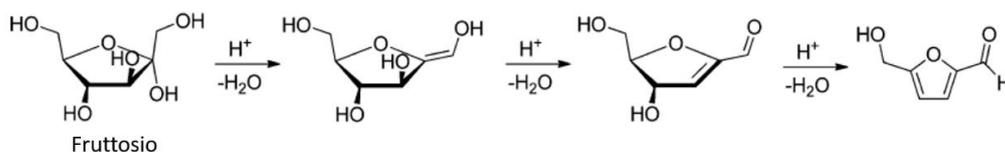


Figura 2.3. *Pathway* ciclico di produzione di HMF da fruttosio (Van Putten *et al.*, 2013 con modifiche).

Un aspetto fondamentale da prendere in considerazione nel meccanismo di formazione di HMF è la diversa reattività del fruttosio rispetto al glucosio. In generale, il glucosio è molto meno reattivo e selettivo verso l'HMF perché ha una struttura ad anello più stabile, dunque l'energia di attivazione per la reazione di disidratazione è più elevata e ciò ostacola la capacità di formare l'intermedio sia nel meccanismo ciclico che in quello aciclico; tuttavia, studi recenti dimostrano che in ambiente particolarmente acido (pH 2) è possibile produrre il 15% di HMF da glucosio in un sistema bifasico acqua-solvente organico senza rilevare presenza di fruttosio (Yu *et al.*, 2017).

Un ampio spettro di catalizzatori omogenei ed eterogenei è stato oggetto di indagine per la reazione acido-catalizzata, come gli acidi di Brønsted (HCl, H₂SO₄) che favoriscono l'idrolisi e la disidratazione e quelli di Lewis (AlCl₃, CrCl₃) che promuovono l'isomerizzazione (Yu *et al.*, 2017).

Un altro aspetto indagato è legato ai solventi, che nel processo di produzione di HMF hanno molteplici funzionalità, come la dissoluzione dei reagenti e l'estrazione dei prodotti. Fino agli anni '80 gli studi sono stati incentrati sulla reazione in fase acquosa omogenea; negli ultimi decenni, invece, sono stati presi in considerazione solventi organici (DMSO, DMF, DMA, alcoli), liquidi ionici o la combinazione dei due come alternativa all'acqua oppure sistemi bifasici acqua-solvente organico, in modo da prevenire reazioni successive indesiderate e facilitare l'estrazione del prodotto (Yu *et al.*, 2017).

Le sfide persistenti che ostacolano la produzione di HMF sono proprio le reazioni indesiderate, come la polimerizzazione di HMF o la sua reidratazione ad acido levulinico e formico, che ne limitano la selettività. Inoltre, la difficoltà nel trattamento di biomassa si traduce in rese di HMF minori del 50% nei processi *one step* (Yu *et al.*, 2017).

In **Figura 2.4** è sintetizzato il processo catalitico di produzione di HMF a partire da biomassa, con particolare attenzione alle funzionalità di catalizzatori e solventi e alle eventuali reazioni indesiderate.

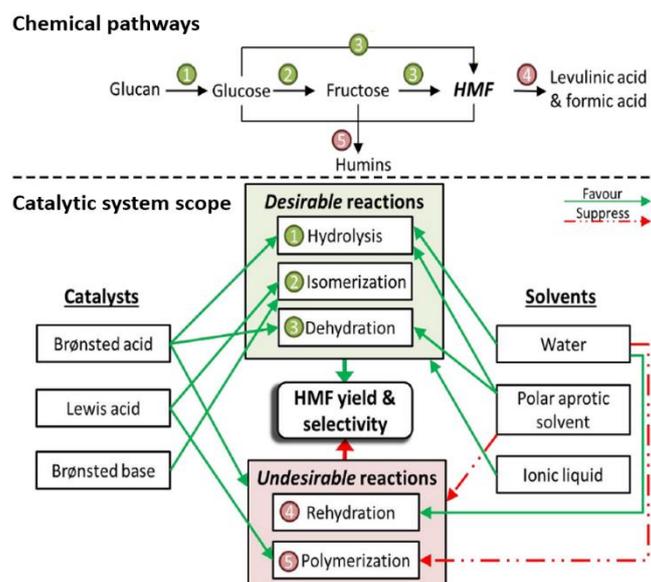


Figura 2.4. Schematizzazione del pathway di reazione per la produzione di HMF da biomassa, con particolare attenzione al tipo di catalizzatori acidi indagati, alle categorie di solventi e alle possibili reazioni indesiderate (Yu *et al.*, 2017 con modifiche).

2.3. Degradazione di HMF in ambiente alcalino

L'ossidazione (termochimica o elettrochimica) di HMF in FDCA, oggetto di questa tesi, è condotta solitamente in ambiente basico, in quanto le rese aumentano grazie alla presenza di ioni idrossido che sono consumati durante la reazione. Il pH elevato, tuttavia, porta alla degradazione di HMF mediante apertura dell'anello furanico e conversione in composti uminici; tale degradazione ha luogo in tempi brevi e risulta evidente dalla colorazione della soluzione che, inizialmente giallognola, acquisisce un colore marrone sempre più intenso (Figura 2.5) (Vuyyuru *et al.*, 2012; Latsuzbaia *et al.*, 2018).



Figura 2.5. A sinistra, una soluzione acquosa 0,1M KOH + 50 mM HMF appena preparata; a destra, la stessa soluzione dopo 24h a temperatura ambiente.

Nel 2012 Vuyyuru *et al.* hanno studiato la stabilità di una soluzione 5 mM HMF a pH 13 in atmosfera inerte (N_2) e in assenza di catalizzatore. In **Figura 2.6** sono mostrati i risultati dell'analisi, che evidenziano una degradazione del 18% a 25°C e dell'80% a 50°C dopo 10 ore. Da analisi H NMR non è stata rilevata la presenza di anelli furanici e nemmeno segnali relativi ai gruppi CH_2OH e CHO ; tali risultati sono stati interpretati come una polimerizzazione di HMF con apertura dell'anello.

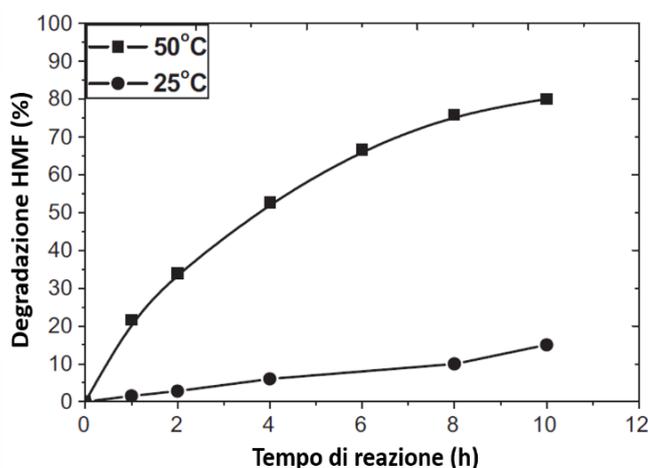


Figura 2.6. Degradazione di HMF 5 mM in assenza di catalizzatore a pH 13 in atmosfera inerte (N_2) a 25°C e 50°C e pressione atmosferica (Vuyyuru *et al.*, 2012 con modifiche).

Successivamente, nel 2018 Latsuzbaia *et al.* hanno testato la stabilità di HMF a pH 7, 12 e 12,4 a concentrazioni di HMF significative per un eventuale *scale-up* del processo (90 g/L) e nessun segno di degradazione è stato osservato dopo 6 ore (**Figura 2.7**). Tuttavia, a pH 14 è stata raggiunta una degradazione pari al 70% di una soluzione 6 mM di HMF in 24 ore, mentre nelle stesse condizioni la soluzione 6 mM FDCA non mostra variazioni (**Figura 2.8**).

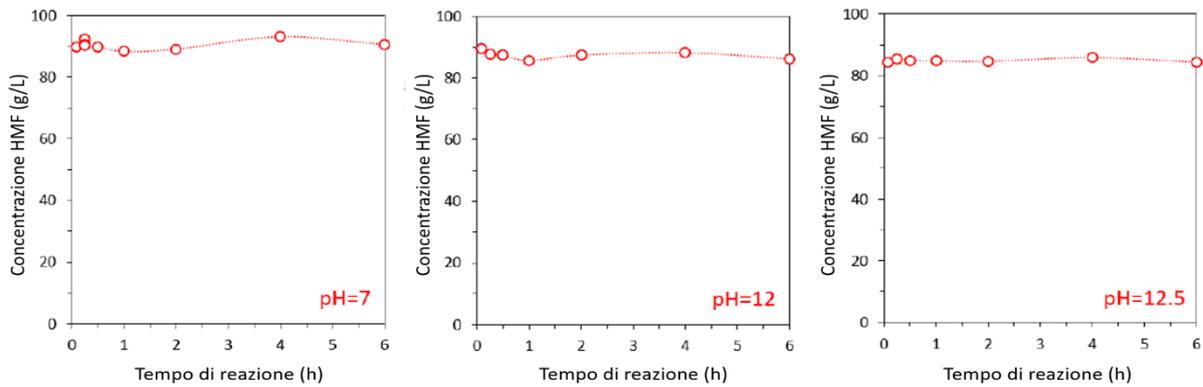


Figura 2.7. Stabilità di una soluzione acquosa 0,1M Na_2SO_4 e 0,02M Na_2HPO_4 in presenza di 90 g/L HMF a diversi valori di pH (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche).

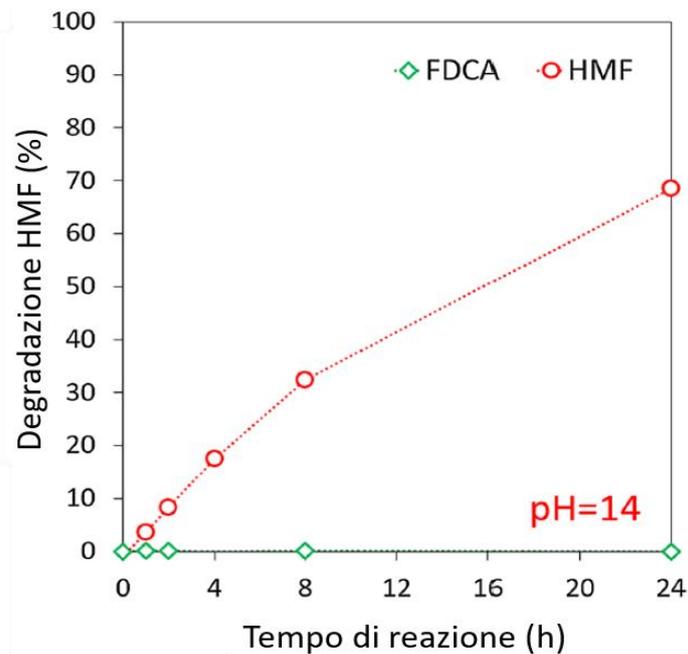


Figura 2.8. Degradazione di una soluzione 6 mM HMF (curva rossa) e 6 mM FDCA (curva verde) a pH 14 in assenza di catalizzatore (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche).

3. Acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

3.1. Presentazione della molecola

L'acido 2,5-furandicarbossilico è una molecola composta da due gruppi carbossilici legati in posizione *para* ad un anello furanico centrale (**Figura 3.1**).

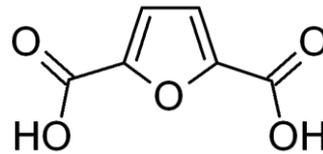


Figura 3.1. Molecola di FDCA.

La molecola è stata inserita tra le 12 ad alto potenziale dal Dipartimento di Energia statunitense nel report “*Top Value Added Chemicals From Biomass*” (Werpy *et al.*, 2004).

Per produrre FDCA da biomassa lignocellulosica sono stati sviluppati diversi processi, che possono essere genericamente ricondotti a:

1. conversione chimica o biologica di HMF;
2. trasformazione catalitica di composti furanici;
3. ossidazione di composti furanici con sostituenti in posizione 2,5;
4. disidratazione di composti derivati da esosi.

Tra questi, il più interessante sembrerebbe essere il processo che ha come intermedio HMF. In tale processo si parte da biomassa lignocellulosica, la cui idrolisi porta alla formazione di glucosio; per isomerizzazione del glucosio si ottiene fruttosio, che è il vero reagente nella reazione di disidratazione con formazione di HMF. L'intermedio può essere successivamente ossidato in FDCA attraverso diverse rotte processistiche (Sajid *et al.*, 2018).

In generale, la reazione di ossidazione può seguire due *pathways*, a seconda che sia ossidato prima il gruppo aldeidico con sviluppo intermedio di acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa, frecce blu in **Figura 3.2**) o il gruppo alcolico con formazione di 2,5-diformilfurano (DFF, frecce rosse in **Figura 3.2**); i due *pathways* si ricongiungono nello step di trasformazione in acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), successivamente ossidato per ottenere il prodotto finale (Sajid *et al.*, 2018).

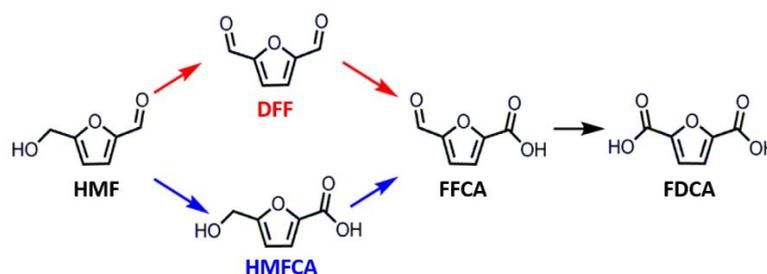


Figura 3.2. Pathways di reazione l'ossidazione di HMF a FDCA (Jiang *et al.*, 2016 con modifiche).

3.2. Applicazioni

L'FDCA può essere utilizzato come *building-block* per la produzione di poliesteri, poliammidi, solventi e plasticizzanti. Si stima che, se l'FDCA dovesse completamente rimpiazzare questi prodotti, raggiungerebbe un volume di mercato di circa 50 milioni di tonnellate, per un valore di 50 miliardi di dollari (EC Final report, 2015). In realtà, si prevede che il mercato dell'FDCA si attesti intorno ai 770 milioni di euro nel 2025, con un CAGR (*Compound Annual Growth Rate*) dell'11% (Xu *et al.*, 2020).

Il suo potenziale più promettente è nell'ambito delle plastiche rinnovabili, in particolare come monomero per la produzione di polietilenfuranoato (PEF), valido sostituto del polietilen tereftalato (PET).

Nonostante le allettanti prospettive, la produzione di FDCA da HMF non è ancora stata commercializzata a causa del prezzo elevato e perché il processo è limitato alla disponibilità dell'HMF, suo intermedio di reazione, che ha molteplici applicazioni oltre a quella in esame (EC Final report, 2015).

Il progetto di trasformare l'FDCA in un prodotto commercializzabile coinvolge attivamente poche aziende, prima fra tutte Avantium, che ha sviluppato YXY® Technology (**Figura 3.3**), un processo catalitico a due step in cui l'FDCA ottenuto è usato come monomero per la produzione di PEF. Nel 2011 l'azienda olandese ha avviato un impianto pilota con una capacità di 40 tonnellate all'anno di FDCA e ha in cantiere il primo impianto dimostrativo (*flagship*) per la produzione di 5000 tonnellate, con data prevista di start up nel 2023 (Avantium Website; Plastix online, 2020).

Altre aziende che si sono impegnate nella proposta di processi catalizzati di produzione di FDCA sono, ad esempio, ADM and Good Scents Co, Alfa Aesar GmbH, Asta tech Inc, AVA-Biochem, Carbone Scientific, Chemsy, Corbion Purac, Novamont S.p.A., Satachem, SynbiaS, Stora Enso, Tokyo Chemical Industries, V&V Pharma Industries. In particolare, nell'ottobre 2019 Novamont S.p.A. ha annunciato un investimento di 10 milioni di euro per la costruzione in Italia di un impianto dimostrativo per la produzione di FDCA mediante ossidazione catalitica di HMF (Xu *et al.*, 2020).

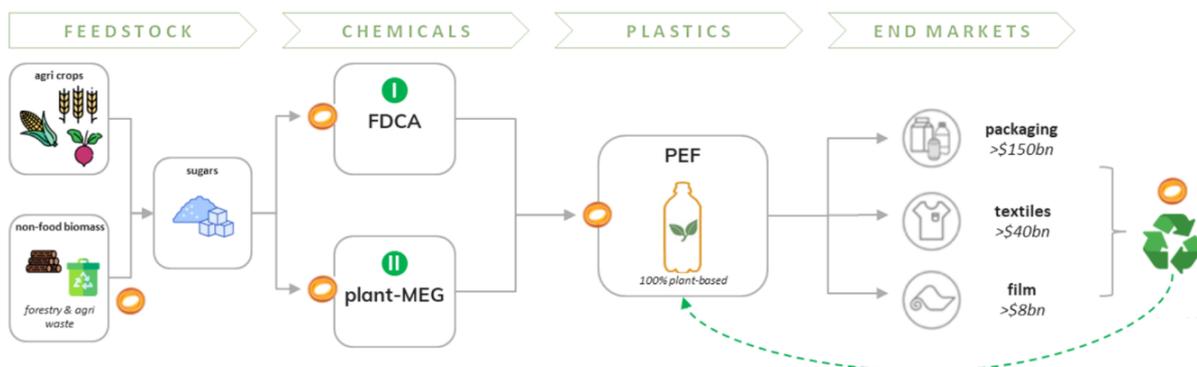


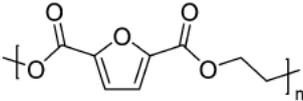
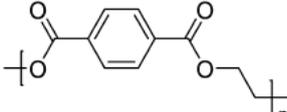
Figura 3.3. YXY® Technology sviluppata da Avantium per la produzione di PEF a partire da biomassa lignocellulosica (Avantium Website con modifiche).

3.3. Produzione di PEF

La produzione di PEF da FDCA ha un riscontro positivo in materia di sostenibilità ambientale con la riduzione, rispetto al PET, del 51-58% nell'utilizzo di energia non rinnovabile e di circa il 60% delle emissioni di gas serra (EC Final report, 2015).

Il PEF, inoltre, ha proprietà migliori rispetto al PET, come la maggiore stabilità termica (temperatura di transizione vetrosa maggiore) e la minore temperatura di processazione (temperatura di fusione più bassa) (**Tabella 3.1**). È un ottimo *gas barrier*, ideale per la fabbricazione di bottiglie perché in grado di contenere O₂ e CO₂ con una capacità rispettivamente 10 e 6-10 volte maggiore rispetto al PET. Ha anche proprietà meccaniche migliori (modulo elastico maggiore del 60% rispetto al PET), che gli conferiscono maggiore durabilità e lo rendono ideale per il *packaging*; a tal proposito, l'ente europeo per la sicurezza del cibo (EFSA) in un report degli scorsi anni ha dichiarato che il PEF potrebbe essere potenzialmente utilizzato anche per il *food packaging* (Burgess *et al.*, 2014; EC Final report 2015; Xu *et al.*, 2020; PEFerence Website).

Tabella 3.1. Confronto tra alcune proprietà di PET e PEF. (a) densità misura in colonna a 23°C; (b) T_g (temperatura di transizione vetrosa) e T_m (temperatura di fusione) misurate mediante calorimetria a scansione differenziale; (c) T_d (temperatura di degradazione) misurata da analisi termogravimetrica a 10°C/min sotto azoto (Burgess *et al.*, 2014).

Polimero	Struttura	ρ	T _g	T _m	T _d
-	-	g/cc	°C	°C	°C
Poli(etilen furanoato)		1,4299	85	211	389
Poli(etilen tereftalato)		1,3346	76	247	413

Il PEF è ottenuto attraverso una reazione di polimerizzazione che coinvolge FDCA e glicole etilenico. L'obiettivo sarebbe quello di produrre una plastica 100% bio, grazie alla bio-produzione non solo di FDCA ma anche del glicole, riducendo al minimo l'utilizzo di fonti fossili. (Avantium Website)

Grande attenzione è stata data anche all'*end-life* del PEF, mediante studi sia sulla possibilità di riciclaggio che sulla biodegradazione, mostrando risultati promettenti (Loos *et al.*, 2020). In particolare, il PEF può essere degradato più velocemente del PET in condizioni di compostaggio industriale (250-400 giorni con aria/ossigeno a 58°C); inoltre, da studi preliminari risulta che tale materiale può degradarsi anche a condizioni ambiente. Per quanto riguarda il riutilizzo, il PEF combinato al PET consente alle bottiglie di poter essere riusate fino a cinque volte in più. Infine, grazie alle sue migliori proprietà, il PEF è fabbricato con una riduzione del peso del 20% rispetto al PET (Avantium Website).

4. Produzione di FDCA: stato dell'arte

Nel 1876 Fittig *et al.* hanno sviluppato il primo processo di produzione di FDCA attraverso la disidratazione di acido mucico in una soluzione acquosa al 48% di HBr, che fungeva da solvente e da catalizzatore; tuttavia, il processo non ha avuto notevoli sviluppi per i costi elevati, i lunghi tempi di reazione (>20h), l'elevata temperatura operativa (120°C), la bassa resa e i problemi di corrosione (Sajid *et al.*, 2018).

In seguito, la sintesi di FDCA è stata indagata con vari reagenti e in condizioni differenti, attraverso processi *one pot* da biomassa o da zuccheri esosi oppure utilizzando HMF come intermedio soggetto a successiva ossidazione (**Figura 4.1**). L'indagine ha dimostrato le potenzialità di quest'ultima rotta, ulteriormente approfondita mediante diversi approcci processistici, dalla via catalitica in fase omogenea o eterogenea a quella biologica catalizzata da microrganismi o enzimi, dal processo elettrochimico al processo non catalizzato (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

Nei paragrafi successivi saranno illustrate nel dettaglio le diverse rotte per la produzione di FDCA e riportati esempi presenti in letteratura.

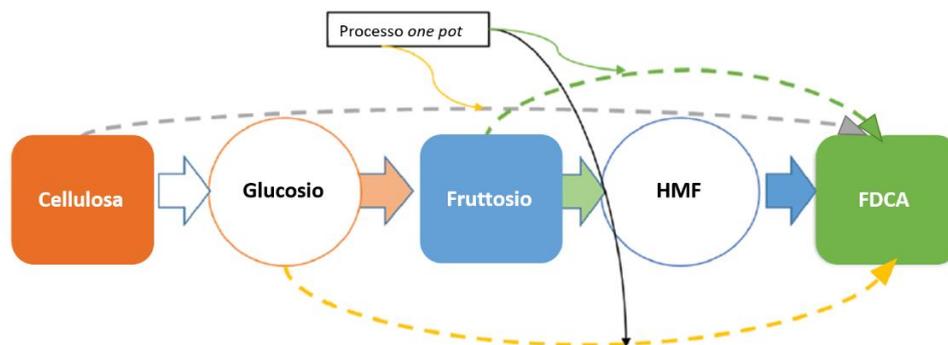


Figura 4.1. Rotte processistiche per la produzione di FDCA da biomassa cellulosica (Sajid *et al.*, 2018 con modifiche).

4.1. Processo termo-catalitico

L'ossidazione catalitica di HMF in FDCA vanta un'enorme varietà di catalizzatori sperimentati e di condizioni operative adottate, dimostrandosi la rotta processistica più indagata.

Mentre la catalisi eterogenea ha portato a risultati molto promettenti, quella omogenea ha messo in luce problemi legati alla separazione e al riciclo dei catalizzatori, oltre che basse rese e formazione di sottoprodotti (Sajid *et al.*, 2018).

In questa sezione saranno descritti alcuni dei catalizzatori eterogenei impiegati per il processo di produzione di FDCA, riassunti in **Tabella 4.1** e **Tabella 4.2**.

L'agente ossidante scelto per la reazione è solitamente ossigeno (o aria), vantaggioso per la sua sostenibilità e il basso costo. Inoltre, è stato osservato che l'aggiunta di una base aumenta le rese di FDCA ma, allo stesso tempo, l'ambiente alcalino porta inevitabilmente alla degradazione di HMF, quindi è necessario utilizzare catalizzatori particolarmente attivi e basse

concentrazioni di reagente. I catalizzatori più utilizzati sono i metalli nobili, che vantano un'elevata attività nei confronti dell'ossigeno e conseguenti reazioni a temperature più basse e in tempi brevi; nonostante ciò, il costo elevato ha messo in dubbio la loro applicabilità su grandi scale e ha indotto gli studiosi a cercare delle alternative più economiche ma allo stesso tempo altrettanto performanti (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

4.1.1. Catalizzatori a base Platino

Utilizzando Pt/C a pressioni ottimizzate di O₂ pari a 1 bar si raggiungono rese dell'81% di FDCA, rese che aumentano se il platino è usato in catalizzatori bimetallici; ad esempio, accoppiandolo a piombo o bismuto la resa raggiunge il 99% grazie alla riduzione dell'effetto di avvelenamento da O₂, con conseguente incremento della stabilità e quindi della durata del catalizzatore. (Sajid *et al.*, 2018)

Inoltre, è stato studiato l'effetto sull'attività del platino di diversi supporti in grado di assicurare rese superiori rispetto al carbonio a parità di pressioni parziali di O₂, come Al₂O₃ e ZrO₂. Per ottenere *performances* confrontabili, i catalizzatori in Pt/TiO₂ necessitano di pressioni di un ordine di grandezza maggiore, mentre quelli in Pt/CeO₂ hanno minore selettività nei confronti dell'FDCA; tuttavia, utilizzando il cerio in combinazione con il bismuto (Pt/Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-δ}) è possibile osservare un notevole incremento nella resa fino al 98% a temperatura ambiente, in quanto la riduzione di ossigeno è accelerata grazie alla maggiore disponibilità di vacanze nella struttura del supporto (**Figura 4.2**). Gli studi descritti suggeriscono che il platino supportato da ossidi non riducibili (Al₂O₃, ZrO₂ e C) ha *performances* migliori rispetto agli ossidi riducibili (TiO₂ e CeO₂) grazie alla minore capacità di trattenere ossigeno (Miao *et al.*, 2015; Sajid *et al.*, 2018).

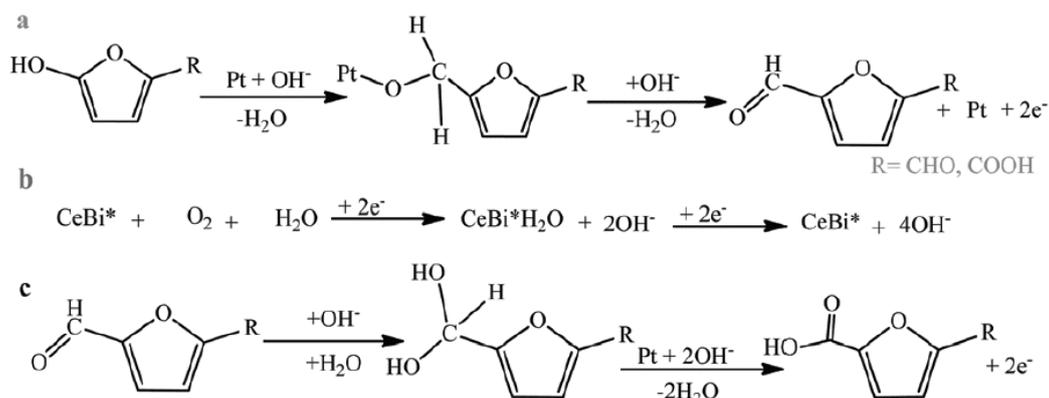


Figura 4.2. Meccanismo proposto di ossidazione di HMF in soluzione alcalina; CeBi* rappresenta la vacanza di ossigeno legata al bismuto (Sajid *et al.*, 2018 con modifiche).

Ulteriori approfondimenti sono stati riportati a proposito dell'ossidazione *base-free* in quanto, nonostante l'ambiente basico consenta di ottenere elevate rese di FDCA, comporta problemi per la separazione del sale inorganico e la neutralizzazione del prodotto. Tra gli studi, il Pt/PVP dà rese elevate (95%) con basse pressioni di O₂, è stabile e riciclabile ma il suo utilizzo è impraticabile per i lunghi tempi di reazione (24 h), le basse portate e la elevate cariche di catalizzatore richieste (Sajid *et al.*, 2018).

4.1.2. Catalizzatori a base Palladio

Nonostante il Pd/C abbia rese minori in FDCA rispetto al Pt/C a parità di condizioni operative, numerosi catalizzatori a base di palladio sono stati oggetto di ricerca. Nanoparticelle di palladio con diametro ottimale di 1,8 nm in ambiente alcalino ($T=90^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=1$ bar) consentono di ottenere rese del 90% di FDCA su supporto di PVP. Tali nanoparticelle sono state associate a diversi supporti ossidi con l'obiettivo di trovare la combinazione più performante, che è risultata essere Pd/ZrO₂/La₂O₃, sia per la resa in FDCA (90%) che per la stabilità, in quanto riduce sensibilmente l'aggregazione delle nanoparticelle di palladio. Altri catalizzatori al palladio sperimentati sono stati quelli magnetizzati, come $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP-Pd}$, C-Fe₃O₄-Pd e Pd/C@Fe₃O₄, con il vantaggio non solo di alte rese e riciclabilità, ma anche di separazione più semplice grazie all'ausilio di magneti esterni, minore utilizzo di basi e pressione di O₂ più bassa (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

4.1.3. Catalizzatori a base Oro

Rispetto ai catalizzatori a base Pt e Pd, quelli a base Au richiedono elevate temperature e pressioni di O₂ e tempi di reazione più lunghi per raggiungere gli stessi livelli di selettività. Nonostante ciò, l'oro può dare risultati soddisfacenti se sapientemente accoppiato al giusto supporto. Nanoparticelle di Au su CeO₂ e TiO₂ hanno dimostrato *performances* superiori rispetto a supporti in Fe₂O₃ e C; inoltre il supporto in CeO₂ dopato con bismuto (Au/Ce_{0.9}Bi_{0.1}O_{2- δ}) mostra un incremento della resa fino al 99% e ha una buona riciclabilità (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

Anche le zeoliti sono state oggetto di studio, dimostrando alte selettività di Au/HY rispetto a zeoliti *channel-type* (ZSM-5 e H-MOR) e a supporti come TiO₂ e CeO₂ nelle medesime condizioni; la *supercage* della zeolite HY favorisce la dispersione uniforme dei *nanoclusters* di oro, limitando fenomeni di aggregazione e perdita di attività, e risulta in una struttura elettronica dell'oro modificata grazie all'interazione dei gruppi idrossilici nel *supercage* (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

Un'altra ricerca interessante riguarda l'oro supportato da idrotalcite (Au/HT) in ambiente *base-free*, che evidenzia *performances* elevate e bassi costi nei processi *downstream*, anche se soffre di problemi di riciclabilità (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

Infine, usando catalizzatori bimetallici in rapporti ottimizzati, come Au-Pd e Au-Cu, i risultati in termini di attività, stabilità e riusabilità sono migliori (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

4.1.4. Catalizzatori a base Rutenio

L'utilizzo di rutenio determina velocità di reazione più basse per la conversione di HMF in FDCA ed elevate temperature operative, dimostrando un'attività minore; nonostante ciò, rappresenta un'alternativa economica, con un costo al grammo pari a circa il 4% rispetto a Pt e Au. Le *performances* di Ru/C dipendono fortemente dalla base utilizzata, mostrando le rese migliori (95%) con CaCO₃ e le peggiori (69%) con NaOH che, a causa della forte basicità, comporta un incremento nella degradazione di HMF. Lo stesso catalizzatore ha buone rese anche in ambiente *base-free* (88%), con facilità di recupero del prodotto e grande stabilità e riusabilità. In assenza di base anche Ru/MnCo₂O₄ risulta avere rese particolarmente elevate

(99,1%) in condizioni operative moderate, grazie alla caratteristica struttura cubica a spinelli. Infine, sono state analizzate diverse combinazioni di ossidi di Ru in liquidi ionici, ottenendo risultati promettenti con Ru(OH)_x/HT, anche se l'applicazione industriale attualmente è impraticabile per i costi elevati. (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020)

Tabella 4.1. Tabella riassuntiva dei catalizzatori a base di metalli nobili utilizzati per l'ossidazione selettiva di HMF in FDCA.

Catalizzatore	Base	T	p O ₂	t	X _{HMF}	Y _{FDCA}
-	-	°C	bar	h	%	%
Platino						
Pt/C	1,25 M NaOH	25	1	2	100	81
Pt-Pb/C	1,25 M NaOH	25	1	2	100	99
Pt-Bi/C	2 eq. Na ₂ CO ₃	100	40 (aria)	6	100	>99
Pt/ZrO ₂	1 eq. Na ₂ CO ₃	75	1	12	100	94
Pt/Al ₂ O ₃	1 eq. Na ₂ CO ₃	75	1	12	96	96
Pt/TiO ₂	2 eq. Na ₂ CO ₃	100	40 (aria)	6	90	84
Pt/Ce _{0,8} Bi _{0,2} O _{2-δ}	4 eq. NaOH	23	10	0,5	100	98
Pt/PVP	Base free	80	1	24	100	95
Palladio						
Pd/C	2 eq. NaOH	23	6,9	6	100	71
Pd/PVP	1,25 eq. NaOH	90	1	6	>99	90
Pd/ZrO ₂ //La ₂ O ₃	1,25 eq. NaOH	90	1	6	>99	90
γ-Fe ₂ O ₃ @HAP-Pd	0,5 eq. K ₂ CO ₃	100	1	6	97	92,9
C-Fe ₂ O ₃ -Pd	0,5 eq. K ₂ CO ₃	80	1	4	98,1	91,8
Pd/C@Fe ₃ O ₄	0,5 eq. K ₂ CO ₃	80	1	6	98,4	86,7
Oro						
Au/C	2 eq. NaOH	23	6,9	6	100	7
Au/CeO ₂	2 eq. NaOH	130	10 (aria)	5	100	96
Au/TiO ₂	4 eq. NaOH	130	10 (aria)	8	100	84
Au/Ce _{0,9} Bi _{0,1} O _{2-δ}	5 eq. NaOH	65	1	2	100	>99
Au/HY	5 eq. NaOH	60	0,3	2	>99	>99
Au/HT	Base free	95	1	7	>99	>99
Au ₈ -Pd ₂ /C	2 eq. NaOH	60	30	2	>99	>99
Au-Cu/TiO ₂	4 eq. NaOH	95	10	4	100	99
Rutenio						
Ru/C	1 eq. NaOH	120	2	5	100	69
Ru/C	1 eq. CaCO ₃	120	2	5	100	95
Ru/C	<i>base-free</i>	120	2	10	100	88
Ru/MnCo ₂ O ₄	<i>base-free</i>	120	24 (aria)	10	100	99,1
Ru(OH) _x /HT	<i>base-free</i>	140	2,5	6	100	100

4.1.5. Catalizzatori a base di metalli non nobili

Nonostante i catalizzatori a base di metalli nobili siano superiori per stabilità, attività e riciclabilità, il loro costo elevato rende impraticabile l'applicazione su grandi scale. Per questo motivo, i ricercatori hanno tentato di creare un'alternativa attraverso la produzione di catalizzatori a base di metalli non nobili ma, nonostante gli sforzi, attualmente le performances dei metalli nobili sono nettamente superiori. Tra gli studi effettuati, è possibile citare il ferro poroso su polimero organico (Fe-POP) con rese pari al 79% e un catalizzatore a base di Co(II)-meso-tetra(4-piridil)-porfirina (*Merrifield Resin-Co-Py*) che consente di raggiungere picchi del 90,4% di selettività (Sajid *et al.*, 2018).

Negli ultimi anni ricerche promettenti sono state condotte su catalizzatori a base di manganese. MnO₂ ha mostrato rese del 91%, anche se in lunghi tempi di reazione (24 h), mentre rese del 99,5% sono state ottenute con strutture 2D estremamente porose combinate a *nanoflakes* di MnO₂. L'attività catalitica del manganese è strettamente legata alle pressioni di O₂ e alla sua mobilità dall'ambiente esterno al reticolo dell'ossido, che consente di rigenerare la superficie secondo il meccanismo di Mars-Van-Krevelen (Chen *et al.*, 2020).

4.1.6. Catalizzatori metal-free a base di grafite nanoporosa

Inizialmente considerati non attivi per l'ossidazione del HMF, in seguito a studi specifici i catalizzatori *metal-free* si sono dimostrati interessanti. In particolare, mediante NNC-900 (*nitrogen-doped nanoporous carbon* calcinato a 900°C) si ottiene conversione unitaria di HMF in ambiente alcalino a 80°C e pressione atmosferica di O₂, con rese in FDCA pari all'80%. Il catalizzatore è successivamente separato tramite centrifugazione e rigenerato prima di essere riutilizzato, mostrando una diminuzione della resa del 12,5% dopo il quarto ciclo, ma senza variazioni significative a livello strutturale. Ulteriori approfondimenti sono necessari prima di poter valutare concretamente l'utilizzo di questo catalizzatore su grandi scale, soprattutto per i lunghi tempi di reazione e il rapporto HMF/base ancora troppo basso (Sajid *et al.*, 2018).

Tabella 4.2. Tabella riassuntiva dei catalizzatori alternativi ai metalli nobili per l'ossidazione catalitica di HMF in FDCA.

Catalizzatore	Ambiente di reazione	T	Agente ossidante	t	X _{HMF}	Y _{FDCA}
-	-	°C	-	h	%	%
Metalli non nobili						
Fe-POP		100	10 bar O ₂	10	100	79
Merrifield Resin-Co-Py	Acetonitrile	100	t-BuOOH	24	95,6	90,4
MnO ₂	3 eq. NaHCO ₃	100	10 bar O ₂	24	99	91
holey 2D Mn ₂ O ₃		100	14 bar O ₂	24	100	99,5
Metal-free						
NNC-900	3 eq. K ₂ CO ₃	80	1 bar O ₂	48	100	80

4.2. Processo elettrochimico

Nel processo termochimico l'HMF solitamente è ossidato a FDCA in soluzioni acquose alcaline ($\text{pH} > 13$), a temperature medio-alte (30 - 130°C) e ad elevate pressioni di O_2 (0,3-2,0 MPa), sfruttando il potenziale chimico come forza spingente (Liu *et al.*, 2018).

La produzione elettro-catalitica di FDCA si propone come una valida alternativa *green e clean*, grazie all'utilizzo del solo potenziale elettrochimico come forza spingente. Il processo è condotto in condizioni ambiente, con un notevole risparmio energetico, e l'attivazione elettrochimica dell'acqua porta alla generazione *in-situ* di specie ossigenate reattive, evitando l'utilizzo di agenti ossidanti esterni di più difficile gestione (Sajid *et al.*, 2018).

Inoltre, l'ossidazione di HMF all'anodo può essere accoppiata alla reazione di produzione di idrogeno (HER) al catodo; il sistema così integrato è in grado di raggiungere efficienze superiori in termini di energia spesa grazie ai minori potenziali richiesti per l'ossidazione di HMF rispetto a quelli della reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). Dunque, se da un lato il sistema produce idrogeno, largamente spendibile nel campo dell'energia pulita, dall'altro lato si ottiene FDCA, un bioprodotto con un valore di mercato maggiore rispetto all'ossigeno ottenuto dall'idrolisi dell'acqua (Weidner *et al.*, 2018).

Nel 1991 Grabowsky *et al.*, hanno sviluppato il primo processo elettrochimico di produzione di FDCA da HMF, ottenendo una resa pari al 71% ed efficienza faradica dell'84% mediante un elettrodo di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in ambiente basico (1M NaOH). Tali risultati, non particolarmente promettenti, hanno risentito della degradazione dell'HMF in ambiente fortemente alcalino ($\text{pH} > 13$); diminuendo la concentrazione di HMF si limita il fenomeno, ma allo stesso tempo la produttività di FDCA si riduce, mentre abbassando il pH (=10) si ottengono rese estremamente basse. Come conseguenza degli scarsi risultati, questo campo di ricerca è stato ben presto abbandonato fino a quando, qualche anno fa, l'attenzione alle biomasse come materia prima ha indotto il mondo scientifico a rivalutare questa tecnologia perché sostenibile, in linea con i concetti della *green chemistry*; da allora, notevoli sforzi sono stati compiuti per migliorare le *performances* del processo elettrochimico, attraverso il design accurato di diversi elettro-catalizzatori e l'ottimizzazione delle condizioni di reazione (**Tabella 4.3**) (Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

4.2.1. Elettro-catalizzatori a base di metalli nobili

Inizialmente le ricerche si sono concentrate su principi attivi a base di metalli nobili, la cui elevata attività nell'ossidazione di HMF era stata già constatata in ambito termo-catalitico.

Nel 2012 Strasser e Vuyyuru hanno utilizzato un foglio in platino come elettrodo per l'ossidazione di HMF in una soluzione acquosa di NaOH- NaClO_4 (pH 10), ottenendo rese molto basse in FDCA (18%) con una conversione di HMF del 70%, a causa della reazione competitiva di elettrolisi dell'acqua (Chen *et al.*, 2020).

Successivamente, nel 2014 Chadderdon *et al.* hanno riportato i propri studi sull'utilizzo di metalli nobili supportati da *carbon-black* in ambiente alcalino. Le differenze nella distribuzione dei prodotti negli esperimenti condotti con Au/C e Pd/C evidenziano come i *pathways* di reazione siano legati al tipo di catalizzatore usato e al potenziale applicato (**Figura 4.3**). L'ossidazione aldeidica è fortemente favorita rispetto a quella alcolica su catalizzatori a base di oro, che quindi producono prevalentemente HMFCa ma risultano scarsamente attivi nella

produzione di FDCA; al contrario, nel caso del palladio l'ossidazione del gruppo aldeidico procede con basse velocità di reazione, che però sono discretamente incrementate con l'aumento del potenziale. Palladio e oro sono stati dunque combinati in catalizzatori bimetallici, sfruttandone gli effetti sinergici; in particolare, l'utilizzo di PdAu₂/C ha portato a rese dell'83% con un potenziale applicato di 0,9V e un tempo di reazione di 1h, triplicando le rese ottenute con Pd/C. Tuttavia, dall'analisi dei risultati si evincono quantità di prodotti intermedi non trascurabili, con conseguente perdita di selettività e difficoltà nella separazione *downstream*.

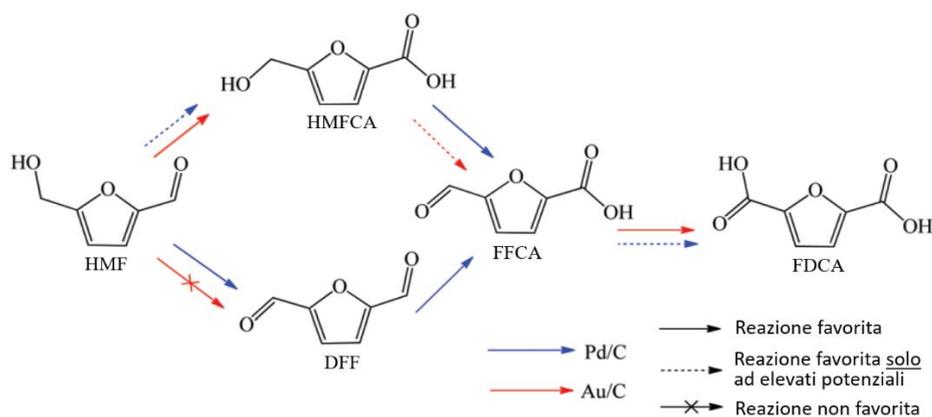


Figura 4.3. Pathways di reazione nell'ossidazione elettrochimica di HMF a FDCA catalizzata da Au/C (in rosso) e Pd/C (in blu) (Sajid *et al.*, 2018 con modifiche).

L'utilizzo di un elettrodo in oro accoppiato al mediatore redox 2,2,6,6 tetrametil-1-ossilpiperidina (TEMPO) ha portato ad un notevole incremento nelle rese di FDCA (>99%) dopo 4 ore e 23 minuti a 1,54V vs RHE. Le performances promettenti sono dovute al fatto che l'esperimento è condotto ad un potenziale di onset intermedio tra quello del TEMPO e quello di ossidazione dell'acqua, con il risultato di una riduzione dei sovrapotenziali di ossidazione dell'HMF, e la limitazione della reazione competitiva di evoluzione dell'ossigeno; nonostante ciò, il costo elevato del mediatore TEMPO e i problemi legati alla sua separazione dal prodotto di reazione hanno portato a considerare altre opzioni (Liu *et al.*, 2018; Giannakoudakis *et al.*, 2021).

Nel 2020 Park *et al.* hanno assemblato un elettrodo ibrido 3D mediante metodo *layer-by-layer* (LbL), utilizzando ossido di grafene caricato negativamente (nGO) per immobilizzare particelle cariche positivamente di Au e Pd in multistrati. Essi hanno dimostrato che agendo sulla nanoarchitettura dell'elettrodo (spessore e posizione degli strati di nanoparticelle) è possibile incrementare le performances sia della reazione di ossidazione di HMF che della reazione di evoluzione dell'idrogeno, in quanto ogni catalizzatore ha una cinetica e una barriera energetica diverse nei confronti delle reazioni chimiche, soprattutto se sono in cascata. In particolare, una resa maggiore in FDCA è stata ottenuta posizionando l'oro nello strato più esterno e il palladio in quello più interno; infatti, l'oro favorisce l'ossidazione del gruppo aldeidico dell'HMF, con formazione dell'intermedio HMFA, il quale diffonde negli strati più interni, dove è ulteriormente e rapidamente ossidato in presenza di palladio. Al contrario, per la reazione catodica di produzione di idrogeno la configurazione migliore risulta dall'alternanza degli strati in oro e palladio, che consentono un veloce *mass transfer* dell'idrogeno grazie alle diverse

energie di adsorbimento dello ione H^+ (Park *et al.*, 2020; Giannakoudakis *et al.*, 2021). In **Figura 4.4** sono schematizzate le architetture 3D degli elettrodi descritti.

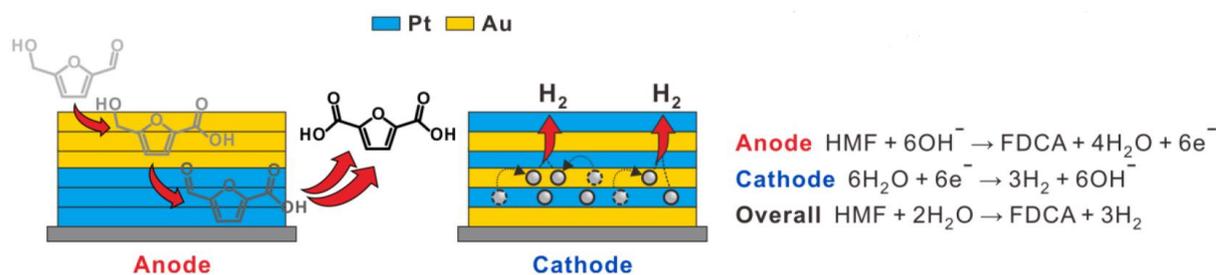


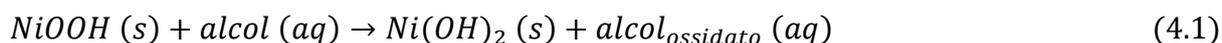
Figura 4.4. A sinistra, schemi dell'architettura 3D ottimizzata a base di Pd e Au per l'anodo e il catodo di una fuel cell con produzione di H₂ e FDCA; a destra, le reazioni coinvolte. Lo schema dell'anodo rappresenta l'ossidazione di HMF in FDCA attraverso diversi step di reazione. Lo schema del catodo rappresenta la reazione di evoluzione dell'idrogeno: le particelle grigie con il contorno nero continuo si riferiscono agli atomi di H adsorbiti, mentre quelle con il contorno tratteggiato agli atomi desorbiti (Park *et al.*, 2020 con modifiche).

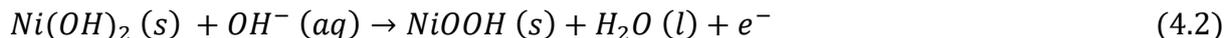
4.2.2. Elettro-catalizzatori a base di metalli non nobili

Nonostante gli elettro-catalizzatori a base di metalli nobili esibiscano sovrapotenziali minori per l'ossidazione di HMF, essi forniscono densità di corrente basse a causa dell'ossidazione superficiale e del conseguente blocco dei siti attivi; dunque, si rendono necessarie elevate aree degli elettrodi e alte cariche di catalizzatore per ottenere velocità di reazione maggiori. Di recente, le indagini si sono spostate sulla ricerca di catalizzatori a base di metalli di transizione per poter ridurre i costi mantenendo le performances elevate o addirittura migliorandole. Molti studi si sono concentrati sull'ottimizzazione dell'area specifica degli elettrodi, depositando i principi attivi su strutture porose 3D, in particolare schiume di nichel e rame; inoltre, spesso sono utilizzati catalizzatori a base di Ni e Co, particolarmente promettenti grazie alla loro capacità di passare dalla forma ridotta a quella ossidata e viceversa (Taitt *et al.*, 2019).

Un altro aspetto da prendere in considerazione è la porosità del materiale, che gioca un ruolo fondamentale nella diffusione sia dei reagenti verso i siti attivi, sia degli intermedi e dei prodotti finali che diffondono dai siti attivi (Giannakoudakis *et al.*, 2021). In particolare, Wang *et al.* (2021) hanno dimostrato come il design di catalizzatori basati su ossidi metallici con nanostruttura mesoporosa dispersi in modo ordinato su un supporto sia una soluzione molto promettente, in quanto può offrire efficienza, stabilità e interconnettività tra i canali per una migliore diffusione durante l'ossidazione di HMF. Gli studi di Wang *et al.* (2021) hanno portato alla realizzazione di un elettro-catalizzatore bifunzionale in Co₃O₄ con volume dei pori pari a 0,19 cm³/g, in grado di raggiungere conversione di HMF ed efficienza faradica unitarie e rese in FDCA maggiori del 99,8% ad un potenziale di 1,457 V vs RHE (Wang *et al.*, 2021).

È stato dimostrato che di solito le specie cataliticamente attive non sono gli ossidi, i quali durante le reazioni elettrochimiche cambiano composizione e struttura a causa dell'ambiente anodico fortemente alcalino. Il meccanismo di ossidazione è prevalentemente indiretto: NiOOH è la fase attiva e ossida il gruppo alcolico trasformandosi in Ni(OH)₂ (equazione 4.1), il quale è convertito nuovamente nella forma precedente in ambiente alcalino (equazione 4.2).





Il cobalto segue lo stesso meccanismo ma mostra potenziali di attivazione più bassi rispetto al nichel, ma velocità di reazione ridotte in quanto solo il 34% circa dei siti Co_2^+ è elettrochimicamente reversibile e può partecipare alla reazione; bisognerebbe, quindi, aumentare la carica di cobalto per ottenere performances paragonabili a quelle del nichel. Gli stessi esperimenti, condotti con FeOOH, hanno mostrato un'attività molto scarsa, in quanto l'ossidazione di HMF richiederebbe potenziali elevati (1,71 V vs RHE) con conseguente predominanza dell'ossidazione dell'acqua (Taitt *et al.*, 2019).

Alcuni studi sono stati condotti sfruttando gli effetti sinergici della coppia Ni-Co, con conseguenti rese elevate grazie alla migliore cinetica di trasferimento delle cariche. È stato dimostrato che i risultati promettenti sono legati ad una maggiore quantità di Co_3^+ ridotta a Co_2^+ rispetto all'utilizzo di un elettrodo in Co_3O_4 . Il dopaggio ottimale, che consente di raggiungere efficienza faradica unitaria e rese del 90%, è rappresentato da NiCo_2O_4 (Gao *et al.*, 2018; Kang *et al.*, 2019).

Successivamente, altri catalizzatori bimetallici a base di Ni-Co sono stati realizzati, con lo scopo di ottimizzarne le performances attraverso la composizione e la disposizione 3D. A questo proposito, particolare rilievo assume un recente studio che utilizza $\text{Cu}_x\text{S}@ \text{NiCo-LDH}$, in grado di raggiungere efficienza faradica quasi unitaria e rese in FDCA del 99%. Si tratta di nanofogli di Ni e Co in rapporto 3:1 arrangiati in *layered double hydroxides* (LDH) e disposti su un *nanoarray* 3D di Cu_xS , che incrementa il trasferimento di carica con conseguente aumento della velocità di reazione (Deng *et al.*, 2020).

Un altro elettro-catalizzatore promettente è risultato essere il NiFe LDH in nanofogli, grazie al potenziale operativo particolarmente basso (1,23 V) e alla robustezza, oltre che per le performances molto elevate; a sorpresa, l'aggiunta di ferro incrementa il numero di siti attivi rispetto all'utilizzo di Ni(OH)_2 e ha prestazioni superiori ad altri LDH bimetallici, come NiAl e NiGa (Liu *et al.*, 2018; Weidner *et al.*, 2018).

Per aumentare le performances di Co, sfruttandone il basso potenziale di *onset*, sono stati indagati dopaggi con P e B su schiume di Ni: le alterazioni delle proprietà reticolari ed elettroniche del cobalto elementare incidono positivamente sulla sua attività (Jiang *et al.*, 2016).

Ulteriori studi sono stati condotti su catalizzatori a base di Ni dopato con elementi come boro (Ni_xB), zolfo (Ni_3S_2), fosforo (Ni_2P) su schiume di nichel, con risultati superiori rispetto all'utilizzo della sola schiuma di nichel come elettrodo (You *et al.*, 2016 a,b; Barwe *et al.*, 2018).

Per ridurre i costi della separazione del prodotto, l'ossidazione elettro-catalitica di HMF è stata indagata anche in ambiente acido, in modo da favorire la precipitazione di FDCA. In particolare, in uno degli studi è stato utilizzato MnO_x all'anodo, perché in grado di ossidare sia il gruppo alcolico che quello aldeidico, in una soluzione acquosa di H_2SO_4 (pH 1) applicando un potenziale di 1,61 V vs. RHE; nonostante le elevate conversioni di HMF (99%), la resa in FDCA è pari solo al 53,8%. Uno degli svantaggi dell'utilizzo di ambiente acido è che l'FDCA precipita sulla superficie dell'elettrodo, con conseguente riduzione dell'attività catalitica; inoltre, circa il 20% di HMF convertito è trasformato in acido maleico, riducendo le rese in FDCA (Chen *et al.*, 2020).

Tabella 4.3. Tabella dei catalizzatori usati nell'ossidazione elettrochimica di HMF in FDCA.

Catalizzatore	C_{HMF}	Elettrolita	Potenziale	t	X_{HMF}	Y_{FDCA}	η_i
	mM	-	V vs RHE	h	%	%	%
Metalli nobili							
PdAu ₂ /C	20	0,1 M KOH	0,9	1	100	83	-
Pd/C	20	0,1 M KOH	0,9	1	97	29	-
Au/C	20	0,1 M KOH	1,2	1	99	14	-
Metalli non nobili							
NiFe LDH/C	10	1 M KOH	1,33	1,5	98	98	98,6
Ni _x B/Ni	10	1 M KOH	1,45	0,5	100	98,5	100
Ni ₂ P/Ni	10	1 M KOH	1,423	-	100	98	98
Ni ₃ S ₂ /Ni	10	1 M KOH	1,423	-	100	98	98
NiOOH/FTO	5	0,1 M KOH	1,47	4,7	99,8	96	96
CoOOH/FTO	5	0,1 M KOH	1,56	22	95,5	35,1	35,1
FeOOH/FTO	5	0,1 M KOH	1,71	2,3	16	1,59	1,59
Co ₃ O ₄ /Ni	10	1 M KOH	1,457	-	100	>99,8	100
CoP/Cu	50	1 M KOH	1,423	6	100	90	-
CoB/Ni	10	1 M KOH	1,45	1	100	94±3	98±3
NiCo ₂ O ₄ /Ni	10	0,1 M KOH	1,55	2,7	100	90	99
NiCo LDH/Cu _x S	10	1 M KOH	1,32	1,25	100	99	99

4.3. Processo biocatalitico

L'ossidazione catalitica di HMF a FDCA prevede solitamente l'utilizzo di metalli nobili, che sono particolarmente attivi ma costosi e, nonostante gli sforzi per sostituirli con metalli non-nobili, questi ultimi necessiterebbero di temperature e pressioni elevate per essere competitivi, con conseguenti costi energetici aggiuntivi. Inoltre, l'ottimizzazione dei processi termocatalitici è condotta mediante aggiunta di solventi organici e basi, prodotti pericolosi per l'ambiente, che contrastano con il concetto stesso di *green chemistry* che è alla base del processo di produzione di FDCA. La biocatalisi è stata indagata come soluzione a tali problematiche, in quanto consente condizioni di reazione più miti, alte selettività ed ecocompatibilità (Koopman *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2020).

Il nodo cruciale del processo biocatalitico è la tossicità dei composti derivanti dal furfurale, responsabili dell'inibizione metabolica e di crescita dei microrganismi fermentativi. Tuttavia, molti microrganismi possono ossidare i composti furanici aldeidici nei corrispondenti alcoli o acidi carbossilici in modo da ridurre gli effetti tossici, ma ciò comporta consumi elevati di cofattori (NAD⁺/NADH, NADP⁺/NADPH) e fasi *lag* prolungate per l'influenza nella trascrizione ed espressione dei geni. I processi biocatalitici sono dunque molto complessi, richiedono lo sviluppo di biocatalizzatori più robusti e tolleranti e l'ottimizzazione degli step enzimatici di reazione, in modo da evitare l'accumulo di intermedi e facilitare le procedure di separazione *downstream* (Yuan *et al.*, 2020).

Attualmente, gli approcci proposti si dividono a seconda che la catalisi sia promossa da enzimi o dall'intera cellula. La conversione di HMF in FDCA richiede l'ossidazione sia del gruppo alcolico che di quello aldeidico, per questo motivo spesso bisogna utilizzare enzimi multipli oppure enzimi abbastanza reattivi da ossidare entrambi i gruppi funzionali (Yuan *et al.*, 2020).

Rese del 97% in FDCA sono state ottenute utilizzando il batterio *Pseudomonas putida S12*, particolarmente tollerante a stress e sostanze tossiche, in un processo a due step: il primo è catalizzato dall'ossidoreduttasi *HmfH* derivante dal batterio *Cupriavidus basilensis HMF14*, in grado di acidificare l'HMF che, nel secondo step, è ossidato a FDCA. La conversione è seguita da un processo di purificazione basato su precipitazione del prodotto ed estrazione del solvente, con un recupero di FDCA dal brodo pari al 99,4% (Koopman *et al.*, 2010; Sajid *et al.*, 2018).

Oltre all'*HmfH*, tra gli enzimi più performanti ci sono l'*esametilfurfural ossidasi* (HMFO), che garantisce rese del 95%, ma soffre di lunghi tempi di reazione (24 h) e necessita di concentrazioni basse di carboidrati. Sulla base di questa constatazione, è stato sviluppato un batterio geneticamente modificato, *R. ornithinolytica BF60*, che incorpora entrambi gli enzimi, per maggiori efficienze e robustezza (Sajid *et al.*, 2018).

4.4. Processo one-pot

La produzione di FDCA attraverso l'ossidazione di HMF è sottoposta a vincoli di costo, stabilità e disponibilità; in particolare, l'HMF non solo può essere convertito in FDCA, ma ha anche tanti altri sbocchi e potenzialità che ne limitano la fruibilità nel caso in esame.

La sintesi di FDCA a partire da biomassa lignocellulosica attraverso un processo *one-pot*, ossia direttamente dai carboidrati, è stata a lungo studiata. La conversione avviene in presenza di catalizzatori multifunzionali, metallici e acidi: l'acido consente la produzione di HMF a partire dal carboidrato, mentre il metallo promuove la successiva ossidazione a FDCA. Il processo avviene in un sistema bifasico acqua-metilisobutilchetone (MIBK), in cui le fasi sono separate da una membrana in politetrafluoroetilene (dimensione dei pori di 0,45 μm), che permette di produrre selettivamente FDCA evitando l'ossidazione competitiva del carboidrato. L'HMF, formatosi dalla disidratazione del fruttosio in ambiente acquoso, passa attraverso la membrana nel MIBK dove è prodotto FDCA (**Figura 4.5**).

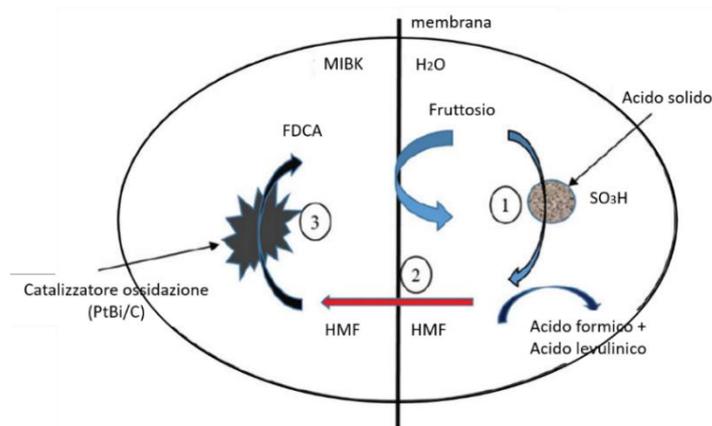


Figura 4.5. Schema di reazione della produzione di FDCA in un processo *one-pot* condotto in sistema bifasico acqua/MIBK separati da membrana (Sajid *et al.*, 2018 con modifiche).

L'utilizzo della sola fase MIBK porterebbe alla formazione di DFF, motivo per cui è utilizzata l'acqua, che consente la conversione del gruppo alcolico. Il sistema descritto porta alla formazione di sottoprodotti, in particolare acido levulinico (25%), abbassando le rese in FDCA; inoltre, si riscontrano difficoltà nel successivo step di purificazione (Sajid *et al.*, 2018).

Ulteriori studi hanno permesso di realizzare un catalizzatore bifunzionale, $\text{Co}(\text{acac})_3$ incapsulato in una matrice *sol-gel* di silice, con il risultato di performances più elevate in termini di conversione di fruttosio e selettività (Sajid *et al.*, 2018).

Il sistema bifasico è stato successivamente sostituito da un sistema trifasico, introducendo come ulteriore solvente il bromuro di tetraetilammonio (TEAB): esso è utilizzato come fase I per la disidratazione dei carboidrati con formazione di HMF, il quale è estratto, raffinato e trasportato nell'ambiente acquoso (fase III) attraverso un canale in cui è presente MIBK come solvente (fase II). Inoltre, l'utilizzo di Au/HT nell'ambiente acquoso incrementa l'ossidazione di HMF, consentendo di ottenere rese del 78% a partire da fruttosio e del 50% se il carboidrato di partenza è glucosio (Sajid *et al.*, 2018).

Il processo descritto, *one-pot one-step*, è stato ulteriormente ottimizzato, sviluppando un processo in due step, in grado di migliorare resa e selettività e facilitare i processi di recupero e riciclo del catalizzatore; l'HMF è prodotto a partire da fruttosio con catalizzatore acido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ in DMSO e poi ossidato a FDCA con catalizzatore metallico $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}_x$ in t-BuOOH. L'utilizzo del ferro rende possibile la separazione dei catalizzatori attraverso l'utilizzo di magneti (Sajid *et al.*, 2018).

L'unico catalizzatore attualmente incline alla realizzazione del processo *one-pot* su scala industriale sembrerebbe essere Pt/C, in quanto ha rese elevate (91%) a partire da alte concentrazioni di fruttosio (15%wt). Il catalizzatore lavora in un sistema γ -valerolattone (GVL)/acqua, in cui è possibile avere un'elevata solubilità di FDCA anche senza l'utilizzo di una base, eliminando il problema della formazione di sali insieme al prodotto di interesse. Inoltre, l'ambiente acido per la disidratazione di fruttosio è ottenuto mediante ricircolo di FDCA, evitando l'impiego di ulteriori acidi. Anche la separazione del prodotto risulta semplice, attraverso una cristallizzazione per raffreddamento, che consente il recupero e riciclo del solvente (Motagamwala *et al.*, 2018; Sajid *et al.*, 2018).

Dalla descrizione dei processi *one-pot* si può evincere come il carboidrato di partenza prediletto sia il fruttosio, in quanto garantisce rese maggiori; l'utilizzo di glucosio, in effetti, prevede una intrinseca isomerizzazione a fruttosio nel processo di conversione (Sajid *et al.*, 2018).

Nonostante i processi *one-pot* siano teoricamente molto vantaggiosi, in quanto consentono di ridurre notevolmente la complessità del processo di produzione di FDCA da biomassa lignocellulosica, essi necessitano di ulteriori studi e ottimizzazioni prima di poter essere presi in considerazione per la realizzazione su grandi scale (Sajid *et al.*, 2018).

4.5. Processo non catalizzato

Gli sforzi nella ideazione di un processo *catalyst-free*, con l'ausilio di agenti fortemente ossidanti, sono legati a motivi economici e di disponibilità dei catalizzatori.

La produzione di FDCA può essere condotta usando H_2O_2 come agente ossidante, con rese del 55,6%. In seguito all'attacco dello ione OH^- sulla molecola di H_2O_2 , si forma HOO^- , che avvia la conversione del gruppo aldeidico in gruppo carbossilico. Attraverso gli step successivi sono

formati prima gli intermedi HFCA ed FCA ed infine l'FDCA; nel bilancio globale, oltre al prodotto di interesse, si formano ossigeno e acqua (**Figura 4.6**) (Sajid *et al.*, 2018).

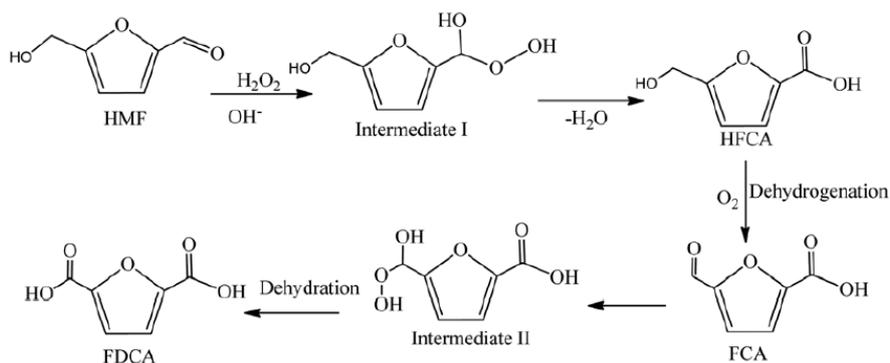


Figura 4.6. Schema di reazione per la produzione *catalyst-free* di FDCA da HMF usando H_2O_2 come agente ossidante (Sajid *et al.*, 2018).

Un'altra rotta nel processo *catalyst-free* consiste nell'utilizzo di NaOH in dimetilformammide (DMF) in condizioni ambiente. Tale sistema è quello più produttivo, con rese di FDCA pari al 91%; cambiando base, solvente o condizioni operative le rese diminuiscono. La reazione è avviata dall'attacco nucleofilo di NaOH sul gruppo aldeidico (**Figura 4.7**). La separazione avviene per acidulazione, sfruttando la differente solubilità FDCA-sodio (Sajid *et al.*, 2018).

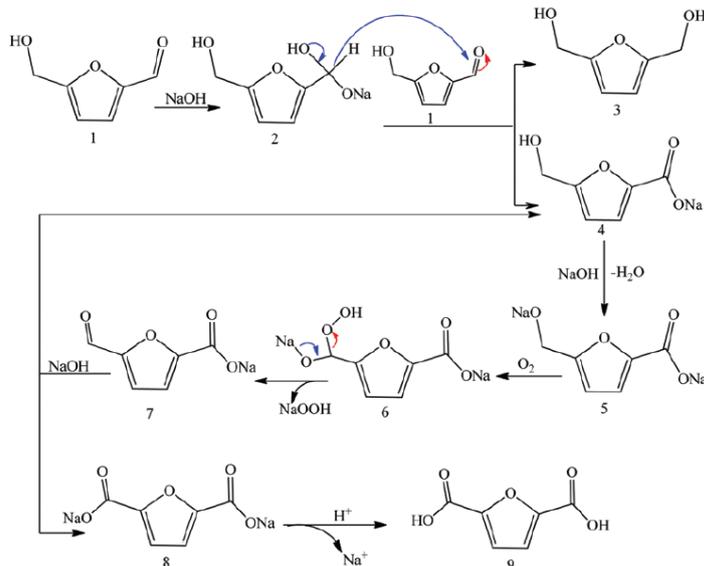


Figura 4.7. Schema di reazione per la produzione di FDCA mediante utilizzo di NaOH in DMF (Sajid *et al.*, 2018).

4.6. Meccanismo di ossidazione catalitica di HMF

Nel 2012 Davis *et al.* hanno studiato nel dettaglio il meccanismo di ossidazione selettiva di HMF in FDCA attraverso la tecnica di etichettatura isotopica; scopo della ricerca era quello di delucidare i ruoli dell'acqua e dell'ossigeno molecolare nella reazione catalizzata da metalli nobili.

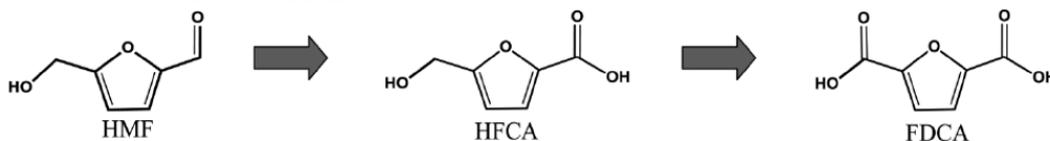
I catalizzatori utilizzati sono stati Pt/C e Au/TiO₂ in una soluzione acquosa 0,15 M HMF e 0,3 M NaOH, in condizioni operative di 3,45 bar di O₂ e 22 °C; in tali condizioni, Au/TiO₂ porta a una selettività maggiore del 98% nei confronti di HFCA, mentre Pt/C consente di produrre selettivamente FDCA. L'oro, infatti, nonostante sia più attivo del platino nell'ossidazione di HMF, risulta meno selettivo nei confronti del prodotto di interesse; per aumentarne le performances è necessario incrementare la carica di catalizzatore, le pressioni di ossigeno e il rapporto NaOH/HMF. In ogni caso, ai fini di questa trattazione non è importante il prodotto finale ma il meccanismo di ossidazione del reagente.

Per capire il ruolo dell'O₂ durante l'ossidazione, è stato condotto un esperimento con Au/TiO₂ utilizzando l'isotopo ¹⁸O₂ e, sorprendentemente, il prodotto principale dell'ossidazione (HFCA) non mostra atomi dell'isotopo ¹⁸O. A questo punto, è stato effettuato un ulteriore esperimento in assenza di O₂ in modo da confrontarne i risultati. L'HFCA è stato ancora ottenuto in modo significativo con una selettività del 65%, ma tra i prodotti compare anche il 2,5-biidrossimetilfurano (BHMF); risulta, dunque, che in assenza di O₂ l'HMF è in parte ossidato a HFCA ma, allo stesso tempo, un'altra frazione è ridotta a BHMF mediante reazione di Cannizzaro in medium basico. Dunque, nonostante l'ossigeno molecolare non intervenga direttamente nella reazione di ossidazione di HMF, esso è fondamentale perché in sua presenza la velocità della reazione di ossidazione del gruppo aldeidico è significativamente maggiore rispetto alla reazione di Cannizzaro e il risultato è di una selettività quasi unitaria nei confronti di HFCA.

Per capire il ruolo dell'acqua, invece, è stato condotto un esperimento utilizzando ¹⁶O₂ e H₂¹⁸O, che ha mostrato la comparsa di atomi ¹⁸O nel prodotto di reazione. Ciò suggerisce che l'aldeide reagisca con il solvente, formando un diolo; infatti, l'aldeide in soluzione acquosa basica (presenza di OH⁻) è soggetta ad idratazione mediante addizione nucleofila di OH⁻ al gruppo carbonile e successivo trasferimento di H⁺ allo ione alcossido formatosi (**Figura 4.8**, step 1). In questo modo, dunque, due atomi di ossigeno provenienti dall'acqua sono incorporati negli intermedi della reazione di ossidazione. Nella seconda fase, lo ione OH⁻ adsorbito sulla superficie del catalizzatore promuove la deidrogenazione dell'intermedio con formazione di HFCA (**Figura 4.8**, step 2). A questo punto, per ottenere FDCA, è necessaria l'ulteriore ossidazione del gruppo alcolico dell'HFCA, reazione per la quale risulta fondamentale la presenza di una base che permette la deprotonazione del gruppo alcolico e la formazione di un intermedio alcossilico, in presenza del catalizzatore; in particolare, gli ioni idrossido sono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore, che attiva i legami C–H delle catene laterali alcoliche per produrre l'intermedio aldeidico (FFCA) (**Figura 4.8**, step 3). Successivamente, il gruppo aldeidico dell'FFCA è ossidato in modo analogo ai primi due step (**Figura 4.8**, step 4 e 5) e altri due atomi ¹⁸O sono trasferiti al prodotto finale.

Gli esperimenti con Pt/C sono analoghi a quelli con Au/TiO₂, ma consentono di ottenere rese più elevate in FDCA, in quanto il platino è noto per l'attivazione degli atomi geminali di idrogeno associati ai gruppi alcolici.

Schema di ossidazione di HMF



Meccanismo di ossidazione di HMF

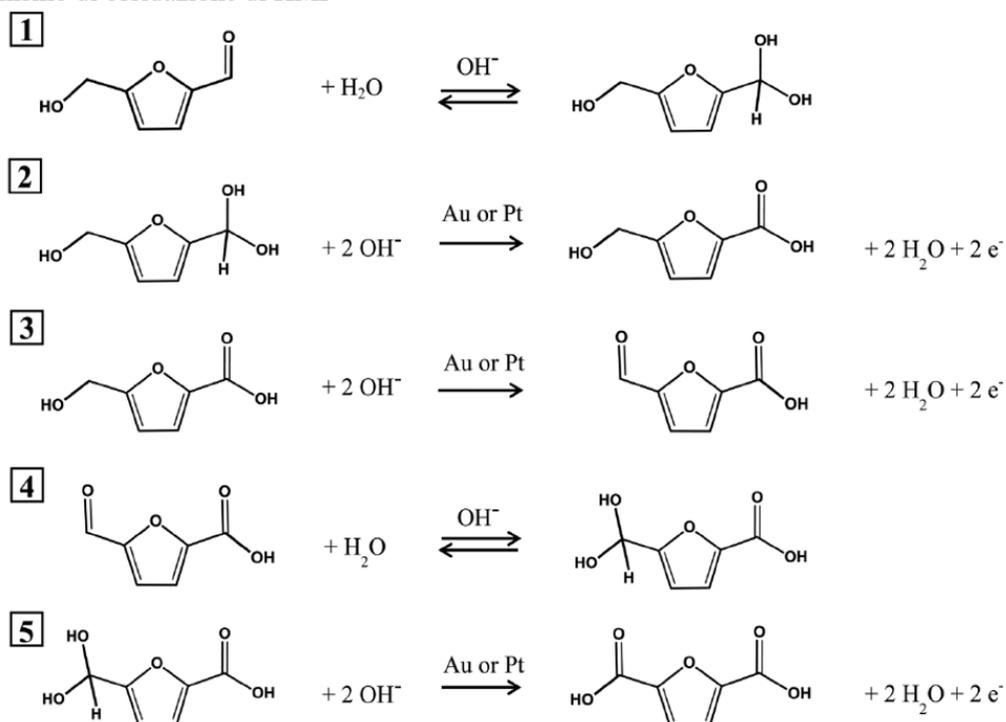


Figura 4.8. Meccanismo della reazione di ossidazione di HMF in una soluzione acquosa alcalina su catalizzatori metallici (Pt, Au). (Davis *et al.*, 2012 con modifiche)

In sintesi, il meccanismo di reazione delineato indica che l'ossigeno incorporato nei prodotti di ossidazione dell'HMF proviene dai gruppi idrossilici dell'acqua e non dall'ossigeno molecolare libero.

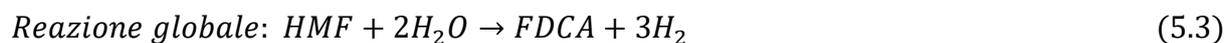
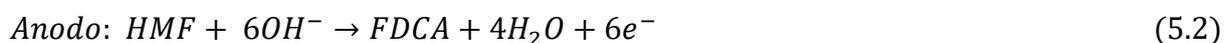
In ogni caso, dagli esperimenti condotti in assenza di O_2 risulta evidente la necessità di introdurre ossigeno molecolare o di un altro agente ossidante per migliorare le performances ossidative; il suo ruolo è stato a lungo dibattuto, ipotizzando la diretta partecipazione negli step di deidrogenazione ed ossidazione oppure come la partecipazione come accettore di elettroni con riduzione a perossido e a ioni idrossido. In particolare, test successivi sulla miscela di prodotti ottenuti dall'ossidazione su Au/TiO₂ hanno attestato la presenza di 0,3 mM di H₂O₂ dopo 1 h di reazione; ciò indica una riduzione di O_2 durante la prova che successivamente potrebbe ulteriormente ridursi a specie idrossido. Si suggerisce che la riduzione porti alla rimozione degli elettroni depositati sulle particelle metalliche durante l'adsorbimento e la reazione degli ioni idrossido, completando così il ciclo redox catalitico. Si tratta di un'ipotesi che non è verificata dai risultati dell'esperimento condotto in presenza di ¹⁸O₂; infatti, le molecole di H₂O₂ formate durante la reazione non sembrano contenere atomi ¹⁸O perché le quantità convertite sono troppo basse rispetto alla sensibilità degli strumenti usati nelle prove.

Il meccanismo di reazione descritto è spesso proposto in sistemi acquosi alcalini simili catalizzati da Au, Pt, Pd e le loro leghe, sulla base dei prodotti intermedi identificati (HFCA e FFCA). In realtà, il pathway può cambiare variando le condizioni di reazione, come il tipo di catalizzatore, l'uso di solventi organici, l'assenza di basi. Lo studio condotto da Davis *et al.*, dunque, è interessante per i risultati ottenuti che mettono in evidenza il ruolo dell'acqua e quello dell'ossigeno molecolare; tuttavia, tali risultati non possono essere generalizzati in quanto cambiando anche solo un parametro si potrebbe avere, ad esempio, ossidazione preferenziale del gruppo alcolico con formazione di DFF come intermedio e non più di HFCA. Oltre alla tecnica dell'etichettatura isotopica, ulteriori approfondimenti sono necessari nello studio della cinetica e dei meccanismi di reazione per avere un quadro più completo (Davis *et al.*, 2012; Sajid *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020).

5. Processo industriale di produzione elettrochimica di FDCA

Nel 2018 Latsuzbaia *et al.* hanno riportato uno studio molto dettagliato su un processo continuo di elettro-ossidazione di HMF a FDCA con separazione integrata del prodotto, usando un elettrodo in NiOOH su schiuma di nichel in ambiente alcalino e condizioni ambiente. Tale studio sfocia in un impianto *bench-scale* realizzato dall'azienda olandese TNO, nell'ambito del progetto *Power-2-specialties* per la produzione di intermedi chimici e prodotti ad alto valore aggiunto tramite sintesi diretta e usando elettricità.

La reazione di ossidazione selettiva di HMF in FDCA prevede lo scambio di sei elettroni (equazioni 5.1 e 5.2), con produzione finale di idrogeno al catodo e di FDCA all'anodo (equazione 5.3):



Come già descritto nel paragrafo 3.1, la conversione di HMF in FDCA è divisa in tre step di reazione, in ognuno dei quali sono scambiati 2e^- , e può seguire due diversi *pathways* (Figura 5.1). In particolare, Latsuzbaia *et al.* hanno supposto, sulla base della distribuzione dei prodotti determinata mediante analisi HPLC, che il *pathway* preferenziale sia quello in cui si ha dapprima l'ossidazione del gruppo alcolico con produzione intermedia di DFF. Inoltre, la reazione di conversione di HMF risulta essere lo step più veloce, mentre il secondo step ossidativo, che coinvolge la trasformazione di FFCA, è considerato quello cineticamente limitante.

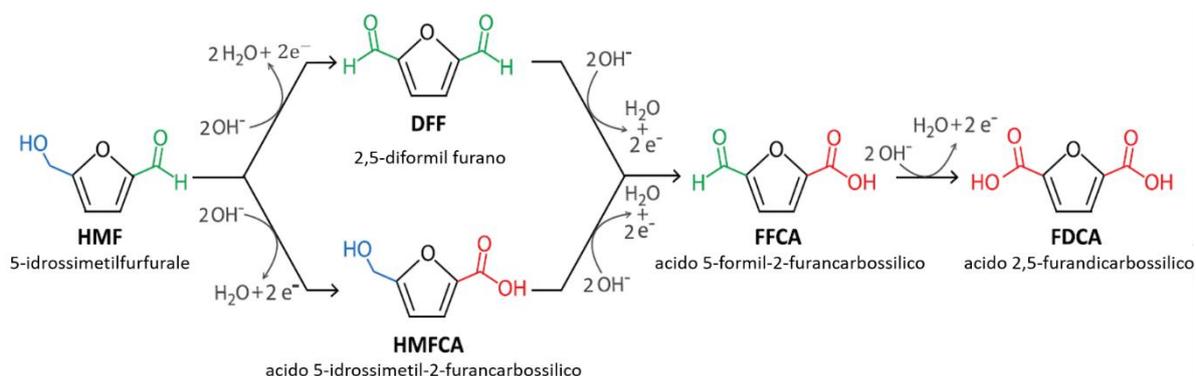


Figura 5.1. Pathways di reazione nell'elettro-ossidazione di HMF in FDCA, con dettaglio degli elettroni scambiati in ogni step di reazione (Giannakoudakis *et al.*, 2021 con modifiche).

5.1. Studi preliminari

Lo studio di Latsuzbaia *et al.*, parte dallo *screening* di diversi materiali per la reazione in esame mediante voltammetria ciclica (CV) in ambiente acido o basico. In particolare, per l'elettrolisi in ambiente alcalino sono stati usati Pt, Au, Au₃Pd₂ e Ni/NiOOH, mentre per quella in ambiente acido la scelta è ricaduta su Pt e α -PbO₂/C.

Per analizzare le performances dei diversi elettrodi rispetto all'ossidazione di HMF, sono state ricavate le curve CV sia in presenza di 50 mM di HMF sia in sua assenza ad un pH alcalino di 13 e 10 e a pH acido pari a 1,1 (**Figura 5.2** e **Figura 5.3**). Dall'analisi dei risultati si può notare come i picchi di ossidazione di HMF a pH 10, se presenti, registrino densità di corrente molto basse, in quanto da un lato l'adsorbimento di HMF sull'elettrodo è sfavorito e dall'altro lato l'FDCA formato rimane adsorbito perché presente nella forma protonata e non completamente neutralizzato; inoltre, durante la reazione gli ioni OH⁻ sono consumati, dunque una minore concentrazione di OH⁻ risulta in correnti più basse.

Le densità di corrente più elevate nell'ossidazione di HMF sono state ottenute con elettrodi in Au (6,05 mA/cm² a 1,08 V), Ni/NiOOH (4,7 mA/cm² a 1,55 V) e Au₃Pd₂ (2,28 mA/cm² a 0,95 V); tali materiali, insieme a Pt e C/PbO₂, sono stati dunque selezionati per successive prove elettrochimiche, con lo scopo di analizzare le performances nella produzione di FDCA e scegliere il materiale per lo scale-up.

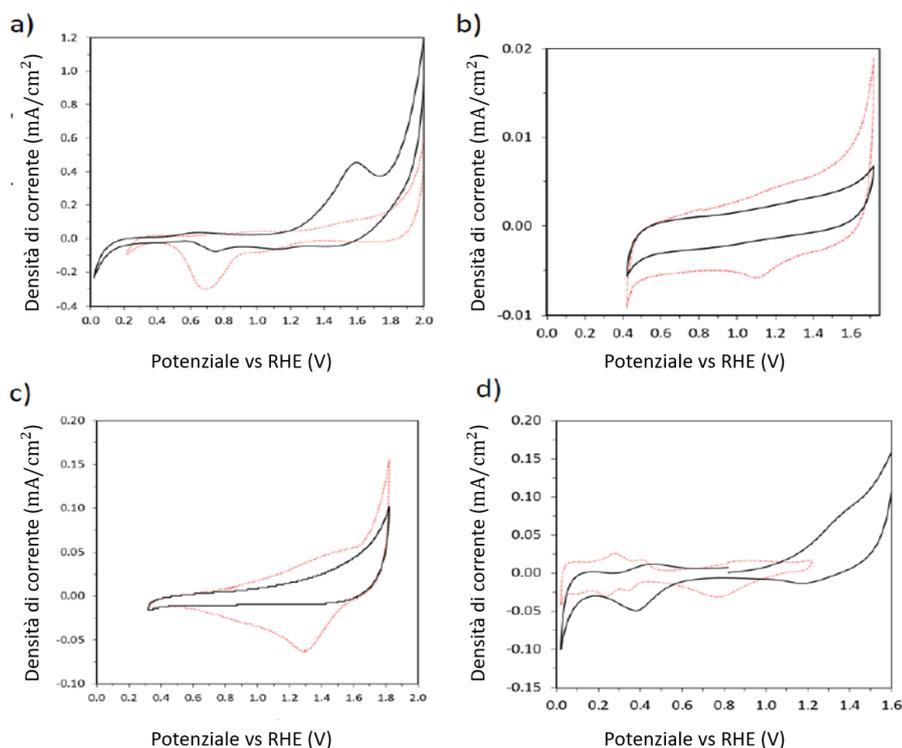


Figura 5.2. Curve CV registrate a 50 mV/s su elettrodi in (a) Au₃Pd₂, (b) Au, (c) Ni/NiOOH, (d) Pt. Le curve rosse rappresentano l'andamento in assenza di HMF, mentre le nere sono in presenza di 50 mM di HMF. I risultati in (a), (b), (c), (d) sono ottenuti a pH 10 in 0,3 M NaClO₄ (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche).

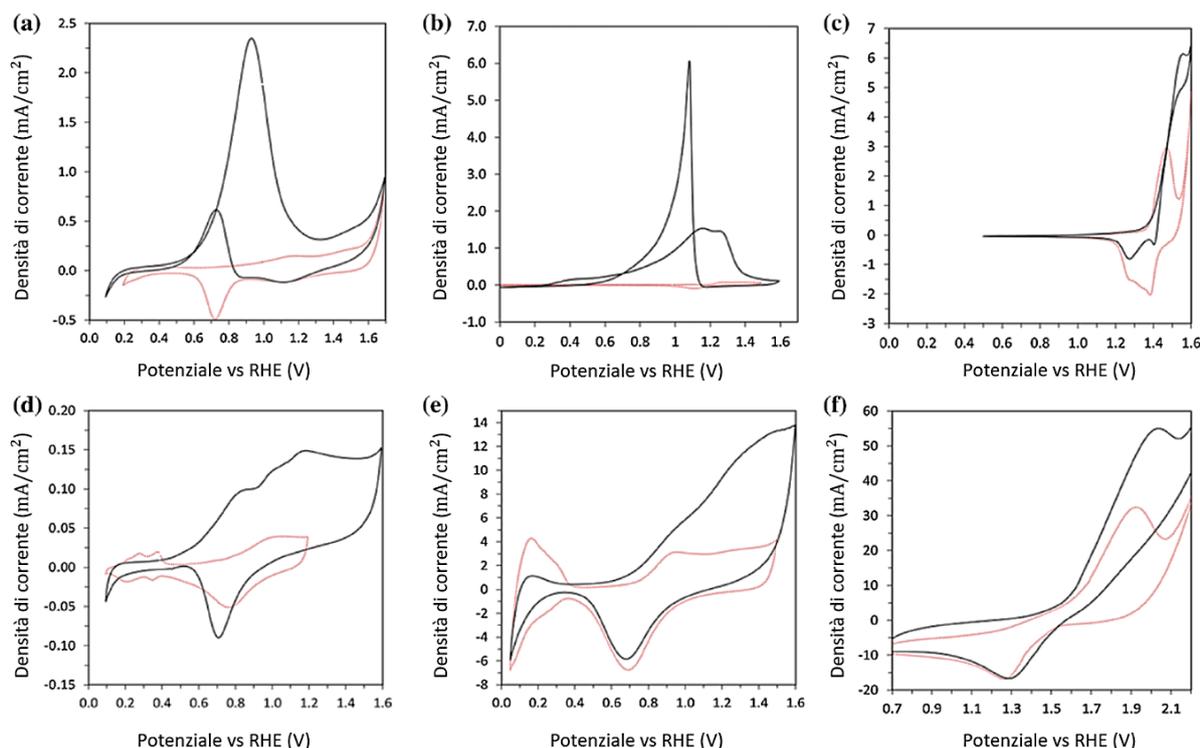


Figura 5.3. Curve CV registrate a 50 mV/s su elettrodi in (a) Au₃Pd₂, (b) Au, (c) Ni/NiOOH, (d) Pt, (e) Pt su Ti, (f) C/PbO₂. Le curve rosse rappresentano l'andamento in assenza di HMF, mentre le nere sono in presenza di 50 mM di HMF. I risultati in (a), (b), (c), (d) sono ottenuti a pH 13 in 0,1 M NaOH + 0,3 M NaClO₄, mentre (e) e (f) in 0,1 M NaClO₄ + 0,3 M NaClO₄ a pH 1,1 (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche).

L'ossidazione in ambiente acido è economicamente favorevole perché la molecola di HMF è più stabile a pH < 12 e perché si ridurrebbero i costi della separazione tramite cristallizzazione per acidificazione. Per quanto riguarda PbO₂ la conversione di HMF risulta maggiore del 94% a pH 1,06 (2 V vs RHE) e pH 3,14 (1,85 V vs RHE), tuttavia in entrambi i casi le rese in FDCA sono molto basse e dunque il processo non è abbastanza interessante per una produzione a livello industriale; infatti, PbO₂ promuove la mineralizzazione della sostanza organica mediante la formazione di radicali idrossilici, con conseguente degradazione di HMF. Per quanto riguarda l'elettrodo in Pt, a pH 1 la conversione di HMF è del 9% con resa in FDCA del 5,2%; a pH 4, invece, la resa dell'acido è scesa al di sotto dell'1,9%. Dai risultati ottenuti, risulta evidente come l'ossidazione di HMF in ambiente acido non sia applicabile su grandi scale.

Per quanto riguarda l'ossidazione in ambiente alcalino, il processo è stato condotto a pH 12 per limitare la degradazione di HMF che ha luogo inevitabilmente in ambiente molto basico. Gli elettrodi testati sono stati quelli a base di oro e di nichel.

L'elettrodo in Au si disattiva molto rapidamente, motivo per cui è stata condotta un'elettrolisi a pulsanti programmati (2 V e 1,15 V alternati ogni 30 secondi) per 6 ore, portando ad una conversione di HMF del 55%, con una selettività di HMFCa del 92%, mentre le rese in FDCA si sono dimostrate minori del 2%. Anche utilizzando la lega in Au₃Pd₂ è necessario utilizzare pulsanti programmati, senza tuttavia riuscire ad evitare la disattivazione dell'elettrodo, che mostra un repentino calo della densità di corrente dopo circa 200 minuti.

I risultati migliori in termini di resa, velocità di reazione e densità di corrente sono stati ottenuti con NiOOH; in particolare, la fase attiva è stata depositata su un filo di nichel o su schiuma di nichel, dimostrando come la schiuma sia migliore in quanto consente di aumentare l'area superficiale attiva. Il potenziale di picco nell'ossidazione di HMF è osservato a 1,55 V, mentre per potenziali più elevati diventa dominante la reazione di evoluzione dell'ossigeno. L'FDCA è prodotto con una resa dell'82-90% e un'efficienza faradica tra il 78% e l'84%, in base alla configurazione scelta per la cella e alla struttura dell'elettrodo (**Tabella 5.1**).

Tabella 5.1. Tabella riassuntiva delle performances elettrochimiche su elettrodi in nichel in base alla configurazione della cella e alla struttura dell'elettrodo stesso. Il potenziale riportato è in V vs SCE per la configurazione H-cell, mentre è in V vs Ag/AgCl per la flow cell (Latsuzbaia *et al.*, 2018).

	E_{anodo}	Cell	C_{HMF}	Carica	X_{HMF}	Y_{FDCA}	η_i, FDCA
	V	-	M	F/mol	%	%	%
NiOOH (filo)	0,55	undivided	0,05	7,7	99,5	52,1	48,5
NiOOH (filo)	0,55	H-cell	0,05	4,2	98,5	60	84
NiOOH (schiuma)	0,55	H-cell	0,25	6,9	99,4	90	78
NiOOH (schiuma)	0,75	Flow cell	0,65	6,7	100	89	80
NiOOH (schiuma)	0,75	Flow cell	0,75	6,1	100	82	80

5.2. Processo continuo

Dall'analisi dei dati di voltammetria ciclica è stato successivamente effettuato lo scale-up del processo, incrementando l'area dell'elettrodo e le concentrazioni di HMF fino a valori industrialmente rilevanti. Il risultato ottenuto è quello di un processo continuo *bench-scale* che include due unità, quella di reazione e quella di separazione del prodotto (**Figura 5.4**).

Il modulo di reazione consiste in una Electro Syn Cell[®] di Electrocell con un'area superficiale geometrica totale di 800 cm².

La sezione di separazione è basata sulla cristallizzazione mediante abbassamento di pH; essa è effettuata in due reattori in serie, nel primo dei quali si ha acidificazione da pH 12 a 3, mentre nel secondo il pH è ulteriormente ridotto fino ad 1.

L'ossidazione di HMF avviene in due step: nel primo step sono alimentati 200 ml/h di una soluzione al 15%wt di HMF in 0,1 M Na₂SO₄ con conversione del 70% di HMF a FDCA, mentre nel secondo step è raggiunta la conversione unitaria del reagente.

Il processo in due step è condotto in un unico elettrolizzatore e ha lo scopo di minimizzare la concentrazione di HMF e dei suoi prodotti di ossidazione. Per assicurare che il pH rimanga costante con il procedere della reazione, durante la quale la produzione di FDCA comporta l'acidificazione dell'elettrolita, è aggiunta in continuo una soluzione acquosa 10 M di NaOH. La soluzione di Na₂SO₄ è utilizzata come elettrolita di supporto, in modo da aumentare la conduttività del sistema e ridurre le perdite ohmiche. Inoltre, in alcuni studi, il sale è utilizzato nell'estrazione di HMF da sistemi bifasici in quanto responsabile dell'effetto di *salting-out*, grazie al quale si riducono le interazioni tra la fase organica e quella acquosa evitando

successiva reidratazione di HMF (Román-Leshkov *et al.*, 2009; Kashparova *et al.*, 2016). In quest'ottica, Na_2SO_4 potrebbe essere stato aggiunto alla soluzione acquosa contenente HMF perché in concentrazioni elevate esso tenderebbe a degradarsi in ambiente altamente alcalino mediante apertura dell'anello e successiva polimerizzazione in umina.

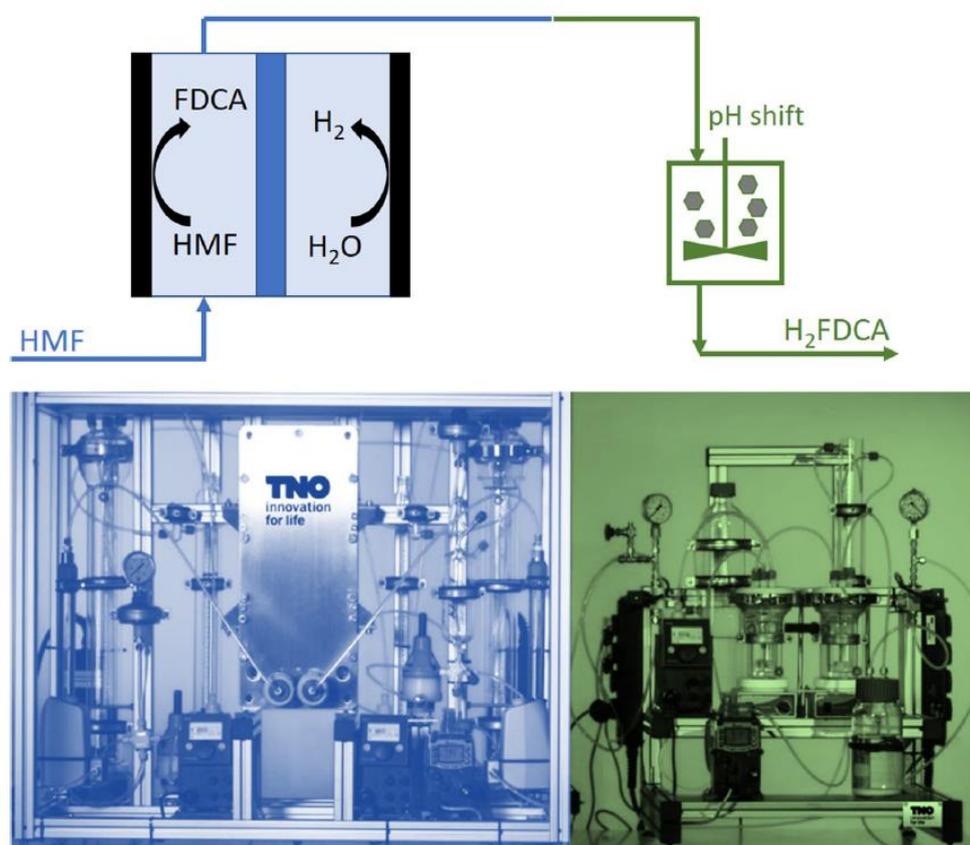


Figura 5.4. Schema del processo continuo di produzione elettrochimica di FDCA dell'azienda olandese TNO; la parte in blu rappresenta la sezione di reazione, quella in verde la sezione di separazione. (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche)

In seguito alla reazione di ossidazione dell'HMF si ha formazione di acqua all'anodo e, quindi, la diluizione dell'elettrolita; per questo motivo al secondo step è alimentata una portata maggiore, pari a 350 ml/h, mentre la portata in entrata alla sezione di separazione è pari a 550 ml/h. Nel primo step sono applicati 40 A ad un potenziale di 2,5V, mentre nel secondo le condizioni operative sono di 10 A e 2,1 V. L'elettrolita finale, contenente il 5%wt di FDCA, è alimentato in continuo alla sezione di cristallizzazione precedentemente descritta, in modo da ottenere una sospensione di cristalli di FDCA successivamente filtrati ed essiccati, con una resa di separazione del 95%. In **Figura 5.5** è schematizzato il processo in due step con le diverse unità operative, le principali correnti e le condizioni di lavoro.

Il consumo specifico di energia risulta pari a 2,7 kWh/kg di FDCA prodotto, mentre la produttività di FDCA è pari a circa 30 g/h; l'efficienza faradica è dell'84%, con una resa in FDCA del 70%.

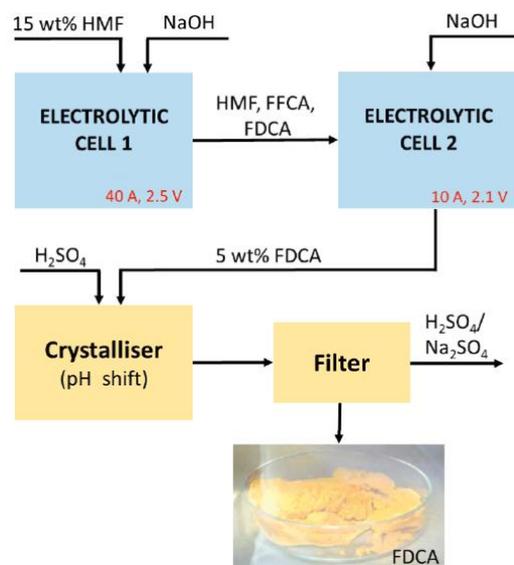


Figura 5.5. Schema di processo con dettaglio delle principali correnti e delle unità operative con relative condizioni di lavoro. (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche)

6. Analisi tecno-economica del processo sul modello TNO

Il modello proposto dall'azienda olandese TNO è stato preso come riferimento al fine di studiare la fattibilità economica di un impianto industriale per la produzione di FDCA attraverso elettro-ossidazione di HMF; lo schema di processo risultante è rappresentato in **Figura 6.1**.

A partire dai dati forniti da Latsuzbaia *et al.* (2018) sono stati sviluppati i bilanci di massa necessari per la simulazione del processo su Aspen Plus® e il successivo *scale-up*; in seguito, sono stati analizzati i consumi specifici e i costi del processo su grande scala, proponendo una produttività pari a 10000 tonnellate all'anno di FDCA.

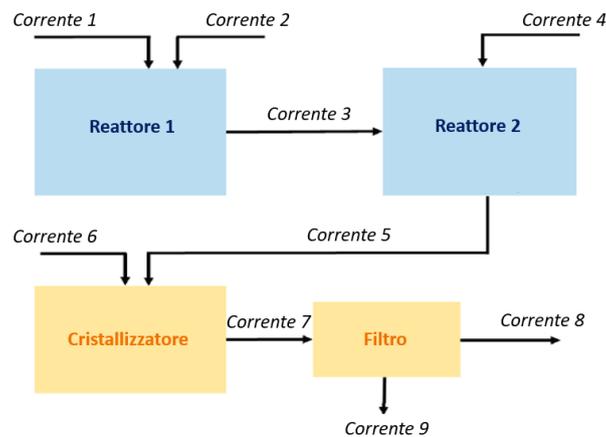


Figura 6.1. Schema del modello TNO per la produzione elettrochimica di FDCA da HMF (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche).

6.1. Sezione di reazione

6.1.1. Bilanci di massa

I bilanci di massa della sezione di reazione sono stati calcolati su due volumi di controllo: dapprima è stato considerato il primo reattore (**Figura 6.3**, in rosso) e, in seguito, il secondo (**Figura 6.3**, in verde); in questo modo sono state caratterizzate le correnti 1, 2, 3, 4 e 5.

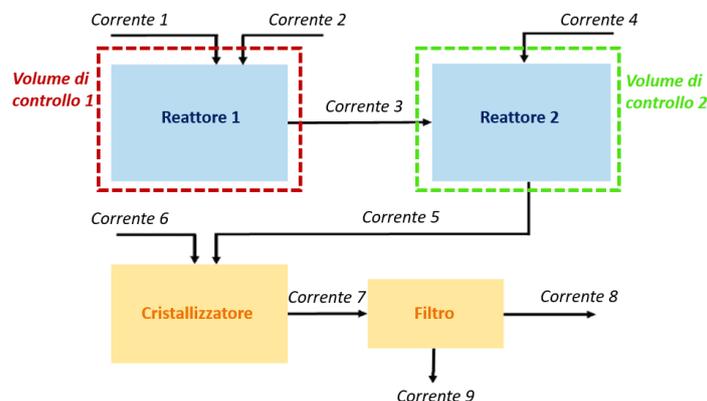


Figura 6.3. Schema di processo in cui sono evidenziati i volumi di controllo utilizzati nei bilanci.

Per risolvere le equazioni di bilancio sono stati innanzitutto fissati dei parametri di processo ricavati da letteratura, come riportato in **Tabella 6.1**.

Tabella 6.1. Condizioni imposte nei bilanci di massa effettuati (Latsuzbaia *et al.*, 2018).

	200 ml/h
Corrente 1	15%wt HMF
	0,1M Na ₂ SO ₄ (inerte)
Reattore 1	70% conversione HMF
	pH 12
Corrente 3	0,065M FFCA
Reattore 2	100% conversione HMF
	100% conversione FFCA
	pH 12
Corrente 2+4	10M NaOH
Processo globale	70% resa FDCA
	95% resa separazione FDCA

Il sistema considerato è molto complesso, in quanto sono coinvolte diverse reazioni sia parallele che consecutive (**Tabella 6.2**); nonostante ciò, per saturare i gradi di libertà e poter risolvere i bilanci è stato necessario fare delle ipotesi sulla distribuzione dei prodotti di reazione nei due elettrolizzatori.

Tabella 6.2. Reazioni che hanno luogo per l'ossidazione di HMF all'anodo e la riduzione di acqua al catodo

	Reazioni
Anodo	$\text{HMF} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{DFC} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
	$\text{HMF} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HMFCA} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
	$\text{HMF} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{FFCA} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
	$\text{HMF} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{FDCA} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$
	$\text{FFCA} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{FDCA} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
Catodo	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$
Reazioni globali	$\text{HMF} \rightarrow \text{DFC} + \text{H}_2$
	$\text{HMF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HMFCA} + \text{H}_2$
	$\text{HMF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FFCA} + 2\text{H}_2$
	$\text{HMF} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FDCA} + 3\text{H}_2$
	$\text{FFCA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FDCA} + \text{H}_2$

La distribuzione dei prodotti in funzione della carica (e quindi del tempo) in **Figura 6.2a** mostra come il DFF sia accumulato all'inizio e poi convertito rapidamente in FFCA; sulla base di questa constatazione, è possibile affermare che il processo di produzione di FDCA da HMF segue preferenzialmente il *pathway* di ossidazione del gruppo aldeidico con formazione intermedia di DFF. Quest'ultimo si converte velocemente in FFCA, che si accumula finché tutto l'HMF e tutto il DFF non sono consumati; solo successivamente l'FFCA si trasforma in FDCA, suggerendo che il secondo step sia quello cineticamente limitante. Inoltre, mentre in uscita dal primo reattore (corrente 3) è stata rilevata la presenza di una quantità di FFCA con concentrazione pari a 0,065M (**Figura 6.2b**), in uscita dal secondo reattore (corrente 5) tale intermedio non è più rilevabile (**Figura 6.2c**) (Latsuzbaia *et al.*, 2018). È stato, dunque, supposto che il DFF formato nel primo reattore sia convertito interamente in FDCA tra il primo e il secondo reattore e, dunque, abbia concentrazione nulla nella corrente 5; al contrario, l'HMFCFA non ha abbastanza tempo per essere convertito nel prodotto finale e questa è considerata la causa della perdita di selettività del processo. L'ipotesi trova riscontro nei risultati, più aderenti ai dati di letteratura rispetto ad altre ipotesi, le quali sono state ugualmente vagliate e successivamente scartate.

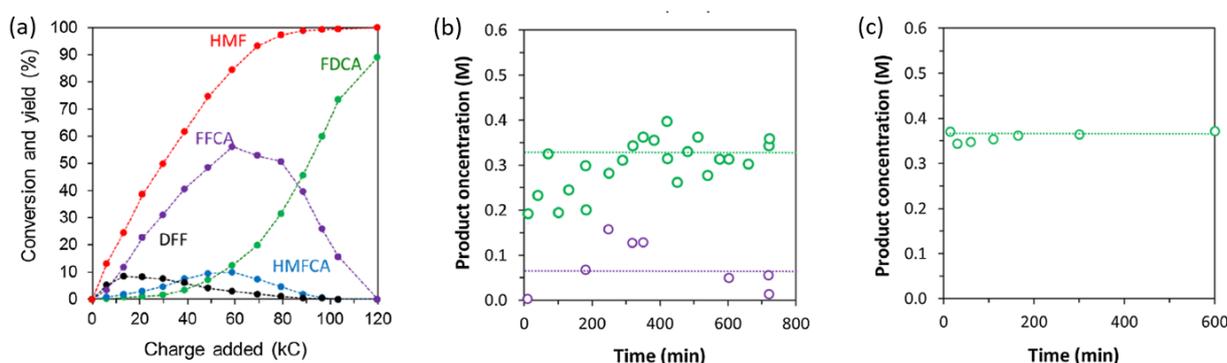


Figura 6.2. (a) Distribuzione dei prodotti in funzione della carica in una cella elettrochimica con elettrodo in Ni/NiOOH di area 100 cm², ad un potenziale applicato di 1,55V vs RHE e in presenza di una soluzione 0,65M HMF + 0,1M Na₂SO₄ (pH 12) corretta in continuo con una soluzione 10M NaOH. (b) concentrazione di FDCA (in verde) e FFCA (in viola) in uscita dal primo elettrolizzatore, alimentato in continuo con 200 ml/h di una soluzione 15%wt HMF + 0,1M Na₂SO₄. (c) concentrazione di FDCA (in verde) e FFCA (in viola) in uscita dal secondo elettrolizzatore, alimentato in continuo con 350 ml/h della soluzione elettrolitica proveniente dall'elettrolizzatore descritto in (b) (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche).

La conversione di HMF e le selettività dei prodotti di reazione sono espresse rispettivamente dalle equazioni 6.1 e 6.2:

$$\text{Conversione di HMF (\%)} = \frac{\text{mol di HMF consumate}}{\text{mol di HMF iniziali}} \times 100\% \quad (6.1)$$

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{mol di prodotto}}{\text{mol di HMF convertite}} \times 100\% \quad (6.2)$$

Per quanto riguarda le correnti 2 e 4, le quantità molari di NaOH sono state calcolate in modo da sopperire al consumo di ioni OH⁻ nelle reazioni di ossidazione e, allo stesso tempo,

mantenere il pH pari a 12 nelle correnti uscenti dai due reattori; nella valutazione delle portate, inoltre, è stata considerata la dissociazione delle specie acide presenti in soluzione.

I risultati dei bilanci sui due volumi di controllo sono riportati rispettivamente in **Tabella 6.3** e **Tabella 6.4**.

Tabella 6.3. Bilanci di materia sul volume di controllo che include il primo reattore.

	Corrente 1			Corrente 2			Corrente 3		
	g/h	ml/h	mol/h	g/h	ml/h	mol/h	g/h	ml/h	mol/h
H₂O	172,88	173,23	9,60	80,86	80,81	4,48	266,73	267,27	14,81
HMF	31,01	25,71	0,25				9,30	7,71	0,07
Na₂SO₄	2,84	1,06	0,02				2,84	1,06	0,02
FDCA							13,38	8,36	0,09
FFCA							2,86	1,91	0,02
HMFCa							9,13	6,52	0,06
NaOH				39,79	18,68	0,9949	0,127	0,059	0,003
Na⁺							22,88	23,55	0,99
TOT	206,73	200,00	9,86	120,44	99,49	5,47	327,17	316,45	16,07

Tabella 6.4. Bilanci di materia sul volume di controllo che include il secondo reattore.

	Corrente 3			Corrente 4			Corrente 5		
	g/h	ml/h	mol/h	g/h	ml/h	mol/h	g/h	ml/h	mol/h
H₂O	266,73	267,27	14,81	52,90	53,01	2,94	328,35	329,00	18,23
HMF	9,30	7,71	0,07						
Na₂SO₄	2,84	1,06	0,02				2,84	1,06	0,02
FDCA	13,38	8,36	0,09				27,92	17,45	0,18
FFCA	2,86	1,91	0,02						
HMFCa	9,13	6,52	0,06				9,13	6,52	0,065
NaOH	0,127	0,059	0,003	26,10	12,26	0,65	0,16	0,07	0,0039
Na⁺	22,88	23,55	0,99				37,79	39,04	1,64
TOT	327,17	316,45	16,07	79,00	65,26	3,59	406,18	393,15	20,14

Inoltre, in **Tabella 6.5** è possibile fare un confronto tra alcuni ulteriori dati sperimentali di letteratura e i risultati ottenuti a partire dalle ipotesi considerate. Le differenze nei calcoli rispetto ai dati sperimentali potrebbero essere state causate dalle approssimazioni fatte o da interpretazioni del sistema che si discostano dalla realtà. In particolare, le portate volumiche calcolate in uscita dai due reattori sono più basse rispetto ai dati sperimentali; ciò può essere dovuto a reazioni che non sono state prese in considerazione per l'assenza di dati, come reazioni secondarie, degradazione di HMF, formazione di acqua per il flusso tra catodo e anodo. In ogni

caso, scopo di questa sezione non è replicare perfettamente il modello TNO ma, piuttosto, avere un'idea dei consumi specifici e dei costi di un impianto a livello industriale.

Tabella 6.5. Confronto fra i dati sperimentali ottenuti da Latsuzbaia *et al.* (2018) e quelli calcolati mediante bilanci.

		Dati sperimentali	Risultati bilanci
Portata volumica corrente 3	ml/h	350	316
Portata volumica corrente 5	ml/h	550	393
Concentrazione FDCA corrente 3	M	0,33	0,27
Concentrazione FDCA corrente 5	M	0,37	0,46
Frazione massica FDCA corrente 5	%wt	5,0%	6,9%
Produttività FDCA	g/h	30	27

6.1.2. Simulazioni su Aspen Plus®

Data la complessità del sistema, è stato deciso di utilizzare il software di simulazione Aspen Plus®, principalmente per avere un quadro più chiaro degli equilibri che si instaurano nei reattori.

Il processo simulato, comprendente solo la sezione di reazione, è rappresentato in **Figura 6.4** e prevede l'utilizzo di un reattore RStoic che rappresenta l'intera sezione di reazione; esso ha in ingresso le correnti 1, 2 e 4 e in uscita una corrente pari alla somma della corrente 5 e dell'idrogeno formatosi al catodo. Inoltre, è stato inserito il separatore rinominato SEP, che divide idealmente la corrente liquida derivante dall'anodo e quella gassosa derivante dal catodo, in modo da valutare separatamente i volumi e quindi le concentrazioni delle specie ioniche nella corrente liquida.

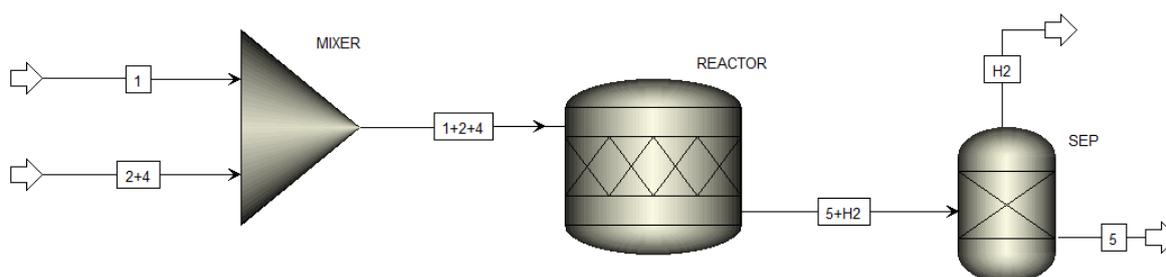


Figura 6.4. Schema di processo utilizzato su Aspen Plus®. Oltre alla sezione di reazione (rappresentata dal reattore RStoic rinominato REACTOR), è stato inserito il separatore SEP, in modo da dividere la corrente liquida derivante dall'anodo e quella di idrogeno derivante dal catodo.

Il metodo scelto è stato ELECNRTL perché adatto allo studio di soluzioni elettrolitiche, sia diluite che concentrate; inoltre, durante la fase di definizione dei componenti, grazie alla funzione *Elec Wizard* mostrata in **Figura 6.5**, è stato possibile definire le reazioni di dissociazione delle specie basiche e di equilibrio dell'acqua, visibili nella sezione *Chemistry* e

riportate in **Figura 6.6** (Aspen Technology, Inc., 2000). Nelle due figure si può notare anche come NaOH compaia sia come componente *Conventional* sia come sale (*Solid*) in grado di dissociarsi nel sistema.

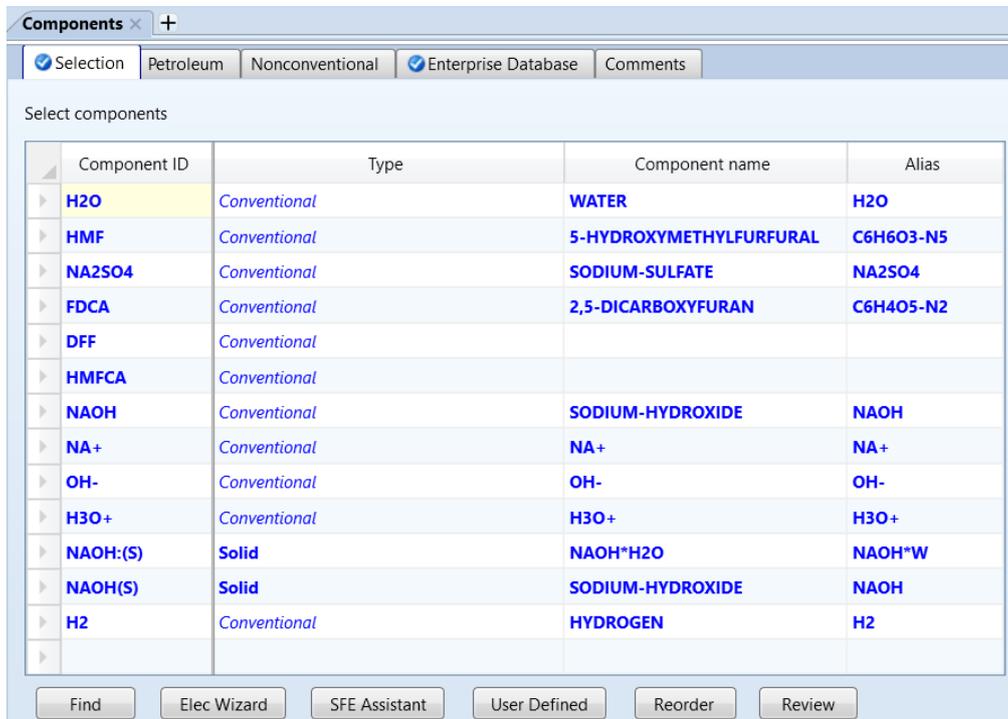


Figura 6.5. Definizione dei componenti in Aspen Plus®. In basso è possibile notare la funzione *Elec Wizard* utilizzata per inserire le reazioni di dissociazione dell'acqua e delle specie basiche.

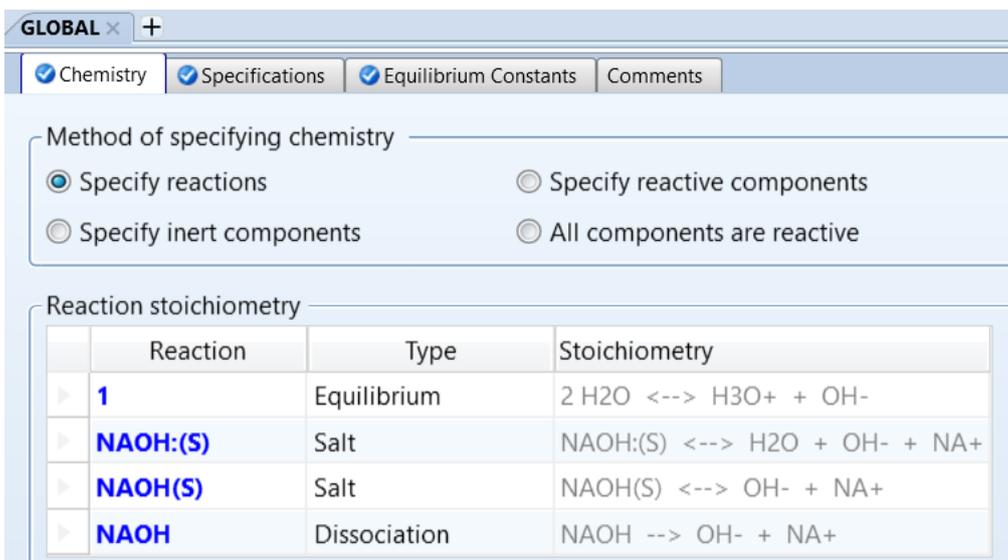


Figura 6.6. Finestra di Aspen Plus® contenente le reazioni di equilibrio dell'acqua e di dissociazione di NaOH, le quali sono create in automatico utilizzando la funzione *Elec Wizard* durante la fase di definizione dei componenti.

Le reazioni simulate sono quelle globali, che prevedono contemporaneamente l'ossidazione di HMF all'anodo e la produzione di idrogeno al catodo, come mostrato in **Figura 6.7**; è possibile notare che le reazioni in cui sono coinvolti gli intermedi DFF e FFCA non sono riportate, in quanto tali specie non sono rilevate in uscita dalla sezione di reazione.

Non è possibile utilizzare il *software* per simulazioni sulla sola semicella anodica, in quanto sarebbe necessario scrivere delle semireazioni con il coinvolgimento di flussi di elettroni, specie non riconosciuta dal database di Aspen Plus®; per simulare la semicella, dunque, bisognerebbe omettere la formazione di elettroni all'anodo e il sistema risulterebbe privo di bilanciamento di cariche.

Rxn No.	Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	Frac. conversion		kmol/hr	0,736842	HMF	HMF + 2 H2O --> FDCA(MIXED) + 3 H2(MIXED)
2	Frac. conversion		kmol/hr	0,263158	HMF	HMF + H2O --> HMFC(MIXED) + H2(MIXED)

Figura 6.7. Finestra di Aspen Plus® contenente le reazioni impostate nel reattore RStoic e i relativi gradi di conversione.

Nella prima simulazione sono stati utilizzati in input i dati ottenuti dai bilanci; i risultati, riportati in **Tabella 6.6**, non tengono conto apparentemente della diluizione all'anodo dovuta alla formazione di acqua, ma solo del suo consumo nelle reazioni globali; per questo motivo il sistema finale appare meno diluito ma, in realtà, all'anodo la quantità di acqua sarà aumentata. L'FDCA formatosi ha una concentrazione massica pari al 7,0%, dunque non si discosta molto dai dati di letteratura (Latsuzbaia *et al.*, 2018).

Tabella 6.6. Risultati prima simulazione Aspen Plus®.

	Corrente 1		Corrente 2+4		Corrente 5+H ₂	
	mol/h	g/h	mol/h	g/h	mol/h	g/h
H₂O	9,60	172,95	7,41	133,49	16,58	298,62
HMF	0,25	31,53				
Na₂SO₄	0,02	2,84			0,02	2,84
FDCA					0,18	28,75
HMFC					0,07	9,35
Na⁺			1,65	37,93	1,65	37,93
OH⁻	1,16E-08	1,97E-07	1,65	28,06	1,65	28,06
H₃O⁺	1,16E-08	2,21E-07	2,86E-18	5,44E-17	2,81E-16	5,34E-15
H₂					0,62	1,25
TOT	9,87	207,32	10,71	199,49	20,76	406,80

Successivamente il processo è stato simulato per una produttività pari a 10000 tonnellate all'anno di FDCA, ottenendo i risultati mostrati in **Tabella 6.7**. Considerando la resa di separazione del 95% e un impianto attivo 8250 ore all'anno, sarà necessario produrre 1276 kg/h di FDCA, con un consumo di circa 1394 kg/h di HMF.

Tabella 6.7. Risultati seconda simulazione Aspen Plus®.

	Corrente 1		Corrente 2+4		Corrente 5+H ₂	
	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h
H₂O	431,4	7771,1	333,2	6003,052	745,4	13427,7
HMF	11,1	1393,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Na₂SO₄	0,9	127,8	0,0	0,0	0,9	127,8
FDCA	0,0	0,0	0,0	0,0	8,2	1276,4
HMFCFA	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	408,3
Na⁺	0,0	0,0	74,1	1702,6	74,1	1702,6
OH⁻	5,23E-07	8,90E-06	74,1	1259,6	74,1	1259,6
H₃O⁺	5,23E-07	9,95E-06	1,30E-16	2,47E-15	1,27E-14	2,42E-13
H₂					27,4	55,2
TOT	443,3	9292,4	481,3	8965,2	932,8	18257,7

6.1.3. Dimensionamento del reattore

Latsuzbaia *et al.* hanno effettuato le prove su un impianto pilota in cui il reattore elettrochimico, Electro Syn Cell®, consiste in una pila formata da due anodi in schiuma di nichel, ognuno dei quali ha un'area di 400 cm², e tre catodi in acciaio inossidabile, anch'essi con un'area di 400 cm² ognuno. Il volume dell'elettrolizzatore è pari a circa 700 mL e la produttività di FDCA raggiunge i 30 g/h; considerando che la resa di separazione è di circa il 95%, si può dedurre che nel reattore siano prodotti circa 31,58 g/h di FDCA.

Le reazioni elettrochimiche sono reazioni superficiali, dunque per incrementare la produttività di un processo elettrochimico dalla scala di laboratorio a quella industriale non è sufficiente usare una strategia basata sulla similitudine geometrica; infatti, ciò potrebbe comportare l'aumento della spesa energetica con l'aumento della distanza inter-elettrodo. Per questo motivo, i reattori elettrochimici industriali sono quasi esclusivamente *flow-cells* che consistono in moduli in parallelo, caratterizzati da distanze inter-elettrodo piccole (0,5-10 mm) combinate ad aree di elettrodo variabili (0,01-16 m²/modulo); il vantaggio di questa strategia è quello di poter scalare il processo applicando una ri-ottimizzazione minima (Noël *et al.*, 2019).

Un aspetto importante da considerare per effettuare lo *scale-up* del reattore, però, è mantenere una similitudine elettrica tra le due unità, cioè fare in modo che le differenze di potenziale (E) e densità di corrente (i) abbiano un rapporto costante nei due casi. Solitamente si utilizza il numero di Wagner, descritto in *equazione 6.3*, in cui k è la conducibilità dell'elettrolita e l la lunghezza caratteristica dell'elettrodo:

$$W_a = \left(\frac{k}{l}\right) \left(\frac{dE}{di}\right) \quad (6.3)$$

Tale numero consente di studiare la distribuzione di densità di corrente in vari punti del reattore e, durante lo *scale-up*, esso deve rimanere costante nei punti delle due unità che sono comparati.

Il vincolo di similitudine elettrica può essere rispettato, più semplicemente, applicando una delle seguenti strategie (Sulaymon et Abbar, 2012):

1. incrementare l'area degli elettrodi tenendo fissa la distanza tra essi;
2. utilizzare un reattore multicella costituito da singole celle disposte in parallelo.

Nel caso in esame, utilizzando le celle Electro Syn Cell[®] servirebbero 40419 unità, con un'area totale dell'anodo di circa 3234 m²; data l'elevata produttività, è opportuno utilizzare celle elettrochimiche più grandi, come Electro Prod Cell[®] (**Figura 6.8**), che è prodotta dalla stessa azienda ed è utilizzata su scala industriale grazie alle maggiori aree di elettrodo, comprese tra 0,4 m² e 16 m². Le differenze tra le due tipologie di cella sono riportate in **Tabella 6.8**.

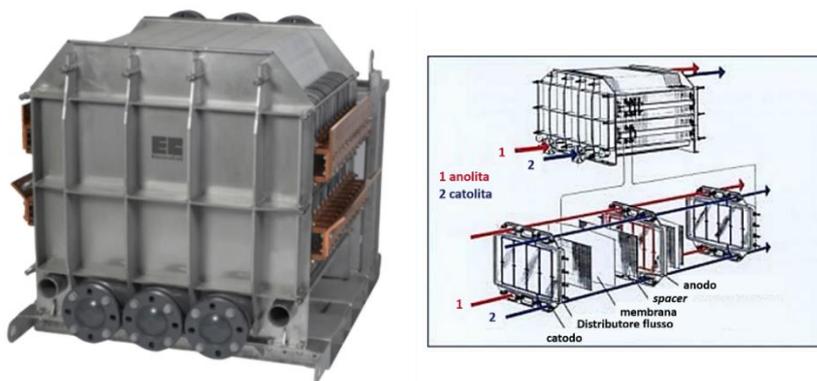


Figura 6.8. A sinistra, la cella commerciale Electro Prod Cell[®]; a destra, la sua rappresentazione schematica (ElectroCell Website con modifiche).

Tabella 6.8. Proprietà delle celle elettrochimiche commerciali Electro Syn Cell[®] ed Electro Prod Cell[®] prodotte da ElectroCell (ElectroCell Website).

		Electro Syn Cell [®]	Electro Prod Cell [®]
Dati elettrici			
Area elettrodo, min - max	m ²	0,04 - 1,04	0,4 - 16
Densità di corrente, max	kA/m ²	4	4
Distanza tra elettrodi	mm	1 - 5	1 - 10
Distanza standard tra elettrodi	mm	5	4
Dimensioni			
Altezza	mm	550	1030
Profondità	mm	238	1040
Lunghezza	mm	>43	>300

In particolare, osservando il range di valori relativi alla distanza tra gli elettrodi, si deduce che è possibile utilizzare il modello Electro Prod Cell[®] mantenendo lo stesso *gap* inter-elettrodo del modello Electro Syn Cell[®] e quindi conservando la similitudine elettrica. In questo modo, scegliendo celle con un'area dell'anodo di un ordine di grandezza più grande (8000 cm²), le unità necessarie ad ottenere la produttività impostata sono 4042.

6.2. Sezione di separazione

L'FDCA prodotto nella sezione di reazione è separato dalla soluzione elettrolitica, in cui è presente in concentrazione 7,0% in peso, mediante cristallizzazione e successiva filtrazione.

La separazione basata su distillazione non è presa in considerazione perché comporterebbe un costo di installazione maggiore e, inoltre, i consumi energetici sarebbero più alti (Triebel *et al.*, 2013; Bello *et al.*, 2020).

A tal proposito, nel 2020 Bello *et al.* hanno riportato un'analisi tecno-economica sulla produzione di FDCA da HMF attraverso un processo termo-catalitico, indagando due diverse alternative processistiche di *downstream* per il recupero di FDCA (**Figura 6.9**):

1. scenario A: cristallizzazione, eseguita a 2,5 bar e 25 °C;
2. scenario B: distillazione sottovuoto, condotta a 0,55 bar.

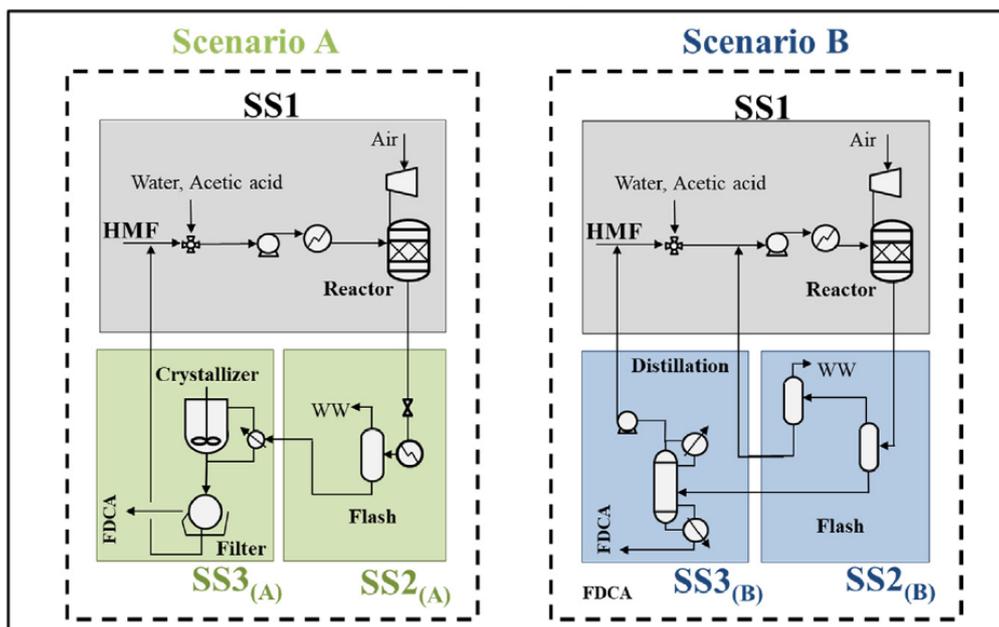


Figura 6.9. Rappresentazione schematica di un processo termo-catalitico di produzione di FDCA da HMF. Il processo è suddiviso in una sezione di reazione (SS1), una di flash (SS2) ed una di separazione del prodotto (SS3). Sono proposti due scenari di downstream per il recupero del prodotto (sezione SS3): lo scenario A prevede l'utilizzo di cristallizzazione, mentre lo scenario B si avvale della distillazione (Bello *et al.*, 2020 con modifiche).

I risultati dello studio in termini di consumi specifici sono riportati in **Tabella 6.9**. È possibile notare come, nella sezione relativa alla separazione (SS3), i consumi energetici siano maggiori nel caso di distillazione, nonostante si operi con un certo grado di vuoto per abbassare la temperatura di ebollizione di FDCA, pari a 420°C a pressione atmosferica.

Per quanto riguarda la sezione di reazione (SS1) e quella di flash (SS2), esse sono state inserite per completezza ma il processo descritto si differenzia da quello proposto nel presente lavoro di Tesi e quindi tali dati non possono essere presi da esempio. Infatti, Bello *et al.* fanno riferimento ad un processo termo-catalitico che ha luogo a 100°C e 10 bar e che, di conseguenza, richiede scambiatori di calore e flash nel *downstream* per riportare il sistema in condizioni più miti prima della separazione del prodotto.

Tabella 6.9. Confronto dei consumi specifici di un processo termo-catalitico di produzione di FDCA da HMF nel caso di due diversi scenari di downstream per il recupero del prodotto (Bello et al., 2020).

		Scenario A	Scenario B
SS1: sezione di reazione			
Acido acetico	kg/kg _{FDCA}	3,67	3,92
Acqua	kg/kg _{FDCA}	5,5	5,88
HMF	kg/kg _{FDCA}	0,82	0,82
Catalizzatore	kg/kg _{FDCA}	0,04	0,039
Elettricità	kW _e /kg _{FDCA}	1,87	2,06
Energia di riscaldamento	kW _{th} /kg _{FDCA}	14,08	8,92
Energia di raffreddamento	kW _{th} /kg _{FDCA}	1,40	1,98
SS2: flash			
Energia di riscaldamento	kW _{th} /kg _{FDCA}	-	65,26
Energia di raffreddamento	kW _{th} /kg _{FDCA}	11,97	74,47
Elettricità	kW _e /kg _{FDCA}	0,02	-
SS3: sezione di separazione			
Energia di riscaldamento	kW _{th} /kg _{FDCA}	-	8,24
Energia di raffreddamento	kW _{th} /kg _{FDCA}	3,69	8,42
Elettricità	kW _e /kg _{FDCA}		0,00114

Inoltre, dallo studio LCA (*Life Cycle Assessment*) dei due scenari di *downstream*, risulta che lo scenario B ha un impatto ambientale maggiore rispetto allo scenario A; in particolare, lo scenario A presenta un impatto minore del 48% in GW, del 3% in OD, del 28% in OF, del 27% in TA, del 46% in FE, del 34% in ME, del 46% in FET, del 47% in MET, del 32% in HT e, infine, del 50% in FS. In termini assoluti, nello scenario A la sezione più impattante è quella di reazione (SS1A), mentre nello scenario B le emissioni sono legate prevalentemente alla sezione di separazione (SS2B e SS3B) per i suoi maggiori consumi energetici (Bello *et al.*, 2020).

6.2.1. Cristallizzazione

Durante la fase di cristallizzazione uno dei punti più critici è preservare la purezza di FDCA (H₂-FDCA, **Figura 6.10c**), limitando la formazione dei sali da esso derivanti (Na₂-FDCA e NaH-FDCA, in **Figura 6.10a,b**).

Nel 2014 Van Spronsen *et al.* hanno brevettato una tecnica di separazione che si sviluppa in due step: il primo consiste in una cristallizzazione con abbassamento della temperatura fino al punto eutettico (-7 °C) e formazione di cristalli solidi di Na₂-FDCA e ghiaccio; dopo la separazione del sale dalla soluzione madre, nel secondo step esso è disciolto nuovamente in acqua, si aggiunge H₂SO₄ fino al raggiungimento di pH 1 e, per precipitazione, si ottengono cristalli di FDCA con purezza maggiore del 99%. La scelta di cristallizzare preliminarmente in condizioni eutettiche consente di limitare la presenza di impurezze; infatti, utilizzando direttamente la cristallizzazione con *pH-shift*, la purezza di FDCA non supererebbe l'87%.

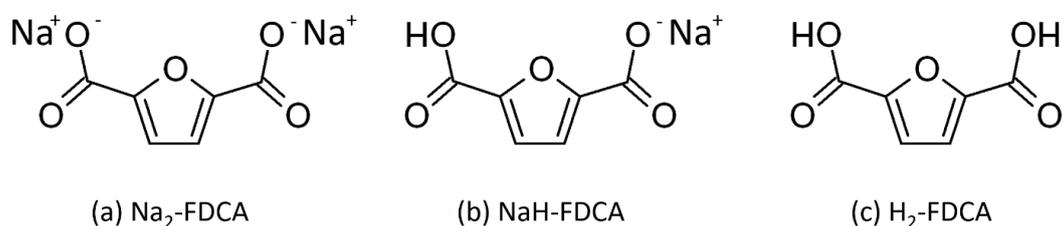


Figura 6.10. Rappresentazione schematica di: (a) sale derivante da FDCA; (b) acido monocarbossilico derivante da FDCA; (c) FDCA in forma acida (Crockatt *et al.*, 2020 con modifiche).

Uno studio più recente proposto da Crockatt *et al.* (2020) prevede un processo di separazione basato solo su cristallizzazione con abbassamento di pH, ottenuto mediante aggiunta di H₂SO₄ alla soluzione elettrolitica da trattare. Anche in questo caso il processo si sviluppa in due step: nel primo cristallizzatore il pH è ridotto in modo tale da formare prevalentemente NaH-FDCA, mentre nel secondo step l'ulteriore riduzione di pH consente la precipitazione di FDCA puro. L'utilizzo di NaH-FDCA come intermedio garantisce un minore contenuto di impurezze, consentendo di ottenere cristalli di FDCA completamente incolori; inoltre, l'apparato di separazione è semplificato rispetto a quello proposto precedentemente da Van Spronsen *et al.*

La cristallizzazione con *pH-shift* è una tecnica molto diffusa per il recupero di acidi carbossilici e il valore di pH raggiunto è un parametro importante per garantire rese elevate perché da esso dipende la solubilità dell'acido in acqua (Gausmann *et al.*, 2020). Nel caso in esame è utilizzato lo schema proposto da Latsuzbaia *et al.*, ottimizzato sperimentalmente, che consiste in due cristallizzatori in serie, con un abbassamento del pH dapprima a 3 e successivamente fino ad 1.

Le reazioni coinvolte sono quelle di equilibrio della dissociazione di FDCA in acqua, espresse dalle equazioni 6.4 e 6.5, in cui sono riportati i rispettivi *pK_a* (European Chemicals Agency Website); affinché ci sia precipitazione è necessario che il valore di pH scelto sia inferiore rispetto al *pK_a*, quindi al di sotto di 2,3 (Wahlberg, 2020).



Mediante tali reazioni di equilibrio è stato possibile determinare la concentrazione di ioni H_3O^+ funzionale all'abbassamento di pH e, dunque, le quantità di soluzione H_2SO_4 al 96% in peso da alimentare in ciascuno dei due cristallizzatori. In **Tabella 6.10** e **Tabella 6.11** sono riportati i risultati rispettivamente del primo e del secondo cristallizzatore: in particolare, nel primo si nota la formazione prevalente del monosale di FDCA che, nel secondo step, è trasformato in acido dicarbossilico. In questa fase è stata trascurata la dissociazione di HMFCa perché si ipotizza che, data la sua esigua quantità, ciò non sposti significativamente gli equilibri.

Tabella 6.10. Portate in ingresso e concentrazioni di equilibrio delle specie acide che partecipano alle reazioni di dissociazione nel primo cristallizzatore. L'equilibrio 1 coinvolge l'equazione 6.5, mentre l'equilibrio 2 si riferisce alla reazione in equazione 6.4.

Cristallizzatore 1 (pH 3)			
Portate volumiche in ingresso			
H_2SO_4 96% wt	totale in ingresso		
L/h	L/h		
2980	17681		
Concentrazioni all'equilibrio			
	C_{ingresso}	$C_{\text{equilibrio1}}$	$C_{\text{equilibrio2}}$
	mol/L	mol/L	mol/L
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	0,529	0,0764	0,001
$[\text{FDCA}^{2-}]$	0,462	0,00944	0,00944
$[\text{FDCA}^-]$		0,453	0,378
$[\text{FDCA}]$			0,0754

Tabella 6.11. Portate in ingresso e concentrazioni di equilibrio delle specie acide che partecipano alle reazioni di dissociazione nel secondo cristallizzatore. L'equilibrio 1 coinvolge l'equazione 6.5, mentre l'equilibrio 2 si riferisce alla reazione in equazione 6.4.

Cristallizzatore 2 (pH 1)			
Portate volumiche in ingresso			
soluzione H_2SO_4 96% wt	totale in ingresso		
L/h	L/h		
933	18615		
Concentrazioni all'equilibrio			
	C_{ingresso}	$C_{\text{equilibrio1}}$	$C_{\text{equilibrio2}}$
	mol/L	mol/L	mol/L
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	0,451	0,444	0,1
$[\text{FDCA}^{2-}]$	0,00897	0,00260	0,00260
$[\text{FDCA}^-]$	0,359	0,365	0,0208
$[\text{FDCA}]$	0,0716	0,0716	0,416

La resa di cristallizzazione, calcolata mediante l'equazione 6.6, è pari al 96,4%. Tale risultato è coerente con il valore della resa globale di separazione del 95% ottenuto da Latsuzbaia *et al.*; infatti, la corrente uscente dai cristallizzatori è sottoposta a filtrazione per separare la frazione solida ottenuta e, durante quest'ultima fase, si può ragionevolmente supporre che si perda un altro 1,4% di FDCA.

$$Y_{sep.} = \frac{g \text{ cristalli FDCA}}{g \text{ FDCA}^{2-} \text{ in ingresso sez. sep.}} = \frac{0,416 \frac{mol}{L} \times 18615 \frac{L}{h} \times 156,09 \frac{g}{mol}}{0,462 \frac{mol}{L} \times 17681 \frac{L}{h} \times 154,07 \frac{g}{mol}} = 0,964 \quad (6.6)$$

Il cristallizzatore è progettato come un MSMPR (*Multiple Mixed Suspension-Mixed Product Removal*); in particolare, esso è valutato come un *vessel* agitato con un tempo di permanenza pari a 10 minuti (Triebel *et al.*, 2013; Latsuzbaia *et al.*, 2018; Wahlberg, 2020). Considerando un volume di liquido in ciascuno dei cristallizzatori pari all'80%, i volumi delle due apparecchiature sono rispettivamente 3,7 m³ e 3,9 m³.

6.2.2. Filtrazione

L'FDCA precipitato si presenta sottoforma di cristalli che si suppone abbiano le dimensioni di particelle di sabbia fine, con diametro tra 50 e 250 µm. La corrente liquida con la frazione solida sospesa è inviata ad un filtro a tamburo rotante sottovuoto (Vacuum Drum Filter YU in **Figura 6.11**, prodotto dall'azienda Andritz), ottenendo la separazione dei cristalli di FDCA, recuperati nel retentato (Bello *et al.*, 2020; Wahlberg, 2020). La scheda tecnica del filtro commerciale e i parametri di processo scelti sono riportati in **Tabella 6.12**.



Figura 6.11. A sinistra, il vacuum drum filter YU prodotto dall'azienda Andritz; a destra, particolare del tamburo forato (Andritz Website).

Tabella 6.12. Scheda tecnica del filtro a tamburo sottovuoto YU prodotto dall'azienda Andritz (Andritz Website).

		Scheda tecnica	Parametri processo
Dimensione particelle	µm	50 - 300	50
Area del filtro	m ²	0,1 - 35	10
Capacità di filtrazione (J _f), max	L/m ² /h	4500	2250
Temperatura operativa, max	°C	95	20
Portata di solidi, max	kg/m ² /h	3500	-
Velocità di rotazione, max	rpm	30	15

L'area totale del filtro, pari a 10 m^2 , è calcolata mediante l'equazione 6.7, in cui l'area nominale è maggiorata del 20% per avere un margine di sicurezza:

$$A_{\text{filtro,tot}+20\%} = 1,2 \times A_{\text{filtro,tot}} = 1,2 \times \frac{F_{IN}}{J_f} = 1,2 \times \frac{18615 \frac{L}{h}}{2250 \frac{L}{\text{m}^2 h}} \approx 10 \text{ m}^2 \quad (6.7)$$

Considerando un'area del singolo filtro pari a 10 m^2 e introducendo un'unità aggiuntiva per motivi di manutenzione, il sistema di filtrazione sarà costituito da due unità, come espresso in equazione 6.8.

$$\text{Numero unità} = \frac{A_{\text{filtro,tot}+20\%}}{A_{\text{singolo filtro}}} + 1 = \frac{10 \text{ m}^2}{10 \text{ m}^2} + 1 = 2 \quad (6.8)$$

L'efficienza di filtrazione è stata calcolata sulla base dei dati di letteratura e della resa di cristallizzazione ricavata dall'equazione 6.6. Il valore ottenuto del 98,5% (equazione 6.9) è coerente con il dato ricavato da letteratura, pari al 98% (Triebel *et al.*, 2013; Wahlberg, 2020).

$$\text{Efficienza filtrazione} = \frac{\text{Resa globale sep.}}{\text{Resa cristal.}} = \frac{95\%}{96,4\%} = 98,5\% \frac{g_{\text{FDCA,rec.}}}{g_{\text{FDCA,in}}} \quad (6.9)$$

Il filtro commerciale scelto comprende le fasi di lavaggio e asciugatura del retentato, dunque non sono necessarie apparecchiature aggiuntive.

Al termine del processo è possibile ottenere $1212,5 \text{ kg/h}$ di cristalli di FDCA da introdurre sul mercato; allo stesso tempo, l'idrogeno formatosi al catodo è separato per la successiva commercializzazione, con una portata pari a $55,2 \text{ kg/h}$.

Si ipotizza che l'acqua utilizzata nel processo e recuperata nel permeato sia sottoposta a un trattamento di scambio ionico per separare la frazione ionica in essa contenuta e, in questo modo, ricircolata a valle della sezione di reazione a meno di uno spurgo pari al 10% in peso, in modo da limitarne il consumo a un make-up di circa 1689 kg/h .

6.3. Consumi specifici

I consumi specifici legati alle materie prime sono stati valutati a partire dai calcoli effettuati nei paragrafi precedenti. Il consumo di elettricità (w) nella sezione di reazione, invece, è ricavato dall'equazione 6.10, in cui z è il numero di elettroni che partecipa alla reazione, F la costante di Faraday, E il potenziale di cella, θ l'efficienza faradica e M il peso molecolare di FDCA (Latsuzbaia *et al.*, 2018):

$$w = \frac{zFE_{\text{cella}}}{\eta_i M} = \frac{6 \frac{\text{mol}_{e^-}}{\text{mol}_{\text{FDCA}}} \times 96485 \frac{C}{\text{mol}_{e^-}} \times 2,3 V}{0,84 \times 0,156 \frac{\text{kg}_{\text{FDCA}}}{\text{mol}_{\text{FDCA}}}} = 10,2 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{FDCA}}} \approx 2,7 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}_{\text{FDCA}}} \quad (6.10)$$

Il valore di potenziale di cella usato è una media tra i valori $2,1 \text{ V}$ e $2,5 \text{ V}$ relativi ai due diversi step di reazione; l'efficienza faradica dell'84% è un dato fornito da Latsuzbaia *et al.* (2018).

Al consumo di elettricità della sezione di reazione bisogna aggiungere l'energia spesa per agitare i due cristallizzatori che, da regole empiriche, è supposto pari a 5 hp/1000 gal, cioè 0,82 kW per ogni m³ di liquido contenuto (Wahlberg, 2020); tuttavia, il risultato è pari a 0,004 kWh/kg FDCA e, dunque, è trascurabile.

In **Tabella 6.13** sono sintetizzati i consumi specifici calcolati per l'impianto che produce 1212,5 kg/h di cristalli di FDCA.

Tabella 6.13. Tabella riassuntiva dei consumi specifici del processo calcolati rispetto ai kg di FDCA in cristalli in uscita dal sistema di separazione.

Consumi specifici		
Elettricità	kWh/kg _{FDCA}	2,7
HMF	kg/kg _{FDCA}	1,15
H₂O (distillata)	L/ kg _{FDCA}	1,39
NaOH	kg/ kg _{FDCA}	2,44
Na₂SO₄	kg/ kg _{FDCA}	0,11
H₂SO₄ 96%wt	L/ kg _{FDCA}	3,23

6.4. Valutazione economica

6.4.1. Costi operativi

Per valutare i costi operativi sono stati innanzitutto ricavati i prezzi unitari delle materie prime e dell'elettricità, riportati in **Tabella 6.14**.

Per quanto riguarda l'HMF, il prezzo utilizzato è il *minimum selling price* (MSP) ottenuto dall'analisi tecno-economica di un processo in cui il fruttosio è convertito all'80%, con una selettività in HMF dell'83% (Kazi *et al.*, 2011).

Tabella 6.14. Costi unitari delle materie prime utilizzate nel processo oggetto di studio.

Costi unitari			
Elettricità	€/kWh	0,0856	European Commission Website (2020)
HMF	€/kg	0,915	Kazi <i>et al.</i> , 2011
H₂O (distillata)	€/L	0,292	Acqua Distillata Website
NaOH	€/kg	0,325	Alibaba Website
Na₂SO₄	€/kg	0,200	Alibaba Website
H₂SO₄ 96%wt	€/L	0,167	Wahlberg <i>et al.</i> , 2020

Successivamente, sulla base del consumo di materie prime, sono stati calcolati i costi annuali (**Tabella 6.15**), considerando che il processo opera per 8250 ore all'anno. Il risultato ottenuto

è pari a circa 30.433.060 €/y, di cui l'elettricità costituisce solo il 7,5%, mentre le spese prevalenti sono da attribuire all'HMF (34,6%).

La produzione unitaria di H₂ al catodo è uguale a circa 0,046 kg/kg_{FDCA} e, considerando il prezzo unitario dell'H₂ pari a 1,135 €/kg (Kim *et al.*, 2020), il ricavo annuo associato alla sua commercializzazione è di 517.484 €. Dunque, sottraendo tale guadagno ai costi delle materie prime, il risultato dei costi variabili è pari a 29.915.576 €/y.

Tabella 6.15. Tabella riassuntiva dei consumi annuali di materie prime e dei conseguenti costi operativi.

	Consumo annuale		Costo annuale	
Elettricità	26.617	MWh/y	2.278.423	€/y
HMF	11.497	ton/y	10.521.617	€/y
H₂O (distillata)	13.963	m ³ /y	4.069.172	€/y
NaOH 10M	24.438	ton/y	7.942.361	€/y
Na₂SO₄	1.055	ton/y	210.934	€/y
H₂SO₄ 96%wt	32.341	m ³ /y	5.410.553	€/y
Totale			30.433.060	€/y

6.4.2. Costi fissi sezione di reazione

Per valutare il costo dell'elettrolizzatore è stato utilizzato il modello MatLab *open-source* elaborato da Orella *et al.* (2019) al fine di valutare la fattibilità tecno-economica di processi elettrochimici generici. Tale modello simula in modo accurato una certa varietà di processi senza la necessità di approfondire le specifiche del singolo processo, grazie ad uno schema generico suddiviso in tre unità (**Figura 6.12**):

1. pretrattamento, che include la preparazione della soluzione elettrolitica e il suo ricircolo;
2. elettrolisi, caratterizzata da celle elettrochimiche elettricamente in serie ed idraulicamente in parallelo;
3. separazione, che consente di ricavare informazioni sull'ordine di grandezza dei costi del *downstream* grazie a correlazioni di Sherwood sul *mass transfer* e a relativi grafici in cui il costo unitario di separazione dipende da quantità e tipo di sostanza da separare.

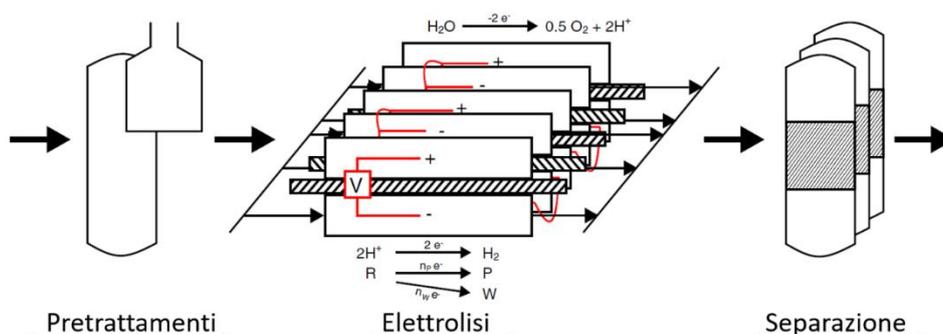


Figura 6.12. Schema del processo elettrochimico generico utilizzato per elaborare un modello MatLab di fattibilità tecno-economica (Orella *et al.*, 2019 con modifiche).

Dalla **Figura 6.12** è possibile notare come il modello originario sia applicato a processi elettrochimici in cui la riduzione di una specie generica al catodo è accoppiata con la reazione di evoluzione dell'O₂ all'anodo. Tale modello è stato adattato al caso in esame in cui, al contrario, la reazione generica è quella di ossidazione all'anodo, mentre al catodo ha luogo la riduzione dell'acqua con produzione di H₂; a tal fine, sono state modificate le condizioni di *set-up* del file MatLab "EconomicCase" compreso nel pacchetto *open-source* fornito da Orella *et al.* Il costo della sezione di reazione è dato dal costo capitale dei moduli in cui è suddiviso il reattore ($C_{cap, elettrolizzatore}$, calcolato come in *equazione 6.11*) a cui sono aggiunti i costi di pompe, scambiatori di calore e *piping* associati ai moduli di reazione ($C_{cap, BOP}$, calcolato come in *equazione 6.12*).

$$C_{cap, elettrolizzatore} = A_{elettro} (F_{cap, elettro} + \rho_{cat} F_{cat}) \quad (6.11)$$

$$C_{cap, BOP} = A_{elettro} F_{cap, BOP} \quad (6.12)$$

Nelle equazioni, $A_{elettro}$ corrisponde all'area dell'elettrolizzatore, il cui valore è restituito dal modello MatLab e approssima molto bene quello calcolato in precedenza (3234 m²); $F_{cap, elettro}$ e $F_{cap, BOP}$ sono i costi per unità di area rispettivamente dell'elettrolizzatore e delle apparecchiature ad esso collegate, mentre ρ_{cat} e F_{cat} si riferiscono alla carica di catalizzatore e al suo costo unitario.

I dati inseriti nel set-up del modello MatLab per il calcolo dei costi fissi della sezione di reazione sono riportati in **Tabella 6.16**.

Tabella 6.16. Parametri inseriti nel set-up del modello MatLab per lo studio di fattibilità del processo elettrochimico di produzione di FDCA da HMF.

Parametri di set-up del modello MatLab			
$F_{cap, elettro}$	8.820	€/m ²	Orella <i>et al.</i> , 2019
$F_{cap, BOP}$	12.714	€/m ²	Orella <i>et al.</i> , 2019
ρ_{cat}	0,003	mg Ni/cm ²	Latsuzbaia <i>et al.</i> , 2019
F_{cat}	13,9274	€/kg	Markets Insider Website

I dati di costo restituiti dal modello sono pari a 28.735.000 € per i costi capitali e 41.413.000 € per il BOP. In totale, dunque, la sezione di reazione ha un costo fisso pari a 70.148.000 €. Tuttavia, per la valutazione del costo del venduto presentata nei paragrafi successivi, il costo BOP della sezione di reazione non è preso in considerazione perché è già considerato, in larga parte, nei costi totali dell'impianto eretto (CFIE).

Il modello proposto da Orella *et al.* (2019) non è stato usato per valutare i costi della sezione di separazione perché si tratterebbe di risultati puramente indicativi, che non tengono conto del tipo di separazione concretamente realizzato.

6.4.3. Costi fissi sezione di separazione

Per valutare i costi dei cristallizzatori sono stati utilizzati studi relativi a un sito produttivo di ambito farmaceutico, adattati al caso in esame mediante opportuni indici e sulla base della correlazione costo-capacità espresso in *equazione 6.13* (Diab *et Gerogiorgis*, 2017):

$$P_B = \frac{CEPCI_B}{CEPCI_A} f P_A \left(\frac{S_B}{S_A} \right)^n \quad (6.13)$$

P_i si riferisce al costo dell'apparecchiatura che ha una capacità S_i , l'esponente n dipende dal tipo di apparecchiatura ed f è un fattore che tiene conto di considerazioni progettuali al variare della capacità dell'apparecchiatura. Il CEPCI è un indice economico che consente di valutare il costo attuale dal confronto con il costo della stessa apparecchiatura comprata in un anno di riferimento. I valori utilizzati sono riportati in **Tabella 6.17**.

Tabella 6.17. Parametri di costo utilizzati per la valutazione economica del sistema di cristallizzazione.

Apparecchiatura	Anno RIF.	CEPCI		P_A	S_A	n	f
-	-	2007	2017	€	m ³	-	%
Cristallizzatore	2007	525,4	558,3	381.495	3	0,53	1,033

Al costo di acquisto valutato attraverso l'*equazione 6.13* bisogna aggiungere il costo di installazione dell'apparecchiatura, che si suppone essere il 43% di P_B (Diab *et Gerogiorgis*, 2017). In questo modo il costo finale dei due cristallizzatori è pari a 668.005 € e 686.252 €.

Il sistema di filtrazione commerciale utilizzato ha un costo pari a 306.900 € per ogni unità (*bare module cost*), dunque il costo fisso totale dell'apparato filtrante (due unità) è pari a 613.800 € (Wahlberg *et al.*, 2020).

Il costo per la separazione dell'idrogeno prodotto al catodo è stato preso in considerazione mediante regole empiriche basate su correlazioni di Sherwood e relativi grafici, nei quali il costo del *downstream* è funzione della quantità di miscela/soluzione che passa attraverso l'apparato di separazione e il tipo di sostanza da separare. Nel caso di sostanze gassose, si assume un prezzo unitario di separazione pari a 0,001 \$ per kg soluzione/miscela da trattare, cioè 0,00083 €/kg (Orella *et al.*, 2019). Dunque, il sistema di separazione di H₂ ha un costo pari a 2.492.823 €. L'idrogeno separato è pari a 0,046 kg/kg_{FDCA} ed è commercializzato con un costo unitario di 1,135 €/kg (Kim *et al.*, 2020).

6.4.4. Costi fissi impianto

Per calcolare i costi fissi dell'impianto sono state utilizzate le correlazioni di Guthrie (1969), espresse mediante le equazioni da 6.14 a 6.34, in cui compaiono i parametri e i fattori moltiplicativi riassunti in **Tabella 6.18**:

$$C = \text{Costo apparecchiature} = \sum_i (\text{costo apparecchiatura})_i \quad (6.14)$$

$$BMC = \text{Bare module cost} = f_1 \times C \quad (6.15)$$

$$TMC = \text{Total module cost} = f_2 \times C \quad (6.16)$$

$$CIBL = \text{Costo impianto IBL (Inside Battery Limits)} = TMC \quad (6.17)$$

$$CFIE = \text{Costo impianto fisico eretto} = CIBL - I \quad (6.18)$$

$$I = \text{Costi ingegneria} = f_3 \times CFIE \quad (6.19)$$

$$O = \text{Offsites} = f_4 \times CIBL \quad (6.20)$$

$$A = \text{Costi avviamento} = f_5 \times (CFIE + O) \quad (6.21)$$

$$CF = \text{Capitale fisso} = CIBL + O + A \quad (6.22)$$

$$L = \text{Costo del personale} = K \times N \times Q^{-0,76} \times Q \times \text{salario} \times \text{giorni lavorativi} \quad (6.23)$$

$$M = \text{Manutenzione} = f_6 \times CFIE \quad (6.24)$$

$$R = \text{Costi fissi reparto} = f_7 \times CTV \quad (6.25)$$

$$F = \text{Costi generali di fabbrica} = f_8 \times (L + M) \quad (6.26)$$

$$S = \text{Costi generali di sede} = f_9 \times (L + M) \quad (6.27)$$

$$\text{Totale costi fissi esercizio} = L + M + R + F + S \quad (6.28)$$

$$\text{Assistenza alla produzione} = f_{10} \times CTV \quad (6.29)$$

$$\text{Costi commerciali} = f_{11} \times CTV \quad (6.30)$$

$$CC = \text{Capitale circolante} = f_{13} \times CTV \quad (6.31)$$

$$\text{Oneri capitale circolante} = f_{12} \times CC \quad (6.32)$$

$$\text{Ammortamento} = \frac{CF}{\text{anni ammortamento}} \quad (6.33)$$

$$\begin{aligned} \text{Totale costi fissi} \\ &= \text{Totale costi esercizio} + \text{assistenza alla produzione} \\ &+ \text{costi commerciali} + \text{oneri capitale circolante} \\ &+ \text{ammortamento} \end{aligned} \quad (6.34)$$

Bisogna sottolineare che nel caso in esame i costi delle apparecchiature calcolati nei paragrafi precedenti sono già comprensivi dei costi diretti e indiretti di acquisto ed installazione (*bare module cost*), dunque dalla loro sommatoria si ottiene già il valore di BMC, senza la necessità di applicare l'equazione 6.15.

Tabella 6.18. Parametri per la valutazione economica dei costi fissi di impianto (Guthrie, 1969)

Parametri valutazione economica		
f₁		2,38
f₂		3,48
f₃		0,20
f₄		0,20
f₅		0,04
f₆		0,03
f₇		0,01
f₈		0,05
f₉		0,10
f₁₀		0,02
f₁₁		0,01
f₁₂		0,04
f₁₃		0,35
K	anni	20
N	sezioni processo	2
Salario	€/h	14,11

Al fine della valutazione economica si considera un ammortamento lineare sull'intero ciclo di vita dell'impianto, considerato pari a 20 anni.

Il salario lordo del personale è stato valutato da una media aritmetica dei salari di operai con diverse mansioni in industria chimica in Italia nel 2021 (Business Online Website).

6.4.5. Costo del venduto (MSP)

Dopo aver calcolato i costi fissi totali annui e quelli variabili, è stato valutato il costo del venduto annuo, utilizzando l'equazione 6.35:

$$\text{Costo totale del venduto (MSP)} = \text{Totale costi fissi} + \text{Totale costi variabili} \quad (6.35)$$

Il valore ottenuto dalla vendita di FDCA è pari a 36.784.869 €/y considerando il NPV (*Net Present Value*) pari a zero al termine del ciclo di vita dell'impianto. In **Tabella 6.19** sono riassunti i costi dell'impianto suddivisi nelle diverse categorie e il conseguente costo del venduto ottenuto.

Dai risultati è possibile notare il basso impatto delle *utilities* (circa il 17,1%) e dei costi fissi (18,4%) sul prezzo del prodotto; al contrario, le materie prime rappresentano una larga parte del prezzo finale dell'FDCA (64,5%).

Tabella 6.19. Tabella riassuntiva dei costi dell'impianto e del conseguente costo del venduto ottenuto.

COSTO TOTALE DEL VENDUTO						
Prodotto	FDCA da ossidazione elettrochimica di HMF					
Potenzialità	1,21	T/h	8250	h/y	10.000	T/y
CFIE (CF Impianto Eretto)			40.207.724	€		
Capitale fisso			59.893.426	€		
Costi di ingegneria			8.041.545	€		
Off-sites			9.649.854	€		
Costi di avviamento			1.994.303	€		
Capitale circolante			12.874.704	€/y		
PRODUZIONE 100%						
	Fabbisogno unitario		€/U	Fabbisogno annuo		€/y
	U	U/kg _{FDCA}		U	U/y	
COSTI VARIABILI						
Materie prime						
HMF	kg	1,15	0,915	ton	11.497	10.521.617
NaOH	kg	2,44	0,325	ton	24.438	7.942.361
Na ₂ SO ₄	kg	0,11	0,200	ton	1.055	210.934
H ₂ SO ₄	L	3,23	0,167	m ³	32.341	5.410.553
TOTALE MATERIE PRIME						24.085.465
Recuperi						
H ₂	kg	0,046	1,135	ton	456	517.484
TOTALE RECUPERI						517.484
Utilities						
Elettricità	kWh	2,7	0,0856	MWh	26.617	2.278.423
H ₂ O	L	1,39	0,292	m ³	13.963	4.069.172
TOTALE UTILITIES						6.347.595
TOTALE COSTI VARIABILI						29.915.576
COSTI FISSI						
<i>COSTI FISSI DI ESERCIZIO</i>						
Personale di servizio						435.715
Manutenzione						1.206.232
Costi fissi di reparto						367.849
Costi generali di fabbrica						82.097
Costi generali di sede						164.195
TOTALE COSTI FISSI DI ESERCIZIO						2.256.088
Assistenza alla produzione						735.697
Costi commerciali						367.849
<i>ONERI CAPITALE</i>						
Oneri capitale circolante						514.988
Ammortamenti						2.994.671
TOTALE COSTI FISSI						6.869.293
COSTO TOTALE DEL VENDUTO (MSP)						36.784.869

Il *minimum selling price* ottenuto dall'analisi tecno-economica, uguale a circa 3,67 €/kg, non è confrontabile con l'attuale valore di mercato dell'acido tereftalico, pari a 1,445 €/kg (Kim et al., 2020), che dovrebbe essere sostituito dall'FDCA come monomero per la produzione di polimeri. Ciò può essere dovuto al costo dell'HMF che incide per il 28,2% e alla bassa resa del processo (70%) che porta ad un incremento dei consumi specifici di materie prime; infine, un altro motivo potrebbe essere legato alle condizioni estreme di pH tra la sezione di reazione e quella di separazione, che rendono necessario l'utilizzo di grandi quantità di specie chimiche acide e basiche, con un'incidenza del 36,4% sul prezzo di FDCA.

Successivamente, è stato valutato come varia il prezzo unitario di FDCA al variare della sua produttività annua (**Figura 6.13**). L'andamento mostra una diminuzione esponenziale del *minimum selling price* all'aumentare della produttività, fino a raggiungere un *plateau* di circa 3,61 €/kg per produttività superiori a 75.000 ton/y di FDCA. Dunque, si evince che anche aumentando la produttività rispetto a quella fissata di 10.000 ton/anno, il prezzo di vendita dell'FDCA non sarebbe comunque competitivo con quello dell'acido tereftalico per il processo considerato.

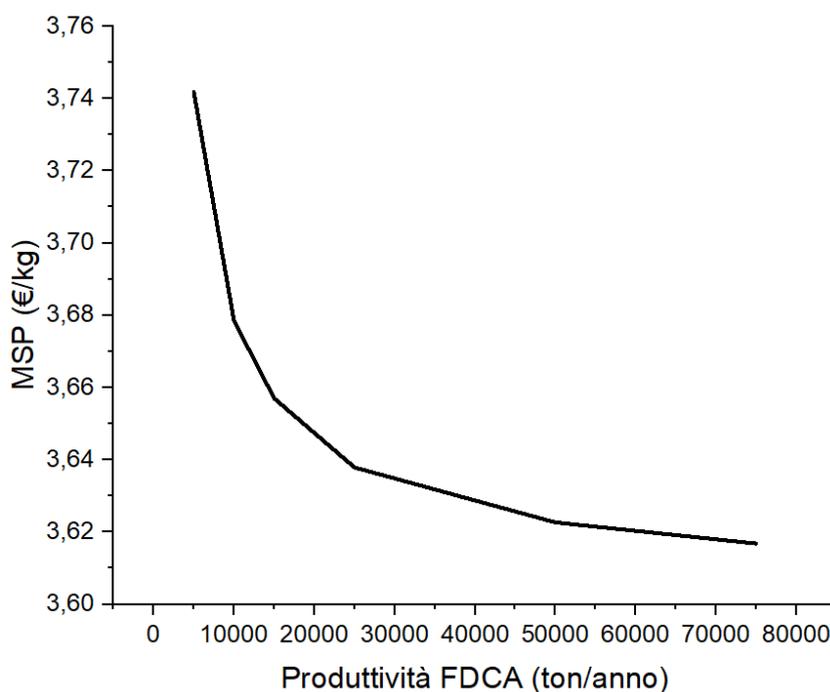


Figura 6.13. Andamento del *minimum selling price* di FDCA (€/kg) al variare della sua produttività annua (ton/anno).

7. Sintesi e caratterizzazione degli elettro-catalizzatori

Tra i diversi elettro-catalizzatori testati e riportati in letteratura, uno dei più promettenti è rappresentato dalla coppia Ni-Co. Le potenzialità del nichel in termini di attività e performances erano già state apprezzate dall'azienda olandese TNO, che aveva scelto proprio un elettro-catalizzatore in NiOOH per lo scale-up del processo elettrochimico di produzione di FDCA da HMF. Inoltre, la sua applicazione su grandi scale è giustificata da valutazioni economiche in relazione ai metalli nobili, i quali sono sicuramente più attivi nell'ossidazione e quindi meno dispendiosi dal punto di vista energetico, ma sono eccessivamente costosi e in aggiunta necessitano di cariche elevate perché maggiormente soggetti a disattivazione.

Il cobalto, invece, è utilizzato perché in grado di abbassare il potenziale di *onset* e migliorare il trasferimento di cariche, mostrando un effetto sinergico decisamente benefico se accoppiato con il nichel.

Gli studi di Gao *et al.* mettono in evidenza l'importanza del rapporto molare Ni/Co sulla morfologia della struttura cristallina dell'elettro-catalizzatore. Sono stati analizzati diversi campioni sintetizzati su schiuma di nichel e i risultati ottenuti sono riportati in **Figura 7.1**. La struttura in *nanosheets* verticali di NiO (**Figura 7.1a**) e quella in *nanowires* di Co_3O_4 (**Figura 7.1e**) sono confrontate con le strutture sviluppatesi da campioni di ossido di NiCo con rapporti atomici diversi. Aumentando il contenuto di cobalto (Co/Ni=1:2, **Figura 7.1b**) si può notare lo sviluppo di *nanowires* sull'estremità dei *nanosheets* di NiO, struttura che diventa più pronunciata con un rapporto atomico unitario tra le due specie ($\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, **Figura 7.1c**); quando il rapporto Co/Ni raggiunge il valore 2:1 la struttura è convertita interamente in spinelli (NiCo_2O_4 , **Figura 7.1d**), raggiungendo la configurazione più attiva nell'ossidazione dell'HMF.

Gao *et al.* hanno studiato anche la stabilità dell'elettro-catalizzatore in NiCo_2O_4 , analizzando composizione e struttura del campione dopo cinque cicli; le immagini SEM dimostrano che la struttura in nanofili è preservata e il mapping elementare indica una distribuzione uniforme di Ni, Co e O.

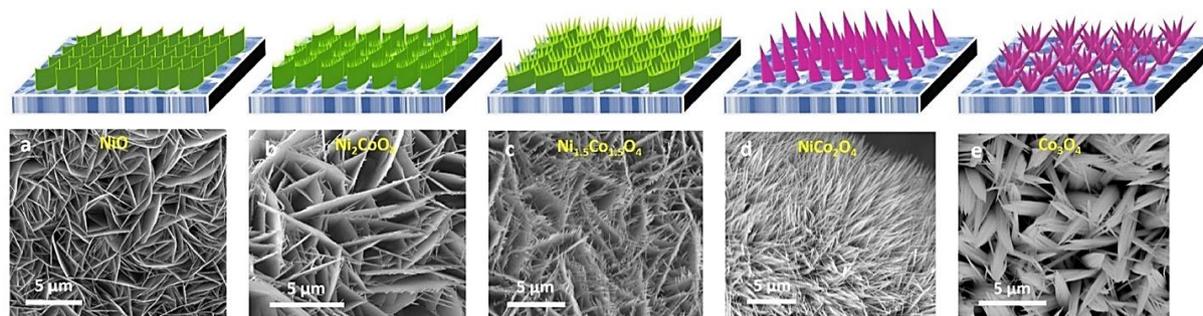


Figura 7.1. In alto, rappresentazioni schematiche della morfologia degli elettro-catalizzatori ossidi a base di nichel e cobalto su schiuma di nichel 3D; in basso, le rispettive immagini SEM. a) NiO, b) Ni_2CoO_4 , c) $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, d) NiCo_2O_4 , e) Co_3O_4 . (Gao *et al.*, 2018)

7.1. Prodotti chimici utilizzati

Nitrato di cobalto (II) esaidrato (purezza $\geq 98\%$), nitrato di nichel (II) esaidrato (purezza $\geq 99\%$), 2-propanolo, soluzione di Nafion[®] al 5%wt, acido fluoridrico al 48%wt, 5-idrossimetilfurfurale (purezza $\geq 99\%$) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich; l'idrossido di potassio 85%wt in pellets è stato acquistato da Fluka. Le soluzioni acquose sono state preparate con acqua deionizzata, mentre gli ink con acqua ultrapura ottenuta da un sistema Milli-Q con una resistività di 18m Ω cm. Aria e azoto gassoso (99,999% di purezza) sono stati forniti in bombole in pressione dalla ditta SIAD e usati come ricevuti.

7.2. Sintesi degli elettro-catalizzatori

Per la sintesi di NiCo₂O₄ sono stati utilizzati nitrati di nichel e cobalto, i quali sono stati disciolti in acetone e impregnati su una polvere di silice mesoporosa SBA-15, lasciata essiccare a 70 °C in un bagno ad ultrasuoni. La polvere essiccata è stata macinata in un mortaio e calcinata a 380 °C per 4 ore in aria statica. Sono stati prodotti due diversi campioni, con velocità di riscaldamento diverse (1 °C/min e 4°C/min). Infine, le polveri ottenute sono state disperse in una soluzione di acido fluoridrico al 5%wt, successivamente agitata per 24 ore in modo da rimuovere il template di silice. Il materiale ottenuto è stato accuratamente risciacquato con acqua deionizzata su un imbuto Buchner per eliminare ogni traccia di F⁻. Inoltre, è stato sintetizzato un campione di Co₃O₄ seguendo la stessa procedura e utilizzando una calcinazione con velocità di riscaldamento di 1 °C/min (Stelmachowski *et al.*, 2017)

7.3. Caratterizzazione degli elettro-catalizzatori

I due campioni di NiCo₂O₄ differiscono per la velocità di riscaldamento utilizzata in fase di sintesi: passando da 1 °C/min a 4 °C/min si nota una sostanziale diminuzione sia della superficie specifica che del volume dei pori (**Tabella 7.1**). Tale effetto può essere attribuito ad una maggiore tendenza alla sinterizzazione conseguente al rilascio di acqua durante il riscaldamento. Il campione in Co₃O₄, invece, è calcinato a 1°C/min ed è utilizzato per confrontare le performances con gli altri due campioni, in cui l'ossido di cobalto è dopato con nichel (rapporto molare Ni:Co pari a 1:2).

Tabella 7.1. Caratteristiche dei catalizzatori utilizzati per le prove elettrochimiche. I campioni sono stati testati in una soluzione acquosa 0,1M KOH saturata con N₂. (Stelmachowski *et al.*, 2017)

Catalizzatore	Condizioni di sintesi	SSA	Volume dei pori
-	-	m ² /g	cm ³ /g
NiCo ₂ O ₄	380 °C, 1°C/min	53	0,162
NiCo ₂ O ₄	380 °C, 4°C/min	35	0,146
Co ₃ O ₄	380 °C, 1°C/min	54	0,115

Per caratterizzare la struttura dei catalizzatori è stata utilizzata la tecnica XRD, mediante l'uso di un Diffratometro Rigaku MiniFlex per polveri con radiazione Cu K α a 10mA e 10 kV, scansioni a passi 2θ di $0,02^\circ$ e un tempo di 1 s per passo. Le linee di diffrazione dei raggi X caratteristiche della struttura a spinello sono state indicizzate con il gruppo spaziale Fd3m (24210- ICSD). I diffrattogrammi confermano la formazione di una struttura a spinello e la variazione delle condizioni di sintesi non porta a variazioni nella struttura e ad eterogeneità di fase (**Figura 7.2**). (Stelmachowski *et al.*, 2017)

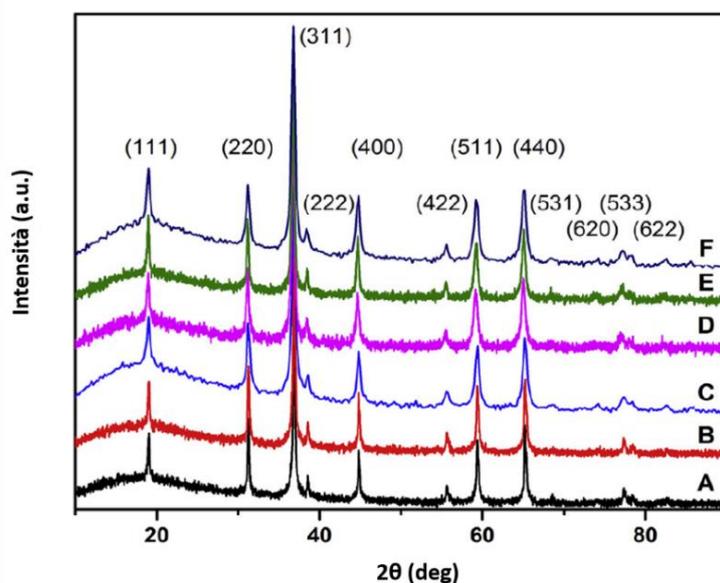


Figura 7.2. Diffrattogrammi per diversi catalizzatori analizzati: A) Co_3O_4 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$, B) Co_3O_4 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$, C) $\text{Fe}/\text{Co}_3\text{O}_4$, D) NiCo_2O_4 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$, E) NiCo_2O_4 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$, F) $\text{Fe}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$. Tra questi, solo i casi A, D ed E sono oggetto di studio. (Stelmachowski *et al.*, 2017)

7.4. Caratterizzazione elettrochimica

7.4.1. Preparazione dell'ink

Per le prove elettrochimiche sono stati preparati degli ink mediante ultrasonificazione di 10 mg di elettro-catalizzatore con 0,6 mL di 2-propanolo, 0,2 mL di acqua e 0,33 mL di Nafion[®] al 5% (Stelmachowski *et al.*, 2017), ottenendo un ink con densità di 8,85 g/L. L'operazione è stata condotta immergendo una punta ad ultrasuoni nel campione, impostando un'ampiezza del 30% per un tempo adeguato a garantire una buona dispersione. Successivamente, mediante micropipetta, sono stati prelevati 3 μL di ink e depositati sul carbone vetroso di un elettrodo ad anello di disco rotante (RRDE) di area pari a $0,12566 \text{ cm}^2$, ottenendo un elettrodo contenente $0,21 \text{ mg catalizzatore}/\text{cm}^2$ elettrodo. L'elettrodo è stato asciugato in aria usando una velocità di rotazione di 300 rpm.

7.4.2. Cella elettrochimica a tre elettrodi

L'apparato sperimentale utilizzato per i test elettrochimici consiste in una cella a tre elettrodi: l'elettrodo di lavoro (WE) costituito da disco rotante in carbonio vetroso di diametro 4 mm (area pari a $0,12566 \text{ cm}^2$) su cui è stato depositato l'ink di catalizzatore, un contro elettrodo (CE) in carbonio vetroso e un elettrodo di riferimento (RE) in Ag/AgCl in soluzione satura di KCl (**Figura 7.3**).

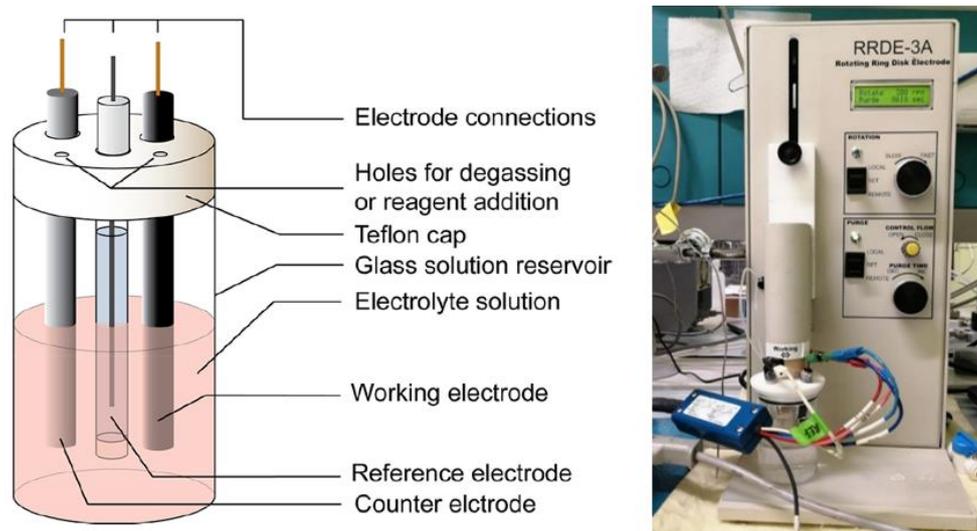


Figura 7.3. A sinistra, rappresentazione schematica di un generico sistema a tre elettrodi utilizzato per prove di voltammetria ciclica (Elgrishi *et al.*, 2018 con modifiche); a destra, l'apparato sperimentale utilizzato per le prove di voltammetria ciclica del presente progetto di tesi.

La corrente è misurata tra il WE e il CE, mentre il potenziale tra il WE e il RE. I potenziali calcolati durante le prove sono stati normalizzati rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (RHE). La normalizzazione dal sistema di riferimento a partire da quello basato sull'argento è calcolata mediante l'equazione 7.1, in cui E° è il potenziale standard di riduzione, 0,059 è una costante correttiva che tiene conto del pH e 0,199 è il potenziale standard di riduzione dell'argento:

$$E = E^{\circ} - 0,059pH - 0,199 \quad (7.1)$$

Materialmente la cella è rappresentata da un becher chiuso superiormente mediante un tappo forato per consentire l'immersione degli elettrodi e contenente circa 70 mL di soluzione elettrolitica; per evitare la presenza di O_2 , che potrebbe comportare picchi di potenziale, la soluzione è saturata in N_2 mediante gorgogliamento del gas nella cella attraverso due tubicini. Gli elettrodi immersi nella soluzione sono collegati ad un circuito esterno connesso ad un potenziometro (PalmSens4); le prove sono analizzate mediante il software PStTrace 5.7.

7.4.3. Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica che permette di misurare la corrente sviluppata al variare del potenziale applicato, a velocità di scansione costante (misurata in mV/s), in un range di valori appositamente scelti. L'analisi parte da un valore di potenziale iniziale, che varia fino a raggiungere uno dei valori estremi del range scelto; a questo punto, ha luogo un'inversione del verso di scansione e il potenziale varia nuovamente ma nel verso opposto fino a raggiungere l'altro valore estremo del range (Figura 7.4).

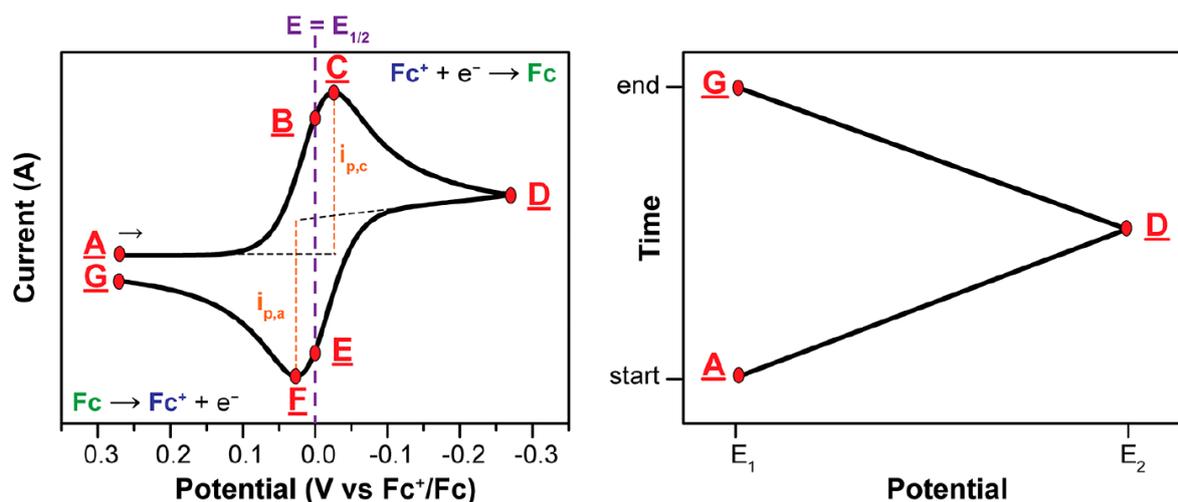


Figura 7.4. A sinistra, esempio di una curva voltammetrica di riduzione reversibile di una soluzione 1 mM Fc⁺ (ione ferrocenio) in Fc (ferrocene); a destra, tipico andamento triangolare del potenziale in funzione del tempo durante una prova di voltammetria ciclica (Elgrishi *et al.*, 2018 con modifiche). Rispetto al sistema IUPAC, nel sistema US il diagramma è ruotato di 180°, dunque a sinistra dell'origine il potenziale è positivo, mentre a destra è negativo.

La velocità di scansione è un parametro importante perché da essa dipende il picco di corrente registrato; infatti, incrementando la velocità di scansione, diminuisce lo strato di diffusione e, dunque, il picco di corrente sarà più intenso. (Elgrishi *et al.*, 2018)

Il numero di cicli è tale da stabilizzare i valori di corrente relativi ai diversi potenziali nelle curve voltammetriche, che sono caratterizzate da picchi ben definiti, mediante i quali è possibile risalire ai fenomeni elettrochimici che hanno luogo e alle specie coinvolte nelle reazioni redox.

La voltammetria ciclica è stata utilizzata per studiare le proprietà elettro-catalitiche dei campioni nell'ossidazione della soluzione elettrolitica in presenza o meno di HMF.

Il potenziale è stato variato tra -0,907 V e 0,693 V in relazione all'elettrodo di riferimento in Ag/AgCl; tale range corrisponde alla finestra tra 0 V e 1,60 V vs RHE, di interesse nello studio dell'ossidazione di HMF (Latsuzbaia *et al.*, 2018).

8. Analisi dei risultati

8.1. Performances elettrochimiche dei catalizzatori

In una prima fase i due campioni di NiCo₂O₄ e il campione di Co₃O₄ sono stati testati per una soluzione 0,1 M KOH in assenza di HMF, in modo da analizzare i picchi ossidativi della reazione di evoluzione dell'ossigeno, che è la principale reazione competitiva per l'ossidazione di HMF in ambiente alcalino (Kang *et al.*, 2019). I risultati, coerenti con i dati ottenuti da Stelmachowski *et al.* (2017) sono riportati in **Figura 8.1**:

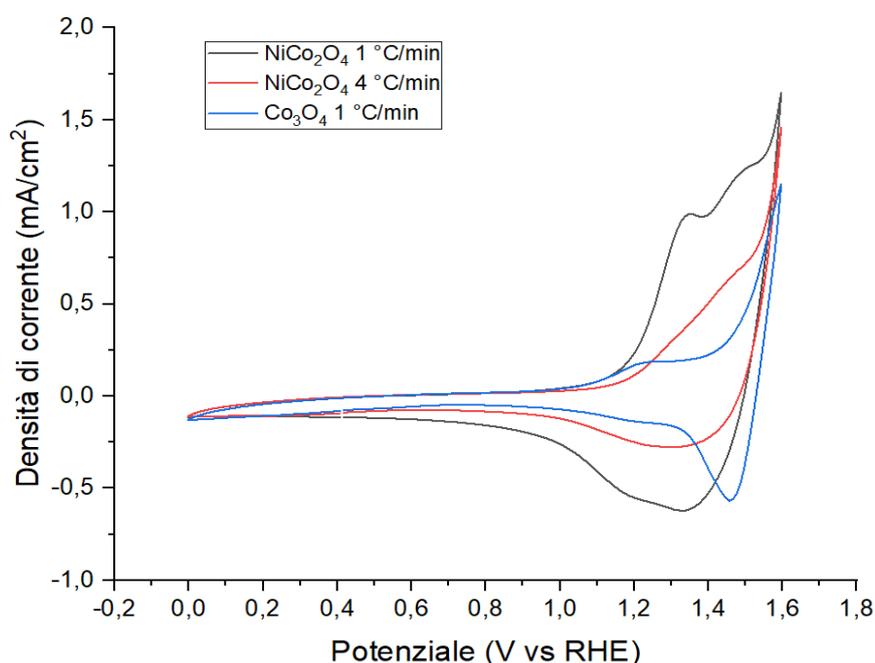


Figura 8.1. Curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s dei campioni di catalizzatore in soluzione 0,1M KOH.

Le reazioni redox reversibili che hanno luogo sulla superficie coinvolgono le specie Ni³⁺/Ni²⁺ e Co⁴⁺/Co³⁺ e possono essere espresse attraverso le equazioni 7.1 e 7.2 (Stelmachowski *et al.*, 2017):



È possibile notare come l'aumento della velocità di riscaldamento durante la sintesi di NiCo₂O₄ comporti una minore intensità dei picchi ossidativi (**Figura 8.1**, curva rossa e curva nera); ciò può essere spiegato dalla riduzione della superficie specifica e della porosità, come è evidente dai dati in **Tabella 7.1**. Inoltre, i campioni dopati con nichel mostrano performances ossidative migliori rispetto al campione in ossido di cobalto (**Figura 8.1**, curva blu).

Successivamente, gli elettro-catalizzatori sono stati testati con una soluzione 0,1 M KOH in presenza di 50 mM di HMF e i risultati hanno evidenziato, per ogni campione, curve caratteristiche e picchi ossidativi più intensi rispetto alle prove precedenti (Figura 8.2, 8.3 e 8.4).

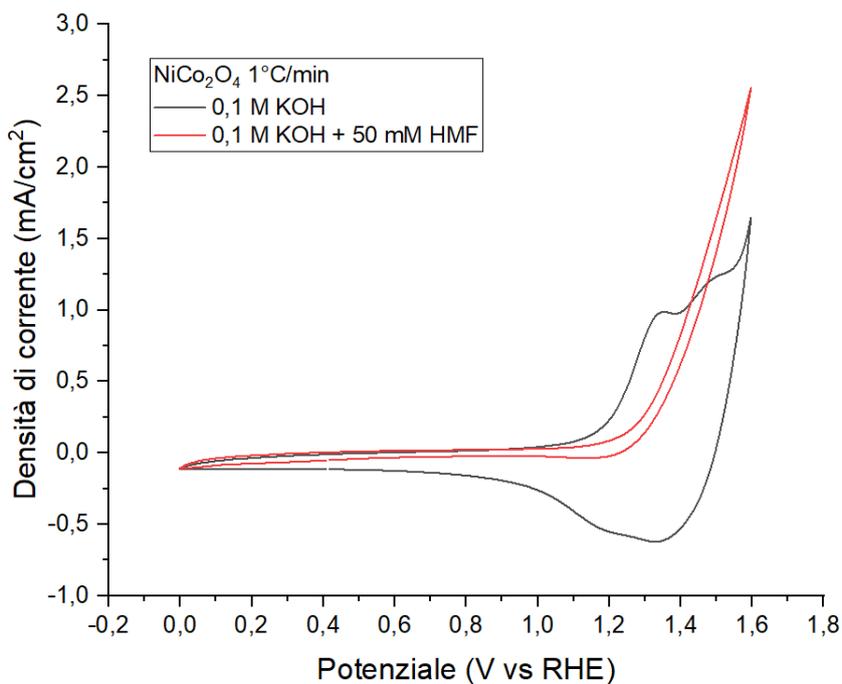


Figura 8.2. Curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s del campione NiCo_2O_4 calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in soluzione 0,1M KOH con e senza 50 mM HMF.

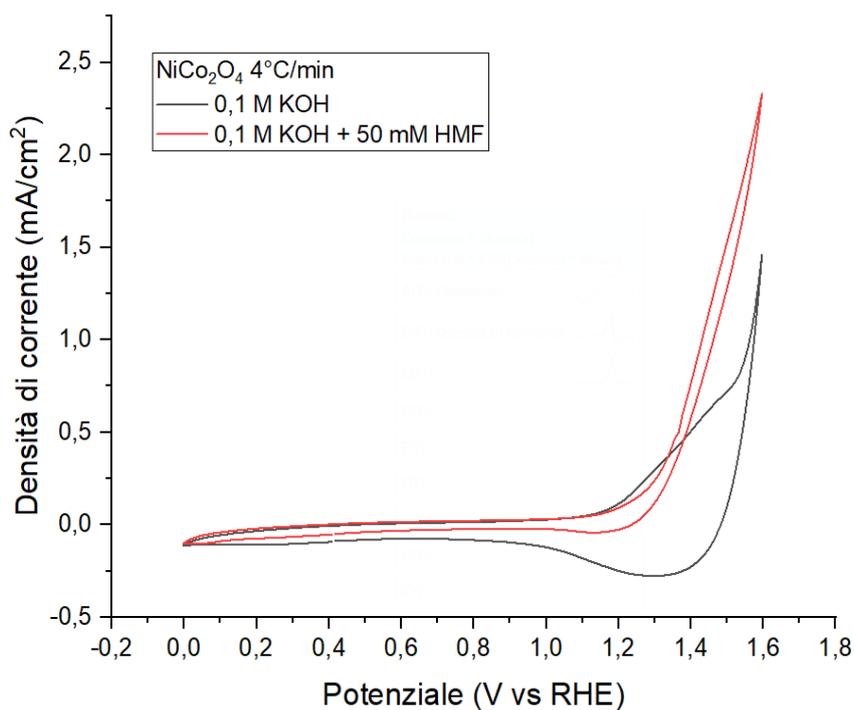


Figura 8.3. Curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s del campione NiCo_2O_4 calcinato a $4^\circ\text{C}/\text{min}$ in soluzione 0,1M KOH con e senza 50 mM HMF.

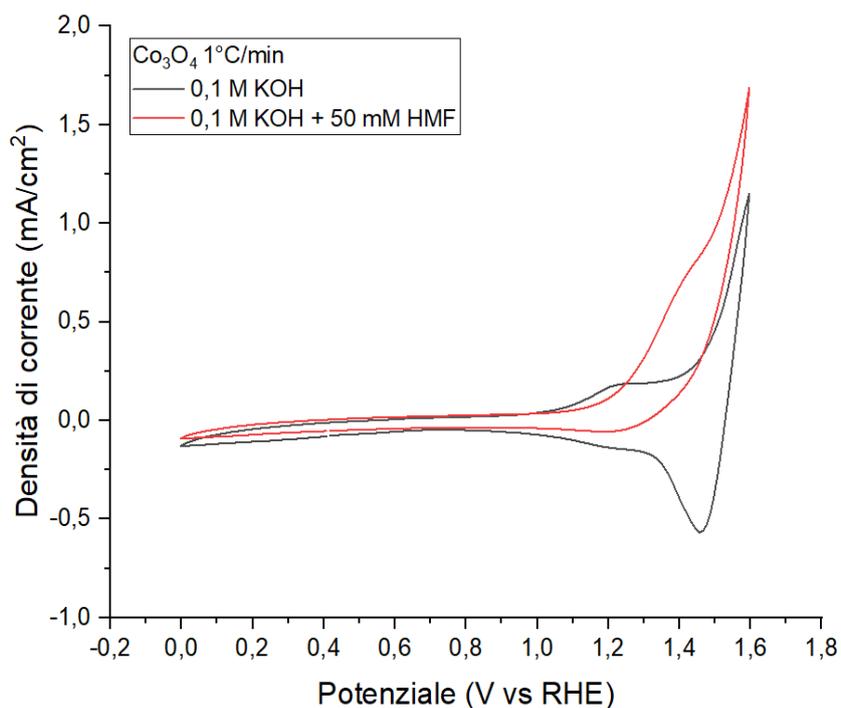


Figura 8.4. Curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s del campione Co_3O_4 calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in soluzione 0,1M KOH con e senza 50 mM HMF.

L'andamento delle curve relative ai due campioni di NiCo_2O_4 è lo stesso e, come previsto, quello calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ consente di ottenere un picco ossidativo leggermente maggiore in corrispondenza di 1,6V vs RHE. Il campione in Co_3O_4 , invece, ha performances inferiori (**Figura 8.5**), confermando i risultati già evidenziati in assenza di HMF.

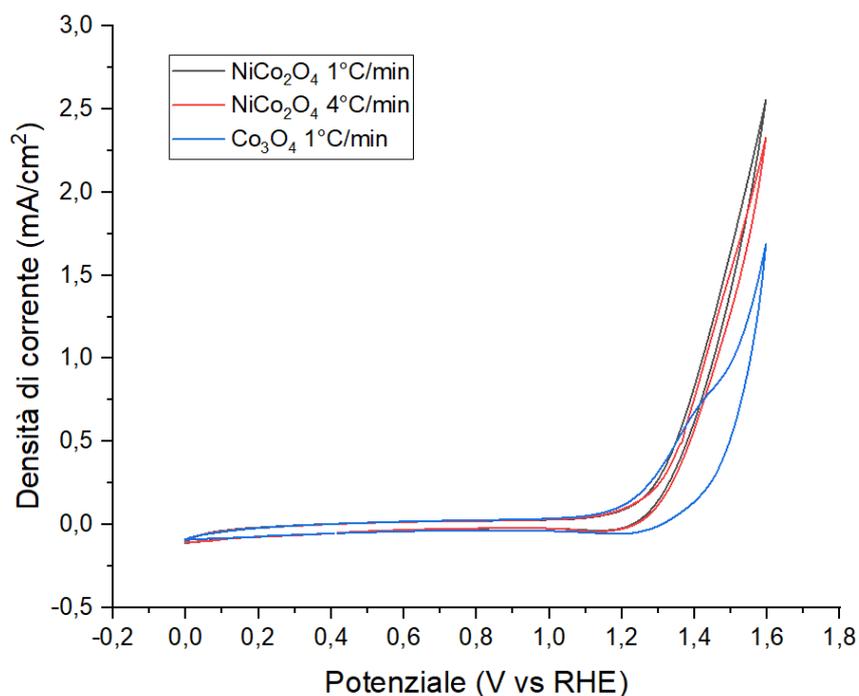


Figura 8.5. Confronto tra le curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s degli elettro-catalizzatori analizzati in soluzione 0,1 M KOH + 50 mM HMF.

Le diverse performances ossidative degli spinelli in NiCo_2O_4 e Co_3O_4 sono state spiegate da Kang *et al.* (2019) mediante analisi XANES: nella struttura in NiCo_2O_4 alcuni atomi di cobalto perdono la propria coordinazione con l'ossigeno a causa della vicinanza agli atomi di nichel che sono più elettronegativi; per questo motivo, la specie Co_3^+ nella struttura di NiCo_2O_4 partecipa alla reazione di ossidazione di HMF riducendosi a Co_2^+ maggiormente rispetto a quanto avviene nella struttura di Co_3O_4 .

In base ai risultati ottenuti, il campione in NiCo_2O_4 calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ risulta essere il più performante; le sue curve sperimentali sono state confrontate con le voltammetrie cicliche del catalizzatore a base di Ni/NiOOH di Latsuzbaia *et al.* (2018) (**Figura 8.6**, curva nera). Gli andamenti sono coerenti, ma il potenziale di onset è più spostato a sinistra (1,3 V vs RHE rispetto ai circa 1,4 V vs RHE del campione di NiOOH); ciò potrebbe essere spiegato dal ruolo sinergico esercitato dal cobalto nei campioni a base di ossidi metallici utilizzati.

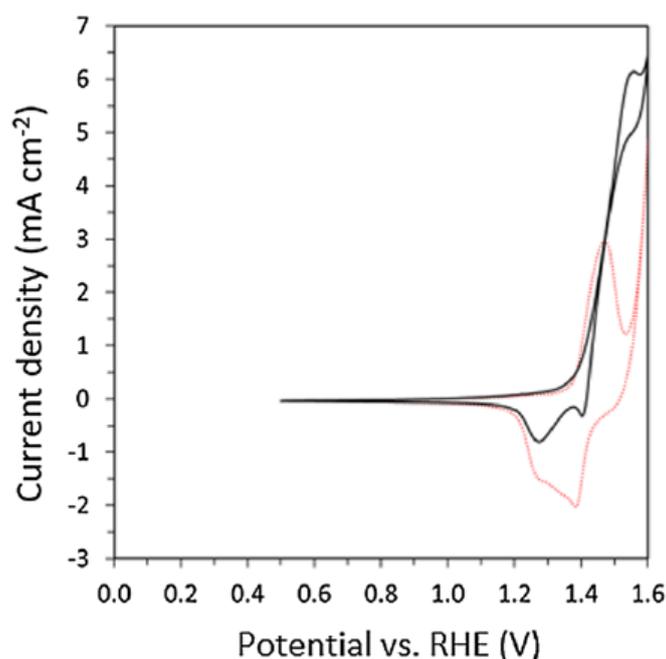


Figura 8.6. Curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s per un elettrodo in Ni/NiOOH in una soluzione 0,1M NaOH + 0,3M NaClO₄ (curva rossa) e in una 0,1M NaOH + 0,3M NaClO₄ + 50 mM HMF (curva nera). (Latsuzbaia *et al.*, 2018 con modifiche)

Le densità di corrente sono dello stesso ordine di grandezza ma più basse rispetto a quelle ottenute da Latsuzbaia *et al.*; ciò potrebbe essere dovuto ad una diversa carica di catalizzatore depositata sull'elettrodo. Dunque, sono state effettuate ulteriori prove con il campione in NiCo_2O_4 calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, depositando una quantità doppia e tripla rispetto alle prove precedenti (**Figura 8.7**). Non è stato possibile depositare quantità maggiori perché, date le dimensioni ridotte dell'elettrodo utilizzato, una carica troppo elevata avrebbe portato solo alla perdita di catalizzatore per azione del suo stesso peso. Dalle prove effettuate risulta un aumento delle densità di corrente, con un valore massimo di $3,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ raggiunto per la deposizione di $9 \mu\text{L}$ di ink; tuttavia, tali valori rimangono inferiori rispetto a quelli ottenuti di Latsuzbaia *et al.*, pari a circa $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Probabilmente le discrepanze sono dovute all'utilizzo di un apparato

sperimentale diverso, con un'area geometrica minore, o alla deposizione di una carica di elettrocatalizzatore ancora troppo bassa rispetto allo standard delle prove di Latsuzbaia *et al.*

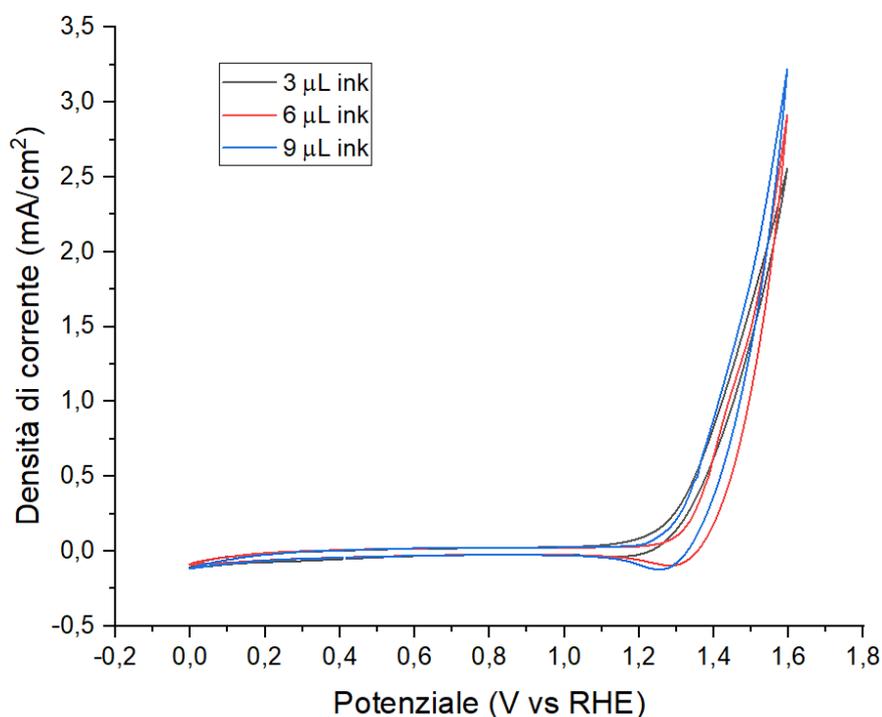


Figura 8.7. Curve CV a velocità di scansione di 50 mV/s del campione NiCo_2O_4 calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in soluzione $0,1\text{M KOH} + 50\text{ mM HMF}$ con diverse cariche di elettro-catalizzatore depositato.

8.2. Parametri cinetici

Dopo aver determinato che il campione di NiCo_2O_4 calcinato a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ha capacità ossidative migliori nei confronti dell'HMF, si è proceduto con un'analisi dei parametri cinetici della reazione oggetto d'esame.

Innanzitutto, dalle curve CV del campione in soluzione acquosa $0,1\text{ M KOH}$ e 50 mM HMF è stato estrapolato il segmento ossidativo, rappresentato in **Figura 8.8**.

Successivamente, è stato determinato l'andamento del sovrapotenziale η , la cui definizione è data in *equazione 8.3*, necessario per le valutazioni successive:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (8.3)$$

In particolare, è stato rappresentato graficamente l'andamento di $\ln(i)$ in funzione del potenziale applicato E (**Figura 8.9**). Dal grafico è possibile notare la presenza di due rami, i quali convergono ad uno stesso valore di potenziale per $\ln(i) \rightarrow -\infty$, ossia quando il circuito è aperto e non circola corrente. Il corrispondente valore di E è proprio il valore di potenziale all'equilibrio (E_{eq}) ed è pari a circa $0,357\text{ V vs RHE}$.

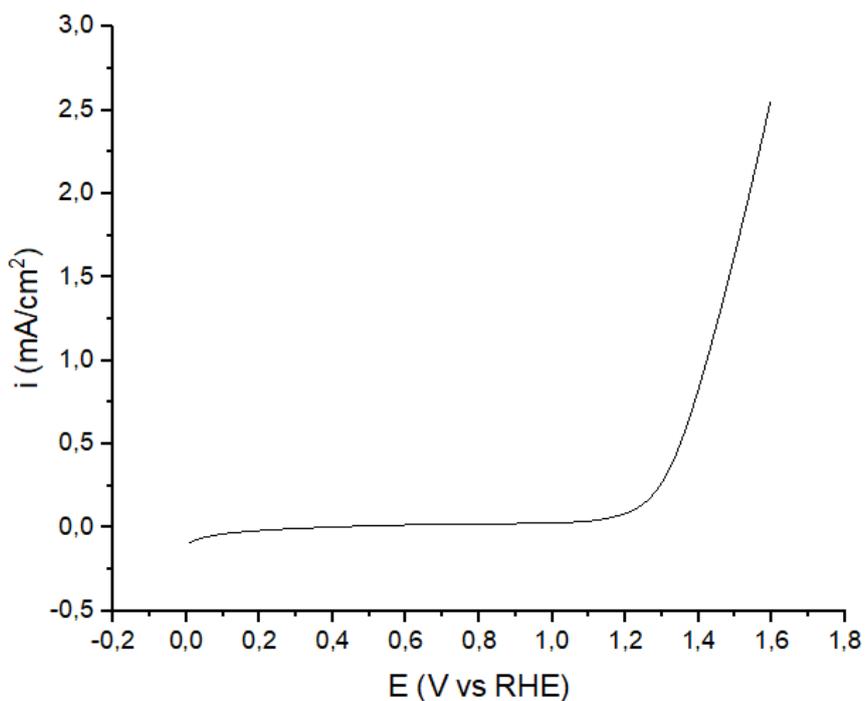


Figura 8.8. Linear Sweep Voltammetry (LSV) del campione di NiCo₂O₄ (1°C/min) relativa all'ossidazione di una soluzione acquosa 0,1 M KOH in presenza di 50 mM HMF.

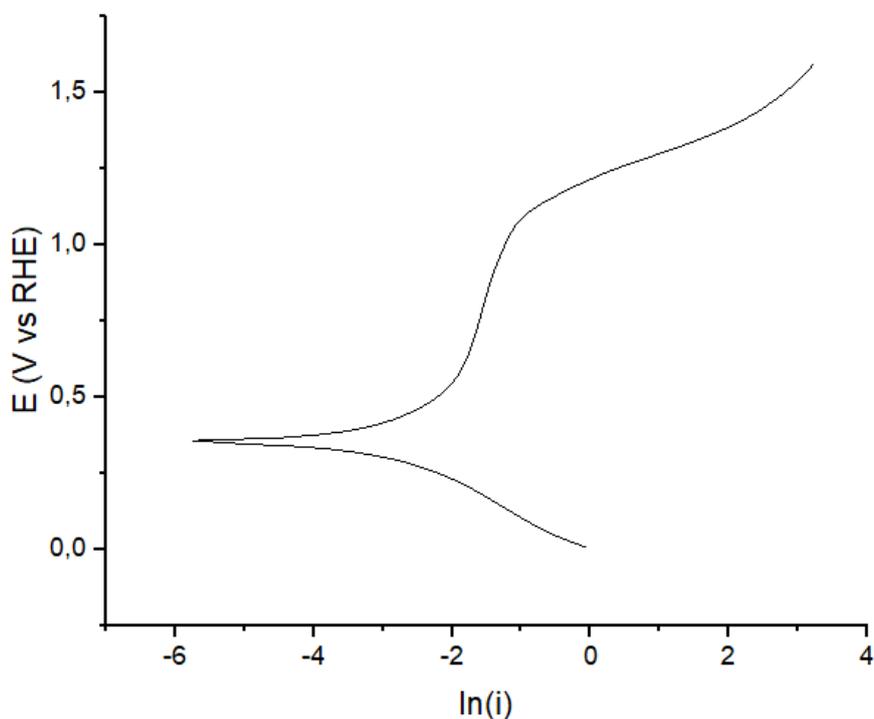


Figura 8.9. Grafico di $\ln(i)$ in funzione del potenziale applicato E , utilizzato per determinare il potenziale all'equilibrio ($\ln(i) \rightarrow -\infty$).

A questo punto, per valutare i parametri cinetici è stata utilizzata l'equazione di Butler-Volmer (equazione 8.4); si tratta di una relazione empirica che descrive l'andamento esponenziale della

densità di corrente, somma delle correnti anodica (i_+) e catodica (i_-), in funzione della sovratensione all'elettrodo:

$$i = i_+ + i_- = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (8.4)$$

Nell'equazione compaiono due importanti indicatori delle performances catalitiche, ossia il coefficiente di trasferimento di carica α e la corrente di scambio i_0 . Quest'ultima, in particolare, corrisponde all'equilibrio dinamico dell'elettrodo ($\eta = 0$), durante il quale le densità di corrente anodica (i_+) e catodica (i_-) sono uguali ed opposte e la corrente totale (i) è pari a zero. L'andamento di i in funzione di η è controllato dall'altro parametro cinetico (α) ed è rappresentato dal grafico in **Figura 8.10** che, come si può notare, passa dall'origine, dunque rispetta l'equilibrio dinamico appena discusso. (Dickinson *et* Wain, 2020)

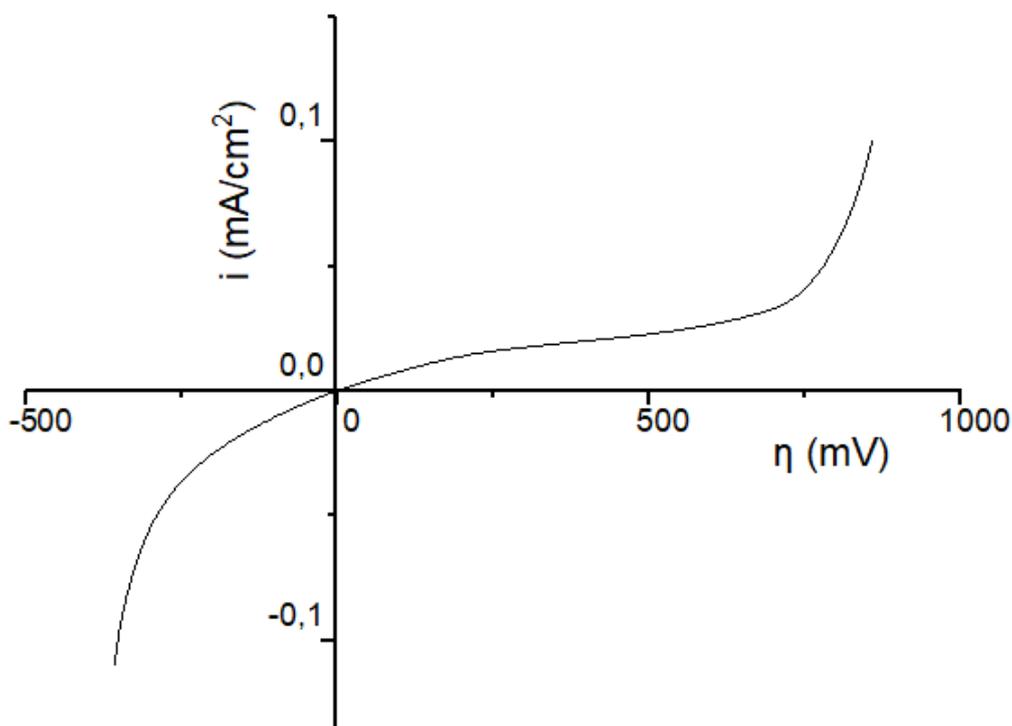


Figura 8.10. Andamento della densità di corrente i in funzione del sovrapotenziale η , espressione dell'equazione di Butler-Volmer.

Dal grafico è già possibile notare la mancanza di simmetria tra i due rami e una maggiore sovratensione nel ramo anodico; dunque, si deduce che α sia molto minore di 0,5. In seguito a questa analisi, si può semplificare l'equazione di Butler-Volmer, considerando solo il ramo anodico (equazione 8.5):

$$i \cong i_+ = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (8.5)$$

A questo punto, linearizzando l'equazione 8.3, si ottiene l'espressione in equazione 8.6:

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad (8.6)$$

Riaggiustando i termini della 8.4, infine, si giunge alla formulazione dell'equazione di Tafel (8.7):

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln(i_0) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln(i) \quad (8.7)$$

L'equazione di Tafel è rappresentata graficamente (**Figura 8.11**) dall'interpolazione lineare delle coppie $(\ln(i); \eta)$ derivanti dai dati della curva LSV in **Figura 8.8**.

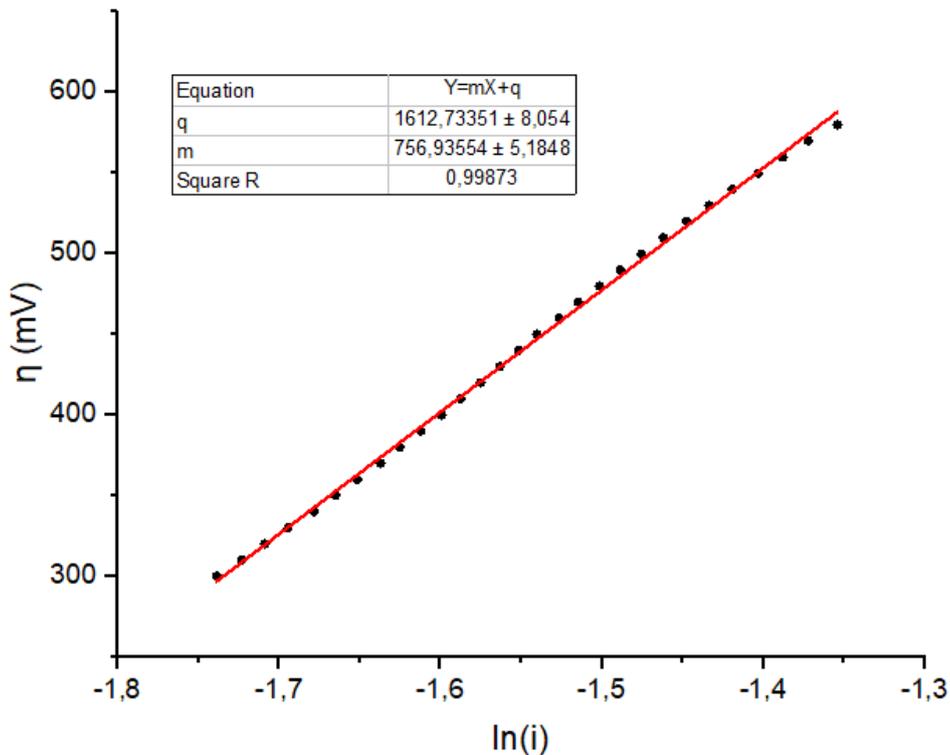


Figura 8.11. Interpolazione lineare delle coppie $(\ln(i); \eta)$ derivanti dai dati della LSV. Nel grafico sono riportati i valori di pendenza (m) e intercetta (q) ottenuti.

In particolare, le espressioni dei valori di pendenza (m) e intercetta (q) della retta interpolante, rappresentate dalle equazioni 8.8 e 8.9, sono utilizzate per calcolare i parametri cinetici α e i_0 . I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 8.1**.

$$m = \frac{RT}{\alpha z F} \quad (8.8)$$

$$q = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln(i_0) \quad (8.9)$$

Tabella 8.1. Parametri cinetici ottenuti dalla linearizzazione dei dati sperimentati mediante l'equazione di Tafel.

Parametri cinetici		
α	-	0,01
i_0	mA/cm ²	0,12

Il valore basso di α ottenuto era, in parte, già atteso perché coerente con la grande asimmetria della curva in **Figura 8.10**; dall'altra parte, tale valore può essere giustificato dal numero relativamente elevato di elettroni scambiati nel processo (z).

9. Conclusioni e sviluppi futuri

Lo scopo del presente progetto di Tesi è stato quello di indagare il processo di produzione elettrochimica di FDCA a partire da biomassa lignocellulosica.

L'interesse per la molecola di FDCA deriva dalle sue potenzialità come *building-block* per la produzione di poliesteri, poliammidi, solventi e plasticizzanti. In particolare, nell'ambito delle plastiche rinnovabili, questa molecola potrebbe essere impiegata come monomero per la produzione di polietilenefuranoato (PEF), valido sostituto del polietilentereftalato (PET). La produzione di PEF da FDCA ha un riscontro positivo in materia di sostenibilità ambientale con la riduzione, rispetto al PET, del 51-58% nell'utilizzo di energia non rinnovabile e di circa il 60% delle emissioni di gas serra. Inoltre, il PEF ha proprietà migliori rispetto al PET, che lo rendono ideale per il *packaging*: la maggiore stabilità termica, la minore temperatura di processazione, la migliore capacità di *gas barrier* in grado di contenere gas come O₂ e CO₂ e, infine, le proprietà meccaniche che gli conferiscono maggiore durabilità. La commercializzazione dell'FDCA attualmente è limitata dai costi elevati di produzione e dalla disponibilità di HMF; tuttavia, tale progetto coinvolge attivamente aziende come Avantium, che ha in cantiere l'avvio di un impianto per la produzione di 5000 ton/y di FDCA entro il 2023.

La scelta della biomassa lignocellulosica come *feedstock* per la produzione di FDCA rientra in un'ottica di sostenibilità, perché consente di contrapporre la bioraffineria alla più tradizionale ed impattante industria petrolchimica finalizzata alla produzione di polimeri.

Inoltre, accoppiare la bioraffineria con l'industria elettrochimica, promuovendo l'elettrificazione dell'industria chimica, è una sfida perseguita negli ultimi anni e considerata allettante non solo dal punto di vista dell'ecocompatibilità, ma anche per la semplificazione dei processi di separazione, per le condizioni operative miti e per la modularità dei processi elettrochimici che conferisce maggiore flessibilità all'impianto.

Nel caso in esame, l'utilizzo della cella elettrochimica consente di ottenere all'anodo un prodotto ad alto valore aggiunto come l'FDCA e, in parallelo, produrre H₂ al catodo; in questo modo, oltre al prodotto di interesse, è sintetizzato il combustibile *green* per eccellenza, che può essere commercializzato oppure utilizzato *in situ* per stoccare energia.

Mediante la trattazione proposta, si è cercato di mettere in luce tutte le potenzialità di questa rotta processistica, in termini di semplificazione delle unità di processo, di consumi specifici e di sostenibilità. Il corpo della Tesi è stato articolato in due parti: la prima caratterizzata dallo *scale-up* del processo elettrochimico sul modello proposto dall'azienda olandese TNO e dalla successiva analisi della sua fattibilità economica; la seconda, invece, condotta in laboratorio al fine di studiare le performances di campioni elettro-catalitici a base di ossidi di nichel e cobalto.

I risultati ottenuti dall'analisi tecno-economica mostrano come la realizzazione del processo su scala industriale sia limitata dal costo elevato di produzione di FDCA, non competitivo sul mercato con i monomeri ottenuti per via petrolchimica. Poiché, attualmente, l'FDCA non è in commercio, il suo costo di produzione è stato confrontato con il valore di mercato dell'acido tereftalico, ottenendo un prezzo circa 2,5 volte maggiore.

Le criticità che hanno determinato l'aumento del prezzo di FDCA sono molteplici, prima fra tutte il costo elevato di produzione di HMF, che incide per circa il 28,2% sul *minimum selling*

price di FDCA e che è imputabile ai pretrattamenti sulla biomassa e alla difficoltà di separazione dell'intermedio. Per ovviare il problema, tra degli sviluppi futuri della ricerca in questo campo sarà fondamentale trovare il modo di ottimizzare le rese e i costi di produzione di HMF oppure, in alternativa, studiare un processo *one pot*, che semplifichi gli step operativi e realizzi l'ossidazione di HMF *in situ*, evitando i consumi energetici e di materie prime aggiuntivi per il recupero dell'intermedio.

Oltre all'HMF, anche l'impiego di grandi quantità di sostanze acide e basiche incide notevolmente sul costo dell'FDCA (circa per il 34,6%). Per incrementare le rese del processo, che richiede ioni idrossido tra i reagenti, nella sezione di reazione è necessario operare a un pH almeno di 12; nella sezione di separazione, invece, bisogna acidificare drasticamente fino a pH 1, valore al di sotto del pK_a dell'FDCA, in modo da garantire la sua precipitazione e il successivo recupero sottoforma di cristalli.

Infine, l'ultimo limite è legato alla resa del processo, che non supera il 70%, incrementando notevolmente i consumi specifici di materie prime e, di conseguenza, determinando costi operativi elevati, i quali costituiscono più dell'80% del prezzo finale dell'FDCA. In letteratura, sono presenti diverse analisi tecno-economiche basate sulla produzione di FDCA da biomassa lignocellulosica che seguono processi termo-catalitici e i cui risultati in termini di *minimum selling price* di FDCA decisamente più promettenti rispetto al processo elettrochimico (Triebel *et al.*, 2013; Dessbesell *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2020); quest'ultima rotta, infatti, è più recente e, nonostante le allettanti prospettive di sostenibilità, richiede ulteriori studi per ottimizzare il processo ed aumentarne le rese. Sarebbe opportuno, dunque, considerare catalizzatori alternativi a Ni/NiOOH, in grado di garantire performances migliori; tra essi, attualmente i metalli nobili risultano i più attivi, quindi meno dispendiosi dal punto di vista energetico, e i più selettivi, ma sono eccessivamente costosi e necessitano di cariche elevate perché maggiormente soggetti a disattivazione.

Al fine di individuare elettro-catalizzatori alternativi per il processo in esame, dopo un'attenta analisi dello stato dell'arte, nella seconda parte del progetto di Tesi sono state valutate le *performances* di elettro-catalizzatori a base di metalli non nobili, in particolare ossidi di nichel e cobalto. Le potenzialità del nichel in termini di attività e selettività erano già state apprezzate dall'azienda olandese TNO, che lo aveva scelto per il suo impianto pilota; il cobalto, invece, è utilizzato perché in grado di abbassare il potenziale di *onset* e migliorare il trasferimento di cariche, mostrando un effetto sinergico decisamente benefico se accoppiato con il nichel. La configurazione microscopica più attiva è quella dello spinello, raggiunta per rapporti molari Co/Ni pari a 2. Dalle prove di voltammetria ciclica condotte sono state confermate le potenzialità del campione di NiCo₂O₄, in particolare quello calcinato a velocità di riscaldamento più bassa, in quanto presenta superficie specifica e volume dei pori maggiori e, dunque, favorisce la diffusione delle specie e consente di raggiungere densità di corrente più elevate. Tuttavia, il confronto con il campione di Ni/NiOOH utilizzato per lo *scale-up* non è stato possibile, perché da letteratura non erano note le condizioni delle prove e, soprattutto, la carica di catalizzatore utilizzata; risulta evidente, però, il minore potenziale di *onset* del campione dopato con cobalto, con conseguente riduzione dei consumi energetici. Per poter avere ulteriori conferme sulle *performances* di NiCo₂O₄ sarebbe opportuno utilizzare celle elettrochimiche più grandi, in modo da condurre un'analisi non solo qualitativa ma anche quantitativa dei prodotti di reazione e, in questo modo, determinare le rese del processo.

LISTA DEI SIMBOLI

α	Coefficiente di trasferimento di carica
η	Sovrapotenziale di elettrodo, V
η_i	Efficienza faradica
ρ	Carica dell'elettro-catalizzatore, g m ⁻²
A	Costi di avviamento, €
A_i	Area relativa all'apparecchiatura i , m ²
BMC	Bare Module Cost, €
C	Costo fisso totale delle apparecchiature, €
CC	Capitale circolante, € y ⁻¹
$C_{cap, i}$	Costo capitale di i , €
CF	Capitale fisso, €
$CFIE$	Costo impianto fisico eretto, €
C_i	Concentrazione della specie i , mol L ⁻¹
$CIBL$	Costo impianto IBL (<i>Inside Battery Limits</i>), €
CTV	Costo totale del venduto, € y ⁻¹
E_i	Potenziale della cella i , V
E_{eq}	Potenziale di cella all'equilibrio, V
E°	Potenziale standard di riduzione, V
F	Costante di Faraday, C mol ⁻¹
F	Costi di fabbrica, € y ⁻¹
f	Fattore moltiplicativo progettuale del costo di un cristallizzatore
F_{cat}	Prezzo unitario del catalizzatore, € g ⁻¹
F_i	Costo di i per unità di area dell'elettrolizzatore, € m ⁻²
f_i	Fattore economico moltiplicativo i -esimo
I	Costi di ingegneria, €

i	Densità di corrente, mA cm ⁻²
i_+	Densità di corrente anodica, mA cm ⁻²
i_-	Densità di corrente catodica, mA cm ⁻²
i_0	Corrente di scambio, mA cm ⁻²
J_f	Capacità di filtrazione, L m ⁻² h ⁻¹
K	Anni di produzione dell'impianto, y
k	Conducibilità dell'elettrolita, mS cm ⁻¹
L	Costo del personale, € y ⁻¹
l	Lunghezza caratteristica elettrolizzatore, m
M	Costi di manutenzione, € y ⁻¹
M_i	Massa molare della specie i , g mol ⁻¹
m	Pendenza dell'equazione generica di una retta
N	Numero di sezioni del processo
n	Fattore esponenziale di costo di un cristallizzatore
O	Costi off-sites, €
p_i	Pressione parziale del componente i , MPa
P_i	Prezzo di acquisto del cristallizzatore i -esimo, €
pK_a	Costante di dissociazione acida
Q	Produttività impianto, ton d ⁻¹
q	Termine noto dell'equazione generica di una retta
R	Costante dei gas perfetti, J mol ⁻¹ K ⁻¹
R	Costi di reparto, € y ⁻¹
S	Costi di sede, € y ⁻¹
S_i	Capacità dell'apparecchiatura i , m ³
SSA	Area superficiale specifica, m ² g ⁻¹
T	Temperatura, K
t	Tempo di reazione, h

TMC	Total Module Cost, €
w	Consumo specifico di elettricità, kWh kg _{prodotto} ⁻¹
Wa	Numero di Wagner
X_i	Conversione del reagente i
Y_i	Resa di processo relativa al prodotto i
Y_{sep}	Resa del processo di separazione
z	Numero di elettroni scambiati, mol ⁻¹

BIBLIOGRAFIA

Acqua Distillata Website. Available online at <https://www.acquadistillata.com/it/settori-di-applicazione/industriale/> (visited on 20/05/2021)

Alibaba Website. Available online at <https://www.alibaba.com/> (visited on 20/05/2021)

Andritz Website. Available online at <https://www.andritz.com/products-en/group/separation/disc-drum-filters/vacuum-drum-filter-yu> (visited on 27/04/2021)

Aspen Technology, Inc., 2000, Aspen Plus User Guide. Available at <https://web.ist.utl.pt/ist11038/acad/Aspen/AspUserGuide10.pdf> (visited on 16/04/2021)

Avantium Website. Available online at <https://www.avantium.com/lead-products/#pef&fdca/> (visited on 15/01/2021)

Barton J. L., 2020, Electrification of the chemical industry. *Science* 368(6496), pp. 1181-1182

Barwe S., Weidner J., Cychy S., Morales D.M., Dieckhøfer S., Hiltrop D., Masa J., Muhler M., Schuhmann W., 2018, Electrocatalytic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)furfural Using High-Surface-Area Nickel Boride. *Angewandte Chemie - International Edition* 57(35), pp. 11460-11464

Bello S., Méndez-Trelles P., Rodil E., Feijoo G., Moreira M. T., 2020, Towards improving the sustainability of bioplastics: Process modelling and life cycle assessment of two separation routes for 2,5-furandicarboxylic acid. *Separation and Purification Technology* 233, 116056

BP, 2020, Statistical Review of World Energy 2020. Available online at <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (visited on 18/02/2021)

Burgess S. K., Leisen J. E., Kraftschik B. E., Mubarak C. R., Kriegel R. M., Koros W. J., 2014, Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* 47(4), pp. 1383-1391

Business Online Website. Available online at <https://www.businessonline.it/articoli/stipendi-netti-e-lordo-per-i-diversi-livelli-contratto-chimico-ccnl-calcolo-ed-esempi.html> (visited on 28/05/2021)

Chadderdon D.J., Xin L., Qi J., Qiu Y., Krishna P., More K.L., Li W., 2014, Electrocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid on Supported Au and Pd Bimetallic Nanoparticles. *Green Chemistry* 16(8), pp. 3778-3786

Chen C., Wang L., Zhu B., Zhou Z., El-Hout S.I., 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, pp. 528-554

Crockatt M., Roa E., Roelands C. P. M., Van Der Meer J., 2020, Process and salts for the preparation of 2,5-furandicarboxylic acid. European Patent Application EP 3 628 667 A1

Davis S. E., Zope B. N., Davis R. J., 2012, On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. *Green Chemistry* 14(1), pp. 143-147

De Bhowmick, G., Sarmah, A.K., Sen, R., 2018, Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology* 247, pp. 1144-1154

Dedes, G., Karnaouri, A., Topakas, E., 2020, Novel routes in transformation of lignocellulosic biomass to furan platform chemicals: From pretreatment to enzyme catalysis. *Catalysts* 10(7), 743, pp. 1-25

Deng X., Kang X., Li M., Xiang K., Wang C., Guo Z. P., Zhang J., Fu X.Z., Luo J.L., 2020, Coupling Efficient Biomass Upgrading with H₂ Production via Bifunctional Cu_xS@NiCo-LDHs Core-Shell Nanoarray Electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* 8(3), pp. 1138-1146

Dessbesell L., Souzanchi S., Venkateswara Rao K. T., Carrillo A. A., Bekker D., Hall K. A., Lawrence K. M., Tait C. L. J, Xu C., 2019, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from starch, glucose, or high-fructose corn syrup: techno-economic analysis. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 13(5), pp. 1234-1245

Diab S., Gerogiorgis D. I., 2017, Technoeconomic Evaluation of Multiple Mixed Suspension-Mixed Product Removal (MSMPR) Crystallizer Configurations for Continuous Cyclosporine Crystallization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 57(29), pp. 9489-9499

Dickinson E. J. F., Wain A. J., 2020, The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 872, 114145

ECHA, European Chemicals Agency Website. Available online at <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/10236/4/22> (visited on 25/04/2021)

EC, European Commission Directorate - General Energy, April 2015, From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals. Available online at https://ec.europa.eu/energy/content/sugar-platform-biofuels-and-biochemicals_en?redir=1 (visited on 20/10/2020)

EC, European Commission Website - Energy, Climate change, Environment. Available online at <https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris> (visited on 15/01/2021)

EC, European Commission Website – Eurostat, 2020, Electricity prices by type of user. Available online at <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ten00117/default/table?lang=en> (visited on 10/05/2021)

EEA, European Environment Agency, Trends and projections in Europe 2020. Available online at <https://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2020> (visited on 12/03/2021)

ElectroCell Website. Available at <https://www.electrocell.com/products/electrochemical-flow-cells/electro-prod-cell> (visited on 19/04/2021)

Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L., 2018, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* 95(2), pp. 197-206

Gallezot P., 2007, Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today* 121(1-2), pp. 76-91

Gao L., Bao Y., Gan S., Sun Z., Song Z., Han D., Li F., Niu L., 2018, Hierarchical Nickel–Cobalt-Based Transition Metal Oxide Catalysts for the Electrochemical Conversion of Biomass into Valuable Chemicals. *ChemSusChem* 11(15), pp. 2547-2553

Gausmann M., Kocks C., Doeker M., Eggert A., Maßmann T., Jupke A., 2020, Recovery of succinic acid by integrated multi-phase electrochemical pH-shift extraction and crystallization. *Separation and Purification Technology* 240, 116489

Guthrie K. M., 1969, Data and techniques for preliminary Capital Cost Estimating. *Chemical Engineering*, W. R. Grace & Co., pp. 114-142

Giannakoudakis D. A., Colmenares J. C., Tsiplakides D., Triantafyllidis K. S., 2021, Nanoengineered Electrodes for Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural Electrocatalytic Oxidation to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 1970–1993

Hou Q., Qi X., Zhen M., Qian H., Nie Y., Bai C., Zhang S., Bai X., Ju M., 2021, Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry*, 23 (1), pp. 119-231

Hu, L., Zhao, G., Hao, W., Tang X., Sun Y., Lin, L., Liu, S., 2012, Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. *RSC Advances* 2(30), pp. 11184-11206

Jiang N., You B., Boonstra R., Terrero Rodriguez I.M., Sun Y., 2016, Integrating Electrocatalytic 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and Hydrogen Production via Co-P-Derived Electrocatalysts. *ACS Energy Letters* 1(2), pp. 386-390

Kang M. J., Park H., Jegal J., Hwang S. Y., Kang Y.S., Cha H. G., 2019, Electrocatalysis of 5-hydroxymethylfurfural at cobalt based spinel catalysts with filamentous nanoarchitecture in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* 242, pp. 85-91

Kashparova V. P., Klushin V. A., Leontyeva D. V., Smirnova N. V., Chernyshev V. M., Ananikov V. P., 2016, Selective Synthesis of 2,5-Diformylfuran by Sustainable 4-acetamido-TEMPO/Halogen-Mediated Electrooxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Chemistry - An Asian Journal* 11(18), pp. 2578-2585

Kazi F. K., Patel A. D., Serrano-Ruiz J. C., Dumesic J. A., Anex R. P., 2011, Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. *Chemical Engineering Journal* 169 (1-3), pp. 329–338

Kim H., Choi J., Park J., Won W., 2020, Production of sustainable and renewable biomass-derived monomer: conceptual process design and techno-economic analysis. *Green Chemistry* 22(20), pp. 7070-7079

Koopman F., Wierckx N., de Winde J.H., Ruijsenaars H.J., 2010, Efficient whole-cell biotransformation of 5-(hydroxymethyl)furfural into FDCA, 2,5-furandicarboxylic acid. *Bioresource Technology* 101(16), pp. 6291-6296

Latsuzbaia R., Bisselink R., Anastasopol A., Van Der Meer H., Van Heck R., Segurola Yagüe M., Zijlstra M., Roelands M., Crockatt M., Goetheer E., Giling E., 2018, Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid. *Journal of Applied Electrochemistry* 48:611–626

Liu W.J., Dang L., Xu Z., Yu H.Q., Jin S., Huber G.W., 2018, Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural with NiFe Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet Catalysts. *ACS Catal.* 8, pp. 5533–5541

Loos K., Zhang R., Pereira I., Agostinho B., Hu H., Maniar D., Sbirrazzuoli N., Silvestre A. J. D., Guigo N., Sousa A. F., 2020, A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Frontiers in Chemistry* 8, 585

Miao Z., Wu T., Li J., Yi T., Zhang Y., Yang X., 2015, Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) effectively catalyzed by a Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2-δ} supported Pt catalyst at room temperature. *RSC Advances* 5(26), pp. 19823-19829

Mika L.T., Cséfalvay E., Németh A., 2018, Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. *Chem. Rev.*, 118, pp. 505–613

Motagamwala A.H., Won W., Sener C., Alonso D.M., Maravelias C. T., Dumesic J. A., 2018, Toward biomass-derived renewable plastics: Production of 2,5-furandicarboxylic acid from fructose. *Science Advances* 4(1), eaap9722

Noël T., Cao Y., Laudadio G., 2019, The Fundamentals Behind the Use of Flow Reactors in Electrochemistry. *Accounts of Chemical Research* 52(10), pp. 2858-2869

Orella M. J., Brown S. M., Leonard M. E., Román-Leshkov Y., Brushett F. R., 2019, A General Technoeconomic Model for Evaluating Emerging Electrolytic Processes. *Energy Technology* 8 (11), 1900994

Park M., Gu M., Kim B. S., 2020, Tailorable Electrocatalytic 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and H₂ Production: Architecture-Performance Relationship in Bifunctional Multilayer Electrodes. *ACS Nano*, 14 (6), pp. 6812–6822

PEference Website. Available online at <https://peference.eu/the-project/> (visited on 15/01/2021)

Plastix online, 2020, È in arrivo la bottiglia in PEF. Available at <https://www.plastix.it/in-arrivo-la-bottiglia-in-pef/> (visited on 15/01/2021)

Portillo Perez G., Mukherjee A., Dumont M. J., 2019, Insights into HMF catalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, pp. 1-34

Román-Leshkov Y., Dumesic J. A., 2009, Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. *Topics in Catalysis* 52(3), pp. 297-303

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 Chemistry* 20(24), pp. 5427-5453

Schiffer Z. J., Manthiram K., 2017, Electrification and Decarbonization of the Chemical Industry. *Joule* 1(1), pp. 10-14

Sheldon R. A., 2014, Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chemistry* 16(3), pp. 950-963

Stelmachowski P., Monteverde Videla A. H. A., Ciura K., Specchia S., 2017, Oxygen evolution catalysis in alkaline conditions over hard templated nickel-cobalt based spinel oxides. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (46), pp. 27910-27918

Sulaymon A. H., Abbar A. H., 2012, Scale-Up of Electrochemical Reactors. Available online at https://www.researchgate.net/publication/278026699_Scale-Up_of_Electrochemical_Reactors (visited on 27/04/2021)

Taitt B.J., Nam D.H., Choi K.S., 2019, A Comparative Study of Nickel, Cobalt, and Iron Oxyhydroxide Anodes for the Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *ACS Catal.* 9, pp. 660–670

Triebel C., Nikolakis V., Ierapetritou M., 2013, Simulation and economic analysis of 5-hydroxymethylfurfural conversion to 2,5-furandicarboxylic acid. *Computers and Chemical Engineering* 52, pp. 26-34

Van Kranenburg K., Schols E., Gelevert H., de Kler R., Van Delft Y., Weeda M., 2016, Empowering the chemical industry: opportunities for electrification. *Publisher TNO*

Van Putten R. J., Van der Waal J. C., De Jong E., Rasrendra C. B., Heeres H. J., De Vries J. G., 2013, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews* 113(3), pp. 1499-1597

Van Spronsen J., Witkamp G. J., Graaff B., 2014, The process for the preparation of 2,5-furandicarboxylic acid. International Publication Number WO 2014/209112 A1

Vuyyuru K. R., Strasser P., 2012, Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. *Catalysis Today* 195, pp. 144– 154

Wahlberg L., 2020, Upscaling of FDCA Synthesis from HMF to an Industrial Scale. *Master Thesis, Department of Chemical Engineering, Lund University*. Available online at <https://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=9024154&fileId=9024156> (visited on 27/04/2021)

Wang T., Nolte M. W., Shanks B. H., 2014, Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry*, 16 (2), pp. 548-572

Wang C., Bongard H. J., Yu M., Schüth F., 2021, Highly Ordered Mesoporous Co₃O₄ Electrocatalyst for Efficient, Selective, and Stable Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *ChemSusChem*, 14, pp. 1-9

Weidner J., Barwe S., Sliozberg K., Piontek S., Masa J., Apfel U. P., Schuhmann W., 2018, Cobalt–metalloid alloys for electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural as an alternative anode reaction in lieu of oxygen evolution during water splitting. *Beilstein J. Org. Chem.*, 14, 1436–1445

Werpy T. *et al.*, August 2004, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume 1—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *Technical report of US Department of Energy*

Xu C., Paone E., Rodríguez-Padrón D., Luque R., Mauriello F., 2020, Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Society Reviews* 49(13), pp. 4273-4306

You B., Jiang N., Liu X., Sun Y., 2016a, Simultaneous H₂ Generation and Biomass Upgrading in Water by an Efficient Noble-Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst. *Angewandte Chemie International Edition Vol. 55 (34)*, pp. 9913-9917

You B., Liu X., Jiang N., Sun Y., 2016b, A General Strategy for Decoupled Hydrogen Production from Water Splitting by Integrating Oxidative Biomass Valorization. *Journal of the American Chemical Society* 138(41), pp. 13639-13646

Yu I. K. M, Tsang D. C. W., 2017, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource Technology*, 238, pp. 716–732

Yuan H., Liu H., Du J., Liu K., Wang T., Liu L., 2020, Biocatalytic production of 2,5-furandicarboxylic acid: recent advances and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 104(2), pp. 527-543

RINGRAZIAMENTI

Al termine del mio percorso universitario, credo sia doveroso ringraziare le persone che hanno contribuito alla mia crescita personale e professionale.

Un particolare ringraziamento va al mio relatore, Prof. Monteverde, per le preziose indicazioni, la disponibilità e la fiducia che mi ha concesso in questi mesi.

Il ringraziamento più grande va ai miei genitori, per avermi dato la possibilità di perseguire sempre i miei obiettivi, concedendomi appoggio costante e fiducia incondizionata. Grazie per aver messo da parte ansie e timori quando, a 19 anni, ho deciso di trasferirmi a 800 km da casa; quel gesto mi ha caricato di una grande responsabilità, che è stata una costante in questi anni e che mi ha consentito di raggiungere questo obiettivo, quella di ripagare tutti i vostri sacrifici e rendervi orgogliosi di me.

A Matteo, per il sostegno e gli stimoli costanti, per le ansie e i successi condivisi; grazie per essere così simile a me, per avermi capito la maggior parte delle volte e, la restante parte, per non essere scappato. In questi anni, insieme a te, ogni sforzo è stato dimezzato ed ogni gioia raddoppiata, tra le pareti universitarie e nella vita quotidiana.

Ad Annalisa e Carmelina che, nonostante gli anni e la distanza, continuano ad essere punti fermi nella mia vita quotidiana. Mi mancate come il primo giorno e non vedo l'ora di poter fare insieme quel viaggio che la pandemia ci ha negato.

A Carmela, che non mi ha mai abbandonato da quel giorno di inizio settembre a via Filadelfia. Grazie per tutte le risate, i momenti di sconforto, le paranoie e i diecimila caffè. Grazie per avermi insegnato il potere della perseveranza, perché il “mai una gioia” prima o poi lascia spazio alla bellezza della vita e tu questa bellezza la meriti tutta.

A tutti coloro che hanno incrociato la mia strada in questi sei anni. Grazie perché ognuno di voi mi ha insegnato qualcosa in più su me stessa.