

# Indice

<b>INDICE .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>5</b>
<b>PRODOTTI DI OSSIDAZIONE PARZIALE DEL METANO .....</b>	<b>8</b>
1.1 Metanolo .....	8
1.1.1 Applicazioni .....	9
1.1.2. Processi di sintesi del metanolo .....	11
1.1.2.1 Processi di ossidazione indiretta .....	12
1.1.2.2 Processi di ossidazione diretta del metano .....	17
1.2 Formaldeide.....	29
1.2.1 Applicazioni .....	29
1.2.2 Processi di sintesi della formaldeide .....	30
1.2.2.1 Processo BASF.....	30
1.2.2.2 Conversione incompleta del metanolo .....	31
1.2.2.3 Processo Formox .....	32
1.3 Acido Formico .....	33
1.3.1 Processi di sintesi dell'acido formico .....	33
<b>MEMBRANE E PROCESSI A MEMBRANA.....</b>	<b>35</b>
2.1.Generalità e classificazione delle membrane .....	35
2.2 Meccanismi di trasporto .....	38
2.3 Processi di separazione a membrana.....	42
2.3.1 Processi di separazione a membrana basati su una differenza di pressione come forza spingente.....	44
2.3.2 Processi a membrana basati su una differenza di potenziale chimico come forza spingente .....	46
2.3.3 Processi a membrana basati su una differenza di temperatura come forza spingente .....	49
2.4. Reattori catalitici a membrana. ....	50
2.5 Contattori a membrana.....	54
2.5.1 Vantaggi e svantaggi dei contattori a membrana .....	54
2.5.2 Contattori a membrana gas-liquido .....	56
2.5.3 Contattori a membrana liquido-liquido.....	59
<b>MATERIALI E METODI.....</b>	<b>61</b>
3.1 Materiali .....	61
3.1.1 Calibrazione metodo analitico.....	61
3.1.2 Solventi utilizzati nelle prove di solubilità.....	61
3.1.3 Prove di ossidazione del metano .....	63
3.2 Sistemi sperimentali .....	63
3.2.1 Prove di solubilità del metano e prove di stabilità di esano e cicloesano .	63
3.2.2 Prove di ossidazione parziale del metano in batch.....	64

3.2.3 Sistemi con contattore a membrana .....	66
3.2.3.1 Modulo in policarbonato con membrane in polipropilene.....	69
3.2.3.2 Modulo in acciaio (Membralox®) con membrana tubolare ceramica	70
3.3 Metodi analitici .....	72
3.3.1 Gascromatografia .....	72
3.3.2 Identificazione prodotti di reazione .....	75
3.3.3 Microestrazione in fase solida (SPME).....	75
3.3.4 Calibrazione della tecnica SPME con spazio di testa .....	81
3.3.5 Calibrazione della tecnica per la determinazione della CO <sub>2</sub> prodotta.....	86
3.4 Processo di ossidazione Fenton.....	90
<b>SCELTA DEL SOLVENTE DI REAZIONE .....</b>	<b>93</b>
4.1 Prove di solubilità del metano in vari solventi.....	93
4.1.1 Apparecchiatura e condizioni operative.....	94
4.1.2 Prova di solubilità del metano in acqua .....	94
4.1.3 Prova di solubilità del metano nella soluzione di acetonitrile (30% v/v) in acqua .....	95
4.1.4 Prova di solubilità del metano in soluzione di acido acetico al 30% (v/v) in acqua .....	97
4.1.5 Confronto dei risultati delle prove di solubilità del metano in acqua e nelle soluzioni acquose di acetonitrile e di acido acetico al 30% (v/v) .....	98
4.1.6 Prova di solubilità del metano in dimetilsolfossido .....	99
4.1.7 Prova di solubilità del metano in etanolo .....	101
4.1.8 Prova di solubilità del metano in acetonitrile.....	102
4.1.9 Prova di solubilità del metano in acido acetico.....	104
4.1.10 Prova di solubilità del metano in dietilere.....	105
4.1.11 Prova di solubilità del metano in n-esano .....	106
4.1.12 Prova di solubilità del metano in cicloesano.....	108
4.1.13 Confronto dei risultati delle prove di solubilità del metano nei solventi testati .....	109
4.2 Prove di stabilità chimica del cicloesano e dell'esano nell'ambiente di reazione .....	111
4.2.1 Prova di stabilità chimica del cicloesano .....	113
4.2.2 Prova di stabilità chimica del n-esano.....	114
4.3 Prova di solubilità del metano in acqua nel reattore batch pressurizzato a 4 bar .....	115
<b>PROVE DI OSSIDAZIONE PARZIALE DEL METANO IN BATCH.....</b>	<b>117</b>
5.1 Prove catalitiche realizzate a diversa quantità di catalizzatore .....	118
5.1.1 Prova catalitica realizzata utilizzando 7.0 mmol·L <sup>-1</sup> di Fe <sup>2+</sup> .....	119
5.1.2 Prova catalitica effettuata utilizzando 3.33 mmol·L <sup>-1</sup> di Fe <sup>2+</sup> .....	123
5.1.3 Prova catalitica condotta utilizzando 2.70 mmol·L <sup>-1</sup> di Fe <sup>2+</sup> .....	125
5.1.4 Prova catalitica condotta utilizzando 2.16 mmol·L <sup>-1</sup> di Fe <sup>2+</sup> .....	127
5.1.5 Confronto dei risultati ottenuti a diverse quantità di Fe <sup>2+</sup> .....	129
5.2 Prove catalitiche effettuate variando la quantità di ossidante .....	132
5.2.1 Prova catalitica condotta utilizzando 27 mmol·L <sup>-1</sup> di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	132
5.2.2 Prova catalitica condotta utilizzando 108 mmol·L <sup>-1</sup> di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	134
5.2.3 Confronto risultati ottenuti a diverse concentrazioni di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	136

5.3 Prove catalitiche condotte a diversa temperatura.....	139
5.3.1 Prova catalitica condotta alla temperatura di 15° C.....	139
5.3.2 Prova catalitica realizzata alla temperatura di 40° C.....	141
5.3.3 Confronto risultati ottenuti nei test catalitici realizzati variando la temperatura.....	143
5.4 Prove catalitiche effettuate a diverso pH.....	146
5.4.1 Prova catalitica effettuata con [acido acetico] = 7.67 mmol·L <sup>-1</sup> (pH = 3.17).....	146
5.4.2 Prova catalitica effettuata con [acido acetico] = 122.67 mmol·L <sup>-1</sup> (pH = 2.49).....	148
5.4.3 Confronto prove catalitiche effettuate a diverso pH.....	150
5.5 Utilizzo di catalizzatori diversi dal Fe <sup>2+</sup> .....	153

## **CARATTERIZZAZIONE DEI SISTEMI CON CONTATTORE A**

<b>MEMBRANA .....</b>	<b>154</b>
6.1 Sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene.....	155
6.1.1 Prove di solubilizzazione variando la portata della pompa peristaltica ..	156
6.1.1.1 Prova di solubilizzazione a 1.5 giri·s <sup>-1</sup> .....	156
6.1.1.2 Prova di solubilizzazione a 2 giri·s <sup>-1</sup> .....	158
6.1.1.3 Prova di solubilizzazione a 2.5 giri·s <sup>-1</sup> .....	159
6.1.1.4 Confronto delle prove di solubilizzazione a diversi numeri di giri della pompa.....	160
6.1.2 Prove di solubilizzazione effettuate variando la pressione di alimentazione del metano.....	161
6.1.2.1 Prova di solubilizzazione a 2.5 bar.....	161
6.1.2.2 Prova di solubilizzazione a 4 bar.....	162
6.1.2.3 Confronto prove di solubilizzazione a diversa pressione di alimentazione del metano.....	164
6.1.2.4 Confronto prove di solubilizzazione nel contattore a membrana con fibre in polipropilene e nel reattore batch alla pressione di 4 bar.....	165
6.2 Sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene.....	167
6.2.1 Prova di solubilizzazione a 1 bar.....	167
6.2.2 Prova di solubilizzazione a 2.5 bar.....	168
6.2.3 Prova di solubilizzazione a 4 bar.....	169
6.2.4 Confronto prove di solubilizzazione a diversa pressione di alimentazione del metano.....	171
6.3 Sistema con contattore a membrana con membrana tubolare ceramica.....	173
6.3.1 Prova di solubilizzazione a 1 bar.....	173
6.3.2 Prova di solubilizzazione a 2.5 bar.....	174
6.3.3 Prova di solubilizzazione a 4 bar.....	175
6.3.4 Confronto prove di solubilizzazione nel sistema con contattore con membrana ceramica a diverse pressioni di alimentazione del metano.....	176
6.4 Confronto prove di solubilizzazione nei sistemi con i tre contattori a membrana e nel reattore batch alla pressione di 4 bar.....	177

<b>PROVE DI OSSIDAZIONE PARZIALE DEL METANO NEI SISTEMI CON CONTATTORE A MEMBRANA .....</b>	<b>180</b>
7.1 Prove catalitiche condotte nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene .....	181
7.1.1 Prova catalitica effettuata alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar.....	181
7.1.2 Prova catalitica effettuata alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar.....	183
7.1.3 Prova catalitica effettuata alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar senza filtro in linea.....	185
7.1.4 Confronto prove catalitiche effettuate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene .....	187
7.1.5 Confronto prove catalitiche effettuate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene e nel sistema in batch.....	189
7.2 Prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrane capillari in polipropilene .....	192
7.3 Prove catalitiche condotte nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica .....	197
 <b>CONCLUSIONI .....</b>	 <b>204</b>
 <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	 <b>207</b>
 <b>PUBBLICAZIONI E ATTIVITÀ SVOLTE NEL CORSO DEL DOTTORATO .....</b>	 <b>222</b>

## Introduzione

L'incremento della popolazione mondiale, l'esaurimento delle riserve di carburanti fossili e l'aumento dei costi del petrolio impone di trovare forme di energia alternative e rinnovabili. In questa ottica, la conversione di idrocarburi in energia rappresenta una delle più grandi sfide nella catalisi chimica del XXI secolo.

I gas naturali rappresentano le riserve energetiche della terra più abbondanti ed a basso costo. Il gas naturale è un combustibile fossile composto da una miscela di idrocarburi, in prevalenza metano (90-95%). Per questo motivo viene anche identificato con il termine di metano o gas metano. In virtù delle sue caratteristiche chimico-fisiche, è considerato tra le fonti di energia più pulite attualmente accessibili.

Le riserve mondiali di gas naturale ammontano ad oltre 180.000 miliardi di metri cubi: circa il 57% è contenuto in 190 giacimenti cosiddetti "supergiganti" e "giganti", il 15% in circa 200 giacimenti grandi e medi e il 28% in oltre 24.000 piccoli giacimenti. Queste sono le riserve accertate, distribuite in particolare in Russia e nell'Europa orientale (per oltre il 38%) e nei Paesi mediorientali (per oltre il 30%).

Dai luoghi di produzione, che sono per lo più molto lontani da quelli di consumo, il gas naturale viaggia per mezzo di metanodotti, cioè attraverso condutture fisse che possono estendersi per migliaia di chilometri. Questo potrà rendere problematico in futuro l'approvvigionamento, sia per la scarsità delle riserve accertate sia per la loro concentrazione in aree del pianeta difficilmente raggiungibili. A queste problematiche di natura geografica, devono essere aggiunte questioni legate alle situazioni politiche in continua evoluzione.

Per questo motivo, negli ultimi anni particolare attenzione è stata dedicata allo studio della conversione del metano in prodotti liquidi facilmente trasportabili, dal momento che, essendo il principale componente del gas naturale, esso gioca un ruolo fondamentale nella produzione di energia e composti chimici. Se il metano fosse

convertito in una specie ossigenata liquida, potrebbe essere trasportato più facilmente rendendo tale risorsa più facilmente fruibile.

Il processo di conversione del metano in prodotti liquidi è usualmente indicato come GTL (Gas to Liquids). Oggigiorno tale tecnologia consiste nella trasformazione del gas naturale in gas di sintesi (una miscela costituita da CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) attraverso processi che operano ad elevate pressioni ed elevate temperature. Il gas di sintesi è poi convertito in idrocarburi liquidi. Naturalmente questo processo multi step richiede elevate quantità di energia e di conseguenza comporta anche notevoli costi di produzione.

L'ideale sarebbe realizzare un processo di sintesi diretta degli idrocarburi a partire dal metano. Ciò potrebbe essere realizzato in futuro mediante l'utilizzo di sistemi integrati a membrana.

Tra i prodotti di conversione del metano, il metanolo è uno dei più desiderabili perché conserva molta dell'energia originale del metano e inoltre soddisfa i requisiti richiesti di trasporto logistico e può essere impiegato come prodotto di partenza per la sintesi di altri composti di interesse industriale quali la formaldeide, l'acido acetico e l'acido formico.

Obiettivo del presente lavoro è stato quello di implementare e studiare un sistema catalitico integrato a membrana per l'ossidazione parziale del metano in condizioni di reazione blande (basse temperature, basse pressioni, ambiente di reazione non aggressivo sui materiali).

In particolare, la presente tesi di dottorato è articolata in 7 capitoli.

Nel primo capitolo sono stati considerati i principali prodotti di ossidazione parziale del metano: metanolo, formaldeide ed acido formico. In particolare, per ognuno di essi sono stati descritti i principali processi di sintesi e le principali applicazioni. Per quanto riguarda il metanolo, è anche riportato lo stato dell'arte relativo alla sua produzione mediante ossidazione parziale del metano in fase gassosa e liquida.

Nel secondo capitolo è riportata una descrizione riguardante le membrane ed i processi a membrana con particolare attenzione ai contattori a membrana.

Nel terzo capitolo sono descritti i materiali, i metodi analitici e i sistemi sperimentali utilizzati.

Il quarto capitolo è dedicato alla individuazione del solvente nel quale far avvenire la reazione di ossidazione parziale del metano in condizioni blande.

Nel quinto capitolo sono descritti i risultati relativi allo studio in batch della reazione oggetto del presente lavoro. In particolare, tale studio è stato condotto con l'obiettivo di valutare l'influenza delle condizioni operative (concentrazione di catalizzatore, concentrazione di ossidante, temperatura, pH) sull'ossidazione parziale del metano.

Nel sesto capitolo l'attenzione è rivolta allo studio della solubilizzazione del metano in fase acquosa mediante contattori a membrana. In particolare sono messi a confronto i risultati ottenuti solubilizzando il metano con e senza sistema a membrana, evidenziando i vantaggi legati all'uso dei contattori a membrana.

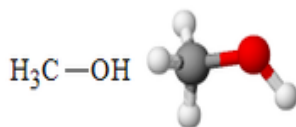
Nel settimo capitolo, infine, l'ossidazione parziale del metano è stata studiata nei sistemi con contattori a membrana utilizzando le condizioni operative fissate mediante le prove catalitiche in batch ed i risultati ottenuti sono stati messi a confronto con quelli ottenuti operando in batch in termini di efficienza del processo catalitico.

# CAPITOLO PRIMO

## Prodotti di ossidazione parziale del metano

### 1.1 Metanolo

Il metanolo è il più semplice degli alcoli, noto anche come alcool metilico, la sua formula chimica è  $\text{CH}_3\text{OH}$  anche se questo composto viene spesso riportato come  $\text{MeOH}$ .



**Figura 1.1:** Formula di struttura del metanolo.

L'atomo di carbonio è al centro di un tetraedro pressoché regolare i cui vertici sono occupati dall'atomo di ossigeno e dai tre atomi di idrogeno direttamente legati ad esso.

A temperatura ambiente il metanolo si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico. È molto volatile ed estremamente infiammabile. La fiamma di metanolo è invisibile.

È solubile in molti solventi organici e in acqua.

Il metanolo è neurotossico e induce depressione del sistema nervoso centrale, mentre i suoi metaboliti (formaldeide e acido formico) sono responsabili di danni al nervo ottico e alla retina. La dose letale per un essere umano varia da 0.3 ad 1 g per kg di peso corporeo.

È di notevole importanza sottolineare che durante il processo di fermentazione per la preparazione di bevande alcoliche, se non si effettua un rigido controllo della temperatura, oltre all'etanolo può essere prodotto anche il metanolo, con i conseguenti problemi di tossicità sopra riportati.



### 1.1.1 Applicazioni

**Sintesi chimiche.** Il metanolo è una materia prima di grande importanza nell'industria chimica. Circa il 70% della sua produzione mondiale è utilizzata per la sintesi di formaldeide (38%), metil-ter-butil etere (MTBE, 20%) e acido acetico (11%).

La formaldeide è soprattutto utilizzata per la sintesi di poliresine impiegate come adesivi nell'industria del legno. Il metil-ter-butil etere è utilizzato come additivo, al posto del piombo prima, del benzene dopo, per diluire il potere detonante della benzina e ridurre l'emissione di sostanze inquinanti dai motori degli autoveicoli.

Il metanolo è inoltre impiegato per la sintesi di un gran numero di composti organici quali, acido formico, metilesteri, metilammine, trimetilfosfina, sostanze utilizzate anche in campo farmaceutico, e il dimetiletere che è un'ottima alternativa ai propellenti spray tradizionali, notevolmente inquinanti, come i clorofluorocarboni. Inoltre dato il suo basso punto di congelamento e la sua elevata miscibilità con l'acqua, è sfruttato nei sistemi refrigeranti, da solo o insieme all'acqua o a glicoli, e come antigelo nei circuiti a caldo e a freddo. Inoltre è utilizzato per evitare la formazione di gas idrati nei gasdotti a basse temperature (Olah e coll., 2006).

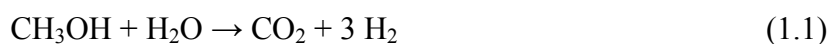
**Combustibile.** L'utilizzo più innovativo del metanolo sicuramente consiste nella sua applicazione come fonte di energia al posto del petrolio nei motori a combustione. Infatti può essere utilizzato direttamente come combustibile o essere convertito in altri carburanti ossigenati.

Il metanolo rappresenta un combustibile ideale sotto diversi aspetti: innanzitutto, poiché ha un alto calore di vaporizzazione e un basso potere calorifico, per cui nella camera di combustione si sviluppa una temperatura più bassa che con i carburanti tradizionali; inoltre l'emissione di ossido d'azoto e monossido di carbonio è più bassa, e quindi il metanolo risulta meno inquinante. A tutto oggi però l'utilizzo del metanolo come carburante è ancora limitato dagli alti costi di produzione e dalla mancanza degli appropriati sistemi di distribuzione che si rendono necessari date le diverse proprietà chimico-fisiche tra il metanolo e la benzina e dal fatto che può dare problemi di corrosione essendo un buon solvente per sali, acidi e basi.

L'uso del metanolo come combustibile per motori è oggetto di studi già dal 1920 ma il suo utilizzo come tale è stato limitato ai motori ad alte prestazioni come le macchine da corsa e gli aeroplani. La compagnia petrolifera Mobil ha dato un contributo significativo in questa direzione attraverso la costruzione in Nuova Zelanda di un impianto per la produzione e conversione di 4500 t/d di metanolo da gas naturale in 1700 t/d di benzina (processo MTG che utilizza catalizzatori zeolitici). Questo impianto oggi è però utilizzato solo per la produzione di metanolo da gas naturale, poiché il prezzo del petrolio non è aumentato secondo le aspettative iniziali (Lunsford, 2000).

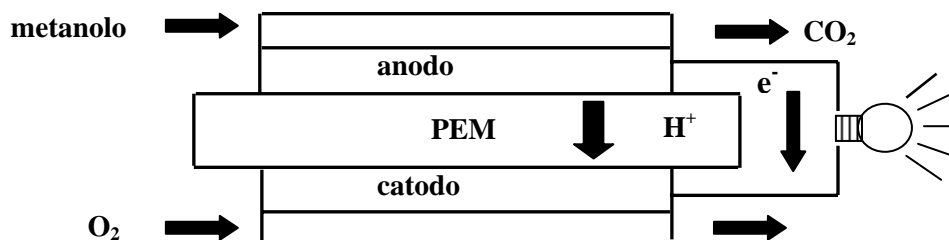
**Fuel Cells.** Le Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) rappresentano una delle più recenti applicazioni del metanolo per produrre energia. L'utilizzo del metanolo rispetto all'idrogeno come combustibile nelle Fuel Cells presenta diversi vantaggi: i) il metanolo rappresenta una riserva energetica pulita, che non richiede speciali condizioni di immagazzinamento a temperatura ambiente; ii) ha un'elevata densità di energia e non necessita di un reformer dal momento che la cella stessa trasforma il metanolo in ioni idrogeno  $H^+$ , elettroni liberi e  $CO_2$ . L'assenza di un reformer rende questa cella molto adatta per applicazioni in veicoli anche perché si avvicina all'obiettivo di avere a disposizione la più semplice sorgente energetica.

Una DMFC (Figura 1.2) è costituita da due elettrodi separati da una membrana a scambio protonico (Protonic Exchange Membrane, PEM) collegati da un circuito esterno. Al catodo è presente ossigeno o aria, mentre all'anodo una miscela di metanolo e acqua. Il metanolo reagisce con l'acqua formando  $CO_2$  e  $H_2$  secondo la seguente reazione di ossidazione :



L'idrogeno molecolare viene decomposto, grazie all'azione di un catalizzatore a base di platino, in ioni  $H^+$  e in questo processo ogni atomo di idrogeno libera un elettrone. Gli ioni  $H^+$  attraversano la membrana verso il catodo mentre gli elettroni migrano dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno generando corrente elettrica che

alimenta un'utenza. A contatto con il catodo gli elettroni reagiscono con l'ossigeno e con i protoni e si forma acqua, come riportato nella seguente reazione di riduzione:



**Figura 1.2:** Schematizzazione del funzionamento di una cella DMFC.

Le applicazioni delle celle a metanolo sono in continuo aumento: l'applicazione più ricorrente è nel settore dell'energia portatile soprattutto nel campo della telefonia e dell'informatica, grazie al vantaggio di un più facile immagazzinamento dell'energia rispetto alle PEM.

L'utilizzo delle DMFCs nel campo dei trasporti è di grande interesse, anche perché il metanolo liquido è più facilmente immagazzinabile rispetto all'idrogeno. Problemi a tale applicazione sono però posti dalla tossicità del metanolo e dalla sua solubilità in acqua. Se il metanolo dovesse essere usato come carburante nei veicoli, la DMFC semplificherebbe il sistema propulsivo rispetto ad un sistema con reformer e cella PEM. Per questo motivo, le maggiori case produttrici di automobili stanno studiando lo sviluppo di veicoli utilizzando le DMFCs.

### 1.1.2. Processi di sintesi del metanolo

I processi di sintesi del metanolo comprendono processi di ossidazione indiretta e processi di ossidazione diretta.

### 1.1.2.1 Processi di ossidazione indiretta

Nei processi di ossidazione indiretta si ha la produzione intermedia di syn-gas (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) a partire da vari substrati quali carbone, biomasse, biogas, e metano. Il syn-gas è poi trasformato in metanolo.

**Syn-gas da carbone.** Il carbone è stata la prima fonte per la sintesi di syn-gas data la sua facile reperibilità. Il syn-gas è prodotto mediante gassificazione, un processo che combina l'ossidazione parziale e uno steam reforming secondo le seguenti reazioni:



A causa del basso rapporto H/C, il syn gas ottenuto con questo processo è ricco in CO<sub>2</sub> e CO e povero di H<sub>2</sub>. Ecco perché prima di essere utilizzato per la sintesi del metanolo il syn-gas è arricchito in idrogeno mediante una Water Shift Gas Reaction:



Inoltre, a causa della presenza di zolfo, si sviluppa come sottoprodotto H<sub>2</sub>S che deve essere rimosso per evitare l'avvelenamento del catalizzatore nella successiva sintesi del metanolo e questo comporta naturalmente costi aggiuntivi.

**Syn-gas da biomasse.** Per biomassa si intende qualunque tipo di sostanza di matrice organica, vegetale o animale, non fossile. Questa definizione include: legno, prodotti di scarto del legno, colture agricole, rifiuti solidi urbani, rifiuti animali, piante acquatiche e alghe. In teoria qualunque sostanza organica prodotta da forme viventi alimenta la biomassa.

Le tecniche di trasformazione delle biomasse in metanolo sono simili a quelle utilizzate per produrre metanolo da carbone: la biomassa è inizialmente trasformata

in syn-gas mediante un processo di gassificazione. Il syn-gas è poi utilizzato per la sintesi del metanolo.

La gassificazione è un processo termochimico che converte la biomassa ad alte temperature in una miscela di gas contenente idrogeno, monossido di carbonio, biossido di carbonio e vapore acqueo. Prima della gassificazione la biomassa è seccata e polverizzata per ottenere particelle di dimensioni uniformi e con un tasso di umidità non superiore al 15-20% al fine di ottenere risultati ottimali. La biomassa pretrattata è inviata al gassificatore dove è miscelata, generalmente sotto pressione, con ossigeno e vapor acqueo. Il processo consiste di due step:

- 1) nel primo step (pirolisi) la biomassa essiccata è riscaldata a temperature tra 400 e 600 °C; da tale processo si ottiene una miscela di gas formata da: CO, H<sub>2</sub>, metano, CO<sub>2</sub>, e acqua. Il residuo, circa 10-25 % del combustibile originale, è costituito da carbonella.
- 2) Nel secondo stadio il residuo dello step precedente reagisce con O<sub>2</sub>, a temperature comprese tra 1300-1500 °C, producendo CO.

Il syn-gas così prodotto, prima di essere utilizzato per la produzione di metanolo, deve essere purificato. Comunque rispetto alla gassificazione del carbone, in questo caso la quantità di H<sub>2</sub>S che si sviluppa è più bassa.

Esiste anche un processo di gassificazione in un singolo step (mediante ossidazione parziale) che è molto interessante ma oggi poco attuabile, perché necessita ancora di sufficiente esperienza tecnica.

Sebbene tutti i materiali della biomassa possono essere utilizzati per produrre syn-gas, l'efficienza del processo dipende dalla natura e dalla qualità della materia prima: i materiali a basso contenuto di umidità, come il legno e i suoi sottoprodotti, sono sicuramente i più adatti. Ma la combustione della legna può essere anche inquinante. Inoltre per ottenere un syn gas di alta qualità e buon rendimento è necessario l'utilizzo di tecnologie avanzate che ancora scarseggiano.

Sicuramente la continua richiesta di bio-metanolo, necessiterà di una maggiore e affidabile fonte di biomassa 'grezza'. L'impatto che ciò avrà sugli ecosistemi, la qualità della vita, l'erosione del suolo deve essere valutato attentamente.

**Syn-gas da biogas.** Il biogas è una miscela di vari gas, principalmente metano e CO<sub>2</sub>, prodotta dalla fermentazione anaerobica da parte di alcuni microrganismi metanotropi, di residui organici provenienti da rifiuti, materiale in decomposizione, acque di scarico dell'industria alimentare e/o farmaceutica.

Il processo industriale per la produzione del biogas è costituito da una camera di digestione in cui sono costantemente alimentati i materiali organici, mentre il gas prodotto è allontanato mediante un'apposita uscita posta nella parte superiore del reattore. La composizione del gas prodotto, varia in base all'efficienza del processo e al tipo di materia prima. In particolare il gas prodotto è costituito per il 50-70 % da metano e la restante percentuale da CO<sub>2</sub>.

Dopo la rimozione delle impurezze (soprattutto H<sub>2</sub>S) il biogas può essere utilizzato per la sintesi di syn gas: il metano è fatto reagire con vapor acqueo nel processo di steam reforming, mentre una frazione della CO<sub>2</sub> prodotta è fatta reagire con l'eccesso di H<sub>2</sub> generato nello steam reforming del metano.



**Syn-gas da metano.** Il syn-gas può essere prodotto anche dal metano mediante tre processi: methane steam reforming, ossidazione parziale del metano, CO<sub>2</sub> reforming. Nel processo di “**methane steam reforming**” il metano è fatto reagire endotermicamente ad alte temperature (800-1000°C) e a pressioni intorno a 20-30 atm con vapor d'acqua su un catalizzatore di nickel, per formare CO e H<sub>2</sub> come riportato nella reazione (1.8) (Kochloefl, 1997). Il monossido di carbonio che si forma reagisce con il vapor d'acqua in una reazione water-shift per formare H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> secondo la reazione (1.10):



La concentrazione dei vari componenti dipende dalle condizioni di reazione, quali temperatura, pressione e rapporto acqua/metano. La quantità di prodotti ottenuta aumenta con l'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione. Però,

all'aumentare della temperatura la reazione di water-shift, esotermica, è sfavorita e i prodotti principali sono CO e H<sub>2</sub>.

Gli svantaggi di questo processo sono le grosse quantità di calore necessarie per far avvenire la reazione e l'avvelenamento da coke del nickel.

Nel processo di **ossidazione parziale**, il metano reagisce con ossigeno, in presenza o in assenza di catalizzatore. La reazione (1.11) è debolmente esotermica e procede a temperature molto alte (1200-1500°C), (Pavone, 2003). Il rapporto stechiometrico tra H<sub>2</sub> e CO è pari a 2, ideale per la sintesi del metanolo.



Il principale svantaggio di questo processo è che i prodotti, CO e H<sub>2</sub>, possono essere ulteriormente ossidati a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O mediante le reazioni fortemente esotermiche (1.12) e (1.13), dalle quali sono generate grosse quantità di energia, sotto forma di calore, che diventano dispendiose se non immediatamente canalizzate in altri processi.



Dalla combinazione del processo di ossidazione parziale e del processo “steam reforming” si ottiene un nuovo processo chiamato “autothermal reforming”, in cui il calore prodotto dalla reazione di ossidazione parziale è sfruttato nella reazione di steam reforming. In tal modo i due processi possono avvenire simultaneamente nello stesso reattore facendo reagire il metano con vapor acqueo e ossigeno, limitando così i costi di produzione.

I gas di sintesi possono anche essere prodotti dalla reazione (1.14) del metano con CO<sub>2</sub>, in un processo chiamato “**CO<sub>2</sub> reforming**”. Si tratta di un processo più endotermico dello “steam reforming”. Le temperature di reazione sono comprese tra 900°C e 1000°C e le pressioni tra 1 e 20 atm. I catalizzatori utilizzati sono rodio e rutenio (Kochloefl, 1997).



Il rapporto tra i prodotti, inferiore, rispetto a quello ottenuto nello “steam reforming” non è ideale per la sintesi del metanolo.

**Conversione del syn-gas in metanolo.** Il syn-gas prodotto attraverso i processi finora riportati è poi convertito in metanolo mediante catalisi eterogenea secondo le seguenti reazioni:



Ciascuna di queste reazioni è reversibile e quindi l’equilibrio termodinamico dipende dalle condizioni operative quali temperatura, pressione e composizione del syn-gas. In particolare la composizione del syn -gas è generalmente caratterizzata dal rapporto stechiometrico S:

$$S = \frac{(\text{moliH}_2 - \text{moliCO}_2)}{(\text{moliCO} + \text{moliCO}_2)} \quad (1.18)$$

il cui valore ideale dovrebbe essere pari a 2.

Tra i vari processi di conversione del syn-gas a metanolo il più sfruttato a livello industriale è il processo ICI (Imperial Chemical Industries, U.K.) che utilizza un catalizzatore di rame/zinco lavorando con pressioni intorno a 50-100 atm e temperature intorno a 200-300 °C (Olah e coll., 2006).

Tutti i processi attualmente impiegati utilizzano catalizzatori a base di rame che sono molto attivi e dotati di una buona selettività; le differenze riguardano più che altro il tipo di reattore e la disposizione del catalizzatore (letto fisso, sospensione ecc.).

Recentemente è stato introdotto anche un processo di produzione del metanolo a partire da syn-gas, in fase liquida. Infatti la Air Products ha sviluppato il “Liquid Phase Methanol Process”, nel quale il catalizzatore in polvere è sospeso in olio e il



syn gas è semplicemente insufflato nel liquido. Questo processo favorisce la conversione del syn gas, cosicché è sufficiente un solo passaggio dei reagenti attraverso il reattore (Olah e coll., 2006). Il metanolo prodotto contiene delle impurezze la cui composizione e distribuzione dipende dal gas di alimentazione, dalle condizioni di reazione, dal tipo e dal tempo di vita del catalizzatore.

#### *1.1.2.2 Processi di ossidazione diretta del metano*

I processi di ossidazione indiretta mediante la produzione di syn-gas, richiedono elevate temperature e pressioni e sono spesso richiesti processi di purificazione che influiscono in modo non trascurabile sui costi di processo. Ecco perché negli ultimi anni è stata condotta una ricerca intensiva verso lo studio di processi di sintesi diretta e selettiva del metanolo.

La produzione diretta (one step) del metanolo mediante l'ossidazione parziale del metano rappresenta un processo difficile ed al tempo stesso attraente non solo per i vantaggi economici che tale processo comporterebbe, ma anche da un punto di vista prettamente chimico. Infatti, dato che il metano è caratterizzato da una elevata stabilità chimica avendo una energia di legame pari a 104 kcal/mol (Sen, 1998), la sua idrossilazione diretta a metanolo è una delle reazioni chimiche di più difficile realizzazione. Questo perché tale processo è caratterizzato da una selettività potenzialmente bassa, poiché il metanolo è più reattivo del metano, e quindi una volta prodotto ha luogo la sua trasformazione in una serie di sottoprodotti ulteriormente ossidati (formaldeide, acido formico, biossido di carbonio), poiché le ossidazioni successive sono termodinamicamente favorite. Come conseguenza di ciò, ad ogni aumento di resa si può associare una diminuzione della selettività. Ecco perché negli ultimi decenni molti studiosi stanno concentrando i loro sforzi sullo studio di tale processo.

Esistono in letteratura diversi metodi per la sintesi del metanolo mediante l'ossidazione diretta del metano, che includono l'ossidazione omogenea in fase gassosa, l'ossidazione in fase liquida, l'ossidazione fotochimica e l'ossidazione compiuta da microorganismi.

**Ossidazione in fase gassosa.** Nell'ossidazione omogenea in fase gassosa, il metano reagisce con l'ossigeno ad alte pressioni (30-200 atm) e ad alte temperature (200°C-500°C), necessarie per attivare la molecola di metano. In questi casi il metanolo può essere ottenuto con moderata selettività controllando i fattori che influenzano la reazione radicalica in fase gassosa, come per esempio il tipo di reattore e la sua geometria, il tempo di permanenza del gas all'interno dell'ambiente di reazione, la concentrazione di ossigeno, che è l'agente ossidante, e il raffreddamento dei prodotti instabili quali metanolo e formaldeide all'uscita dal reattore. E' stato osservato che la selettività a metanolo aumenta al diminuire della concentrazione dell'agente ossidante (O<sub>2</sub>).

I migliori risultati (75-80% di selettività a metanolo e 8-10% di conversione del metano) sono stati ottenuti lavorando con temperature intorno a 450°C a 65 atm e con una percentuale di O<sub>2</sub> pari al 5% (Olah e coll., 2006).

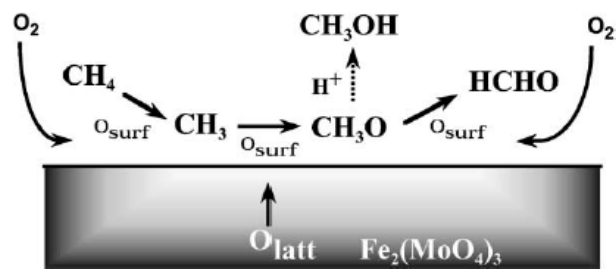
Buoni risultati (selettività a metanolo del 30-40% e conversione del metano del 5-10%) sono stati ottenuti anche da altri autori lavorando a temperature comprese tra 450 e 500°C e pressioni comprese tra 30 e 60 atm (Thomas e coll, 1992, Walker e coll, 1994, Casey e coll, 1994).

Da questi studi emerge che: i) a pressioni basse, vicine a quella ambiente, il ruolo del catalizzatore è fondamentale mentre ad alte pressioni, indipendentemente dal catalizzatore, la reazione radicale in fase gas è predominante; ii) a temperature tra 600 e 800°C la produzione di formaldeide non è trascurabile.

La maggior parte dei catalizzatori utilizzati in questi lavori sono ossidi di metalli.

Nonostante la buona selettività la quantità di metanolo prodotta è comunque molto bassa, mentre risulta elevata la formazione di prodotti di ossidazione successiva, soprattutto formaldeide. Questo fenomeno può essere dovuto al fatto che alle alte temperature necessarie per l'attivazione del metano, il metanolo formato sulla superficie del catalizzatore va facilmente incontro a reazioni di ossidazione successiva quali formaldeide ed acido formico.

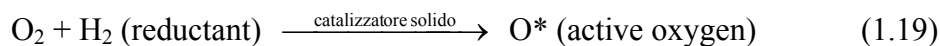
In Figura 1.3 è mostrato lo schema di reazione per l'ossidazione parziale del metano sulla superficie del catalizzatore, prendendo come esempio il ferro molibdato Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, e utilizzando come agente ossidante ossigeno molecolare.



**Figura 1.3:** Schema di reazione per l'ossidazione parziale del metano a metanolo sulla superficie di un catalizzatore di  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Otsuka e Wang, 2001).

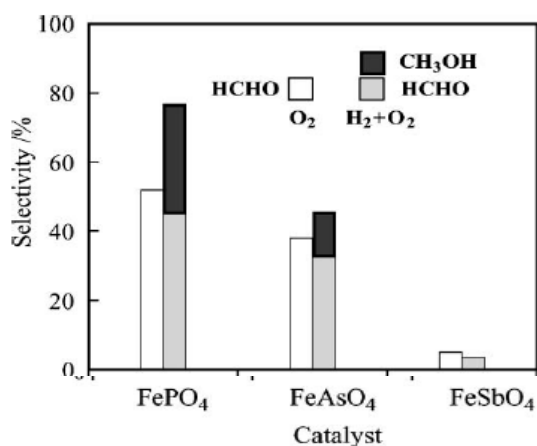
La conversione del metanolo a formaldeide su questo tipo di catalizzatore nelle condizioni operative utilizzate dagli autori, cioè pressione di alimentazione del metano pari a 1 atm e temperature comprese tra 650 e 750 °C è quasi del 100% (Otsuka e coll., 1993). Questo perché in queste condizioni la ossidazione a formaldeide è termodinamicamente favorita rispetto alla ossidazione a metanolo.

Altri studi di ossidazione parziale del metano sono stati condotti utilizzando come ossidante, al posto dell'ossigeno, una miscela di  $\text{O}_2\text{-H}_2$  e come catalizzatori  $\text{FePO}_4$  e altri fosfati di Cr, V, Cu, Zn, Al, Ni, lavorando a temperature tra 300°C e 450°C e a pressione atmosferica (Otsuka e Wang, 2001). Il meccanismo alla base dell'attività catalitica è così semplificato:



Praticamente l'idrogeno reagendo con l'ossigeno in presenza di un catalizzatore solido, porta alla formazione di una specie attiva (active oxygen,  $\text{O}^*$ ) che, reagendo con il metano alla temperatura di 450°C, favorisce la sintesi del metanolo.

Tra i vari catalizzatori testati solo il  $\text{FePO}_4$  ha mostrato una buona selettività a metanolo come mostrato in Figura 1.4.

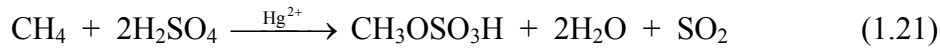


**Figura 1.4:** Confronto delle proprietà catalitiche di FePO<sub>4</sub>, FeAsO<sub>4</sub>, e FeSbO<sub>4</sub> per l'ossidazione del metano con O<sub>2</sub> in assenza e in presenza di H<sub>2</sub> (Otsuka e Wang, 2001).

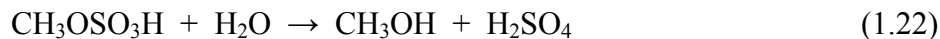
Anche il monossido di azoto (N<sub>2</sub>O) potrebbe essere un agente ossidante abbastanza selettivo se utilizzato con catalizzatori di molibdeno (Liu e coll., 1984) e di vanadio (Zhen e coll., 1985). Lo stesso FePO<sub>4</sub> mostra una notevole selettività a metanolo (circa il 100%) con N<sub>2</sub>O in presenza di H<sub>2</sub> a 300°C. La resa in metanolo però non supera il 3%. Per quanto riguarda il meccanismo di reazione mediante il quale l'NO<sub>2</sub> ossida il metano, sembra che esso si decomponga sulla superficie del catalizzatore originando una specie attiva dell'ossigeno (O<sup>-</sup>), che potrebbe essere responsabile dell'attacco al metano (Otsuka e Wang, 2001). Nonostante la sua attività ossidante, però, l'utilizzo di N<sub>2</sub>O su scala industriale per la produzione di metanolo è limitata a causa degli alti costi di produzione e dal fatto che è inquinante. Per questo motivo l'ossigeno rimane l'agente ossidante più utilizzato.

**Ossidazione in fase liquida.** Per migliorare la selettività a metanolo e limitare la formazione di sottoprodotti è preferibile lavorare in condizioni di reazione meno aggressive di quelle utilizzate nell'ossidazione in fase gassosa. Per tale motivo si sta studiando lo sviluppo di una nuova generazione di catalizzatori che riesca a ossidare il metano anche a basse temperature e in fase liquida (condizioni blande).

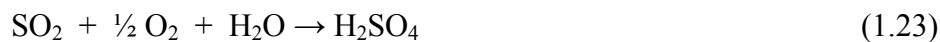
Buoni risultati sono stati ottenuti da Periana e collaboratori (1993) in acido solforico concentrato utilizzando come catalizzatore solfato di mercurio (HgSO<sub>4</sub>). Lavorando a 180°C e 34 bar il metano si converte a metil bisolfato (CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>H) secondo la seguente reazione:



La selettività a metil bisolfato è dell'85% e la conversione del metano è pari al 50%. Il metil bisolfato, poi, può essere idrolizzato a metanolo secondo la reazione (1.22). Se il processo di idrolisi fosse del 100% la resa netta in metanolo sarebbe del 43%.



L'SO<sub>2</sub> prodotta durante la reazione (1.21) può essere riconvertita ad acido solforico, secondo la seguente reazione:



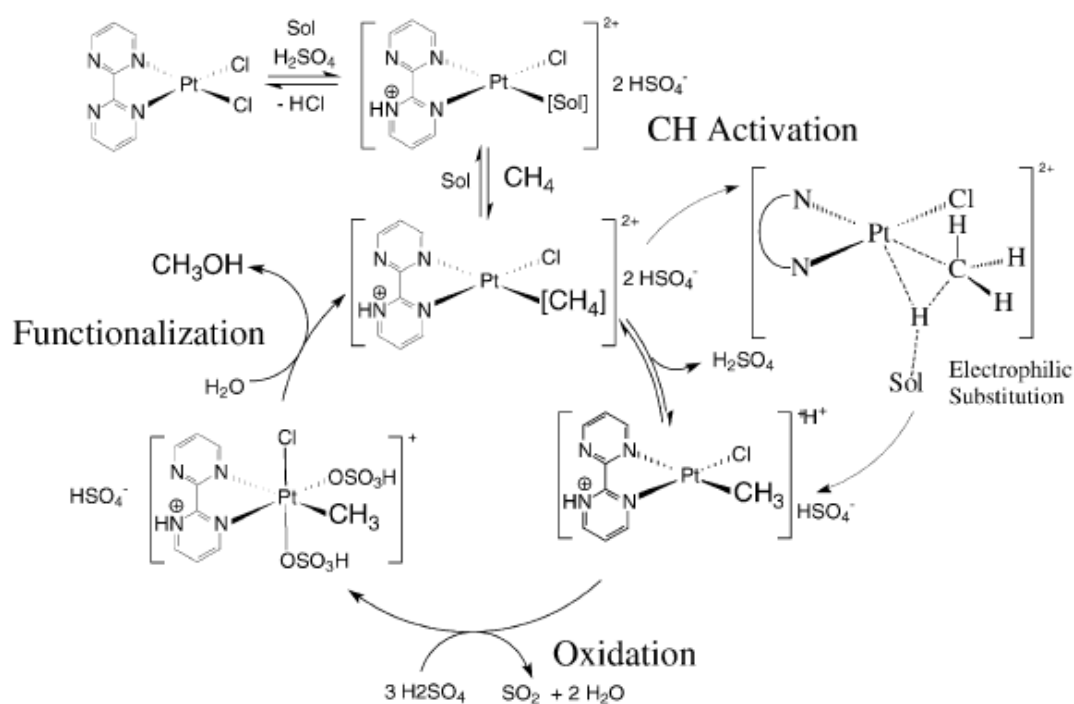
Combinando le reazioni (1.21), (1.22) e (1.23), è possibile ottenere la reazione complessiva:



Gli svantaggi di tale approccio sono legati al fatto che la fase liquida nella quale avviene la reazione di ossidazione del metano, che è poi quella dalla quale devono essere recuperati i prodotti, è costituita da acido solforico. Questo ha delle conseguenze non trascurabili sui materiali che costituiscono l'impianto, ed inoltre fa sì che il prodotto ottenuto dall'ossidazione parziale del metano non sia il metanolo, ma il metil bisolfato. Questo, se da un lato protegge il prodotto da ulteriori ossidazioni, aumentando così la selettività e la resa del processo, dall'altro comporta la necessità dell'ulteriore step di idrolisi, e ciò comporta costi aggiuntivi e la perdita dei vantaggi derivanti da un processo di ossidazione diretta (one step). Per esempio, alla fine del primo step di sintesi il metil bisolfato deve essere recuperato dall'ambiente di reazione fortemente ossidante, alimentato allo step di idrolisi a valle del quale il metanolo deve essere separato dall'acido solforico prodotto. Tutto ciò comporta complicazioni di varia natura tecnologica ed economica. Infine, l'utilizzo di mercurio come catalizzatore è poco attraente a causa della sua elevata tossicità.

Per questo motivo l'attenzione si sta spostando verso sistemi catalitici con metalli meno tossici quali platino, rodio, rutenio e palladio.

I migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando un complesso biperimidil/platino (Figura 1.5) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Periana e coll, 2004). Le prestazioni di tale sistema aumentano se la reazione è condotta in oleum (una miscela di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{SO}_3$ ). Operando secondo tale metodologia l'acqua che si sviluppa durante la reazione reagisce con l' $\text{SO}_3$  dando origine ad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  evitando la diminuzione di acidità che si verificherebbe. Infatti, se non si lavorasse in oleum l'acqua che si sviluppa durante la reazione si accumulerebbe progressivamente diminuendo l'acidità del sistema, creando dei problemi all'attività catalitica del platino (Periana e coll, 2004).



**Figura 1.5:** Meccanismo d'azione del complesso biperimidil platino/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  nell'ossidazione del metano a metanolo (Periana e coll, 2004).

Lavorando in questo modo il metano è convertito in metil bisolfato con una conversione del 90% circa e una selettività dell' 81% a  $120^\circ\text{C}$  e 35 bar. Nonostante la minore temperatura ed i miglioramenti in termini di conversione e selettività, restano gli svantaggi legati all'uso di acido solforico (sui materiali e sui prodotti) descritti in precedenza. In particolare l'elevata selettività riportata si riferisce al metil

bisolfato, e non al metanolo che dovrebbe essere ottenuto con l'ulteriore step di idrolisi.

Chen e collaboratori (2006) si differenziano rispetto al lavoro precedente poiché hanno utilizzato come catalizzatore in pentossido di vanadio ( $V_2O_5$ ), lavorando comunque in oleum al 50 wt % di  $SO_3$ . In particolare, lavorando ad una pressione di metano pari a 40 bar ed ad una temperatura di reazione di 180 °C, si ottiene una conversione del metano pari al 54% e una selettività a metil bisolfato pari al 83% mentre la resa in metanolo (derivante dall'idrolisi del metil bisolfato) è pari al 45%. Nonostante i miglioramenti ottenuti rispetto ai lavori precedenti, ancora una volta restano gli svantaggi legati all'uso di un ambiente di reazione fortemente aggressivo sui materiali (oleum), che porta alla produzione di metil bisolfato e non di metanolo, con la conseguente necessità dell'ulteriore step di idrolisi.

Süss-Fink e collaboratori (1998) hanno sviluppato un sistema catalitico per l'ossidazione parziale del metano utilizzando comunque un catalizzatore a base di vanadio ( $NaVO_3$ ), differenziandosi rispetto ai lavori precedenti poiché utilizzano acido 2-pirazin-carbossilico (PCA) come co-catalizzatore, una combinazione di  $O_2$  e  $H_2O_2$  come agente ossidante, ed acqua o acetonitrile come solventi nei quali far avvenire la reazione. Tale sistema catalitico porta allo sviluppo di radicali  $OH\cdot$  che attaccano il metano. La pressione di alimentazione utilizzata è pari a 75 bar mentre per quanto riguarda la temperatura di reazione è compresa nel range di temperatura 25 - 50 °C in acetonitrile, e 40 - 70 °C in acqua. I prodotti di reazione che si formano sono metanolo con una resa basata sull'  $H_2O_2$  pari al 3% in acetonitrile, mentre in acqua il prodotto principale è il metil idroperossido ( $CH_3OOH$ ) con una resa del 24%, che successivamente è trasformato in metanolo mediante riduzione con  $NaBH_4$  ottenendo una resa in metanolo pari al 5%. Utilizzando l'acetonitrile come solvente di reazione, è stata osservata l'ossidazione dell'acetonitrile stesso a formaldeide, adico formico e biossido di carbonio, che sono anche tra i possibili prodotti di ossidazione parziale del metano. La presenza di tali prodotti complica il recupero del prodotto desiderato. Per evitare tali reazioni collaterali gli autori sono costretti a tenere le temperature a valori bassi, con conseguenze sulla produttività del sistema. Operando invece in ambiente acquoso, ancora una volta si cade nella necessità di un ulteriore step di processo, perdendo i vantaggi di un processo di ossidazione diretta

(one step): infatti il metano nelle condizioni operative considerate si converte in metil idroperossido, che è poi sottoposto ad un processo di riduzione con sodio boro idruro.

Lin e collaboratori (1996) hanno studiato l'ossidazione del metano utilizzando come catalizzatore  $\text{RhCl}_3$  in presenza di ioni  $\text{Cl}^-$  e  $\text{I}^-$  in una miscela costituita da acido perfluorobutirrico ( $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ ) e acqua in rapporto 6:1, come agenti ossidanti  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}$ . La pressione di metano è 68 bar e la temperatura di reazione è  $80^\circ\text{C}$ . I prodotti della reazione sono il metilperfluorobutirrato e l'acido acetico. La resa in metilestere dopo 80 ore è pari al 12% con una selettività pari a 83%, mentre la conversione del metano è 1.2 %. Ancora una volta, ci sono i problemi legati alla presenza massiva di acido, il che se da un lato riesce ad attivare la molecola del metano, dall'altro comporta la formazione di un prodotto diverso da quello desiderato (metanolo). Inoltre restano sempre i problemi legati all'aggressività dell'ambiente di reazione sui materiali.

Chepaikin e collaboratori (2001) hanno considerato un sistema reagente simile a quello utilizzato da Lin e collaboratori, sostituendo l'acido perfluorobutirrico con l'acido trifluoroacetico ed utilizzando una pressione di alimentazione del metano leggermente inferiore (60 bar) e una temperatura di reazione leggermente superiore ( $95^\circ\text{C}$ ). I prodotti riscontrati dagli autori sono metiltrifluoro acetato, acido formico e acido acetico. La maggiore quantità di prodotti è ottenuta lavorando con una frazione molare di acqua di 0.64. In questo caso la resa in metiltrifluoro acetato è pari al 10%, la selettività è 45% mentre la conversione del metano è pari a 2%. L'aggiunta al sistema catalitico di  $\text{CuO}$  (rapporto Rh: Cu (II) = 1:20) migliora la selettività a metiltrifluoro acetato (83%) con una notevole diminuzione della quantità di acido formico prodotta (Chepaikin e coll., 2002). Comunque, in tutti e due questi lavori si ottiene un prodotto che non è quello desiderato come conseguenza della massiva presenza di un acido molto forte (conseguenze sui materiali) il cui gruppo funzionale si attacca al gruppo metilico.

Diversi composti di vanadio, tra cui  $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VOSO}_4$  e  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{VO}$ , sono stati testati da Yamanaka e collaboratori (1998) nell'ossidazione parziale del metano in acido trifluoro acetico ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) utilizzando una discreta quantità  $\text{Zn}$  metallico come co-catalizzatore. Lavorando alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$  e



alla pressione di CH<sub>4</sub> di 10 bar e utilizzando O<sub>2</sub> come agente ossidante l'unico prodotto di ossidazione riscontrato è ancora diverso dal prodotto desiderato, trattandosi di metil trifluoro acetato (CF<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>). La resa massima in CF<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> è stata ottenuta con l'acetil acetato di vanadio (7%).

Seki e collaboratori (Seki e coll., 2000) hanno studiato l'ossidazione parziale del metano utilizzando come catalizzatore H<sub>4</sub>PV<sub>1</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> in anidride trifluoroacetica ((CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O). La pressione del metano è 50 bar, la temperatura è fissata a 80 °C mentre come ossidante è impiegata H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. I prodotti ottenuti sono metanolo, formaldeide e metilformiato, metiltrifluoroacetato e CO<sub>2</sub>. La resa totale in questi prodotti è 4.4% la conversione del metano è 4.7%. Il prodotto principale è il metil formiato (selettività pari a 72%), mentre la selettività a metanolo è invece è solo l'1%.

In Tabella 1.1 sono riassunti i risultati principali dei lavori finora presentati.

**Tabella 1.1:** Riassunto dei risultati principali di letteratura sullo studio dell'ossidazione parziale del metano in fase liquida.

Solvente	Catalizzatore	Ossidante	T [°C]	P [bar]	Prodotto principale	Resa	Selettività Conversione	Note	Rif. Bibl.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HgSO <sub>4</sub>	/	180	34	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> H	/	85% 50%		Periana e coll., 1993
Oleum	Bipirimidil/Pt	/	120	35	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> H	/	81% 90%		Periana e coll., 2004
Oleum.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/	180	40	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> H		83% 45%		Chen e coll., 2006
CH <sub>3</sub> CN	NaVO <sub>3</sub> e PCA	O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25 – 50	75	CH <sub>3</sub> OH	3%	/	L'acetonitrile si ossida a formaldeide, ac. formico e CO <sub>2</sub>	Süss-Fink e coll., 1998
H <sub>2</sub> O	NaVO <sub>3</sub> e PCA	O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O	40 – 70	75	CH <sub>3</sub> OOH	24%	/		Süss-Fink e coll., 1998
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H in H <sub>2</sub> O	RhCl <sub>3</sub> – Cl <sup>-</sup> – I <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> – CO	80	68	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	12%	83% 1.2%		Lin e coll., 1996
CF <sub>3</sub> COOH in H <sub>2</sub> O	RhCl <sub>3</sub> – Cl <sup>-</sup> – I <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> – CO	95	60	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	10%	45% 2%		Chepaikin e coll., 2001
CF <sub>3</sub> COOH in H <sub>2</sub> O	RhCl <sub>3</sub> Cu (II) Cl <sup>-</sup> I <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> – CO	95	60	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	/	83% /		Chepaikin e coll., 2002
CF <sub>3</sub> COOH	(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> VO e Zn	O <sub>2</sub>	40	10	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	7%	/ /		Yamanaka e coll., 1998
(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	H <sub>4</sub> PV <sub>1</sub> Mo <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80	50	HCOOCH <sub>3</sub>	4.4%	72% 4.7%	Si forma anche CH <sub>3</sub> OH con selettività pari a 1%	Seki e coll., 2000

**Altri processi di conversione del metano a metanolo.** Altri studi sono stati condotti mimando la capacità ossidativa dei batteri metanotropi che convertono il metano a metanolo grazie ad un enzima chiamato metanomonooossigenasi (MMO), che opera in soluzione acquosa a pressione e temperatura ambiente, utilizzando l'ossigeno come agente ossidante e il NADH (nicotinammideadenindinucleotide) come cofattore (Baik e coll, 2003), mediante la seguente reazione:



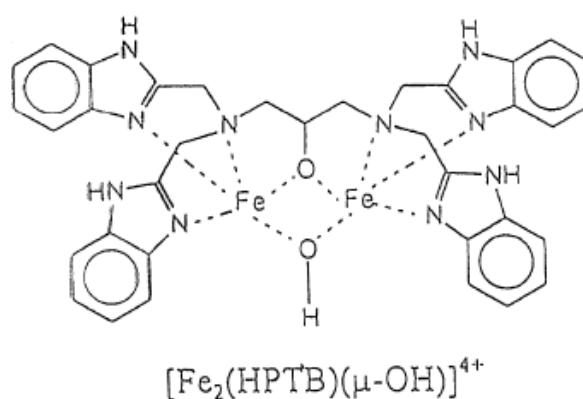
Esistono due tipi di monoossigenasi nei batteri metanotropi. Il primo è un enzima contenente rame presente nelle membrane cellulari e quindi più difficile da isolare. Ecco perché maggiore attenzione è stata prestata al secondo tipo, solubile, che contiene ferro.

A causa della complessità degli enzimi, l'utilizzo diretto di MMO per la sintesi di metanolo su larga scala è di difficile realizzazione.

Anche gli enzimi della famiglia del citocromo P-450 sono in grado di ossidare piccoli alcani come il metano (Ayala e Torres, 2004). Questi ultimi inoltre hanno una struttura meno complessa delle MMO: al centro dell'enzima è presente un anello porfirinico contenente un centro metallico, generalmente ferro, che catalizza la reazione di ossidazione del metano.

Partendo dalla conoscenza di questi enzimi, sono stati studiati diversi complessi metallici che ne mimano l'attività catalitica. Per esempio, è stato considerato un complesso binucleare eptapodato coordinato con  $\text{Fe}^{3+}$ , di N,N,N',N'-tetrachis(2-benzimidazolimetil)-2-idrossi-1,3-diammino-propano (HPTB, Figura 1.6), sostituendo l'NADH con l' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Knops-Gerrits e Goddard, 2003). Questo sistema presenta una buona selettività a metanolo (82%), ma le conversioni di metano non superano il 2% a temperatura ambiente.

Quindi, alla luce di questi risultati si può concludere che ottenere un sistema catalitico altamente efficiente e selettivo come quello presente in natura è a tutt'oggi un obiettivo lontano da raggiungere.



**Figura 1.6:** Struttura del complesso eptapodato coordinato con  $\text{Fe}^{3+}$ .

In letteratura sono riportati anche studi sull'ossidazione parziale del metano sia in fase liquida che in fase gassosa utilizzando sistemi fotocatalitici. In particolare, alcuni autori utilizzano come catalizzatori  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , ed  $\text{NiO}$  in soluzione acquosa, a pressione atmosferica e temperature intorno a  $100^\circ\text{C}$ , con conversioni del metano nel range 21-29% (Gondal e coll, 2004). I prodotti principali sono  $\text{H}_2$  e metanolo con una selettività a metanolo del 14%.

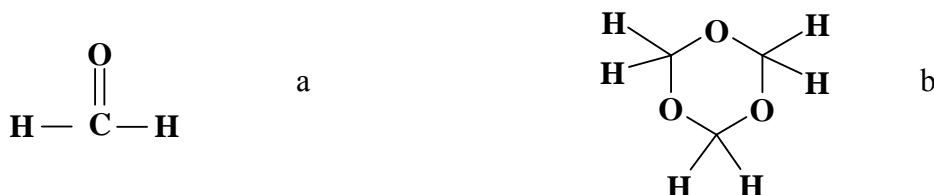
Taylor (2003) utilizza come catalizzatore lantanio su ossido di tungsteno ottenendo una conversione del metano pari al 4% a  $100^\circ\text{C}$  e 10 atm lavorando in acqua. Anche in questo caso i prodotti principali sono  $\text{H}_2$  e metanolo.

Per quanto riguarda invece la fotoossidazione in fase gassosa, Hu e collaboratori (2005) hanno evidenziato una buona attività ossidante e una buona selettività a metanolo dell'ossido nitroso rispetto all'ossigeno, nella catalisi condotta sul mesoporo a setaccio molecolare V-MCM-41. La reazione è condotta a temperatura ambiente e pressione atmosferica. La conversione del metano è del 7% e la selettività a metanolo è dell'80%. In presenza di ossigeno, invece, si ha la completa ossidazione del metano a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Concludendo questa sezione dedicata alla produzione di metanolo mediante l'ossidazione diretta del metano, si può affermare che, nonostante gli sforzi fatti da numerosi ricercatori, l'ossidazione diretta non è ancora competitiva in termini di selettività, resa e stabilità dei catalizzatori rispetto ai sistemi convenzionali di produzione del metanolo attraverso i syn-gas.

## 1.2 Formaldeide

La formaldeide (Figura 1.7a) è un importante prodotto dell'industria chimica impiegato nella formazione di diversi prodotti industriali ed articoli di consumo. Benché gassosa a temperatura ambiente, è generalmente commercializzata in due forme: come soluzione acquosa stabilizzata con metanolo o come paraformaldeide (nome IUPAC 1,3,5-triossano), molecola ciclica formata dall'unione di tre molecole di formaldeide (Figura 1.7b). La ciclizzazione è una reazione reversibile, per cui la paraformaldeide può essere riconvertita in formaldeide (Ulmann's, 2003; Kirk-Othmer, 2005).



**Figura 1.7:** a) Struttura della formaldeide; b) Struttura della paraformaldeide.

### 1.2.1 Applicazioni

La formaldeide è impiegata nella produzione di composti condensati (in particolare resine) in associazione con urea, ammine, fenolo e loro derivati. La maggior parte di queste resine sono poi utilizzate nell'industria tessile, conciaria, cementizia e nell'industria della gomma.

Circa il 40% della produzione totale di formaldeide è utilizzato come intermedio per la sintesi di altri composti chimici, quali ad esempio 1,4-butandiolo (Pierson e coll., 1956) e neopentilglicole (Spence e Wild, 1935) utilizzati per la sintesi di poliuretani, poliesteri, lubrificanti e plasticizzanti. La formaldeide è inoltre utilizzata come intermedio nella sintesi di acido nitrilotriacetico (NTA) (Walker, 1931) e di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) (Blau e Nielsen, 1957) componenti importanti dei detergenti.

Inoltre si sta incrementando l'utilizzo delle cosiddette plastiche poliacetali, prodotte dalla polimerizzazione della formaldeide, nella produzione di automobili allo scopo di ridurre il peso e il consumo di combustibile.

La formaldeide è inoltre il materiale di partenza di prodotti quali: agenti concianti, agenti di estrazione, cibi per animali, profumi, vitamine, aromi, e medicine (Ulmann's, 2003)

Per quanto riguarda gli usi diretti della formaldeide, solo una piccola parte della produzione mondiale è impiegata in tal senso ed è utilizzata principalmente come disinfettante. Infatti la formaldeide è un agente antimicrobico ad ampio spettro d'azione che non si accumula nell'ambiente, dal momento che è rapidamente ossidato ad anidride carbonica.

In soluzione acquosa diluita (formolo o formalina) è impiegata anche come conservante. È utilizzata in tal senso per la conservazione di materiale biologico e come additivo alimentare (identificato dalla sigla E 240), oltre che nell'industria cosmetica per la conservazione di prodotti quali saponi, deodoranti, shampì e smalti per unghie (Ulmann's, 2003).

### 1.2.2 Processi di sintesi della formaldeide

La formaldeide è prodotta industrialmente per ossidazione parziale del metanolo con l'utilizzo di catalizzatori in argento o in ferro.

#### 1.2.2.1 Processo BASF

Il processo BASF (Ulmann's, 2003) consiste nell'ossidazione parziale del metanolo e deidrogenazione con aria in presenza di cristalli di argento e vapore alla temperatura di 680-720 °C e a pressione atmosferica. Le reazioni coinvolte nella produzione di formaldeide tramite questo processo sono di seguito riportate:



La conversione del metanolo è pari a 97-98%. I principali sottoprodotti sono CO<sub>2</sub> e CO, ottenuti dalle seguenti reazioni secondarie:



Altri importanti sottoprodotti sono: metilformiato, metano e acido formico.

La reazione di deidrogenazione (1.26) è fortemente dipendente dalla temperatura, la conversione aumenta dal 50% a 400°C al 90% a 500°C e arriva a 99% a 700°C (Schoenmakers e coll., 1980). Inoltre la velocità di formazione della formaldeide è funzione della concentrazione di ossigeno e del tempo di permanenza dell'ossigeno sulla superficie del catalizzatore.

Il tempo di vita del catalizzatore è compromesso dalla prolungata esposizione alle alte temperature di reazione pertanto esso deve essere sostituito dopo 3-4 mesi. Inoltre la formaldeide prodotta corrode l'acciaio: è necessario perciò che tutte le parti dell'impianto di produzione che sono esposte alla formaldeide siano realizzate con materiali resistenti alla corrosione come certi tipi di acciai inossidabili.

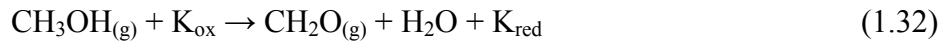
#### *1.2.2.2 Conversione incompleta del metanolo*

Questo tipo di processo, sfruttato da molte compagnie (ICI, Borden, Degussa), è simile al processo BASF. Anche questo processo consiste nell'ossidazione parziale del metanolo e deidrogenazione in presenza di aria su cristalli di argento attraverso la serie di reazioni descritte precedentemente (Ulmann's, 2003). In questo secondo caso, però, la temperatura di reazione è fissata tra 600 e 650°C. Ciò comporta una conversione incompleta (77-87%) della corrente di metanolo in alimentazione. La conversione è completata mediante distillazione del prodotto e riciclo del metanolo non reagito. L'utilizzo di temperature di reazione più basse rispetto al processo BASF riduce anche la possibilità di reazioni secondarie. La resa complessiva del processo è 91-92%.

### 1.2.2.3 Processo Formox

Nel processo Formox (Ulmann's, 2003) il metanolo è fatto reagire con aria in presenza di un catalizzatore a base di ossido di molibdeno e ossido di ferro in rapporto 1.5-2.0. Il processo avviene in fase gassosa mediante due step.

Il primo step reattivo consiste nell'ossidazione del metanolo a formaldeide e riduzione del catalizzatore (K):



Il catalizzatore è riossidato facendolo reagire con  $\text{O}_2$ :



La conversione del metanolo a formaldeide è pressoché completa operando in un range di temperatura compreso tra 270°C e 400°C a pressione atmosferica. La conversione è però dipendente dalla temperatura, infatti lavorando a temperature superiori a 400°C l'ossidazione della formaldeide (34) è maggiormente favorita.



La conversione del metanolo è compresa tra 95 e 99% con una resa compresa tra 88 e 91 % (Ulmann's, 2003).

I vantaggi di questo processo rispetto ai precedenti sono dovuti all'utilizzo di basse temperature di reazione che permettono di ottenere una maggiore selettività con rese in formaldeide più alte.

Attualmente sono in corso vari studi per sviluppare nuovi processi di sintesi. Una possibile via sintetica potrebbe partire direttamente dal metano e tramite ossidazione parziale ottenere formaldeide. I risultati finora ottenuti in tale direzione hanno evidenziato l'ottenimento di basse rese (Hargreaves e coll., 1990; Brown e Parkyns, 1991).



## 1.3 Acido Formico

A causa della sua acidità e delle sue proprietà riducenti l'acido formico è impiegato in diversi settori che spaziano dall'industria tessile a quella conciaria. Grazie alla sua natura fortemente reattiva è utilizzato come intermedio nella produzione di specie farmaceutiche e prodotti chimici.

In Europa la maggior quantità di acido formico prodotto è destinata ad essere usata come agente conservante ed antibatterico nei mangimi per animali d'allevamento. In particolare, vaporizzato sul fieno o su altri foraggi, l'acido formico promuove la fermentazione dell'acido lattico e sopprime la pericolosa formazione di acido butirrico.

Inoltre l'acido formico è utilizzato come additivo nei prodotti di igiene, come sostituto degli acidi minerali per ragioni di natura ambientale (Ulmann's, 2003).

### 1.3.1 Processi di sintesi dell'acido formico

Per quanto riguarda i processi di sintesi dell'acido formico il processo principale consiste nell'idrolisi del formiato di metile. Questo processo consta di due step: il primo consiste nella carbonatazione del metanolo in fase liquida con monossido di carbonio (reazione 35), in presenza di un catalizzatore basico:



I catalizzatori utilizzati in questo step sono di solito metossido di sodio o metossido di potassio. Lavorando alla pressione di 4.5 MPa e alla temperatura di 80°C, solo il 30% del metanolo è convertito a formiato di metile. La conversione a formiato di metile può essere incrementata riciclando il metanolo non reagito.

Il secondo step reattivo consiste nell'idrolisi del formiato di metile per dare acido formico:



La costante di idrolisi del formiato di metile dipende dal rapporto molare acqua/estere. Poiché l'equilibrio (1.36) è spostato verso sinistra, per ottenere una conversione accettabile del formiato di metile è necessario lavorare in eccesso di acqua e di estere. In particolare, se il rapporto molare tra l'acqua e l'estere è di 1:1 la conversione dell'estere è solo del 30%; ma se il rapporto aumenta fino a 5 o 6 volte la conversione raggiunge il 60%. Inoltre, durante la separazione del formiato di metile non reagito, metanolo e acido formico si possono ricombinare velocemente per formare nuovamente l'estere. Per evitare la ri-esterificazione il tempo di contatto tra metanolo e acido formico deve essere molto breve e la temperatura di separazione molto bassa.

L'acido formico è inoltre un sottoprodotto nel processo di ossidazione di idrocarburi ad acido acetico. Negli Stati Uniti l'idrocarburo maggiormente utilizzato è il butano e si producono circa 50 Kg di acido formico per tonnellata di acido acetico. In Europa si preferisce ossidare la nafta, producendo 250 Kg di acido formico per tonnellata di acido acetico.

Esistono anche degli studi che riguardano la sintesi diretta di acido formico mediante idrogenazione della  $\text{CO}_2$  ma questi metodi non trovano applicazione a livello industriale perché non competitivi con il metodo di idrolisi del formiato di metile (Ulmann's, 2003).

# CAPITOLO SECONDO

## Membrane e processi a membrana

### 2.1 Generalità e classificazione delle membrane

Una membrana è una barriera interposta tra due fasi che controlla in modo molto specifico lo scambio di materia tra tali due fasi. Essa può essere spessa o sottile, carica o neutra; la sua struttura può essere omogenea o eterogenea, simmetrica o asimmetrica, solida o liquida, costituita da materiale organico o inorganico ed il trasporto attraverso di essa può essere attivo o passivo.

L'enorme varietà di ambiti applicativi e di forme macroscopiche e microscopiche impone di stabilire alcune classificazioni che, per quanto parziali, possano aiutare ad orientarsi nello studio delle membrane.

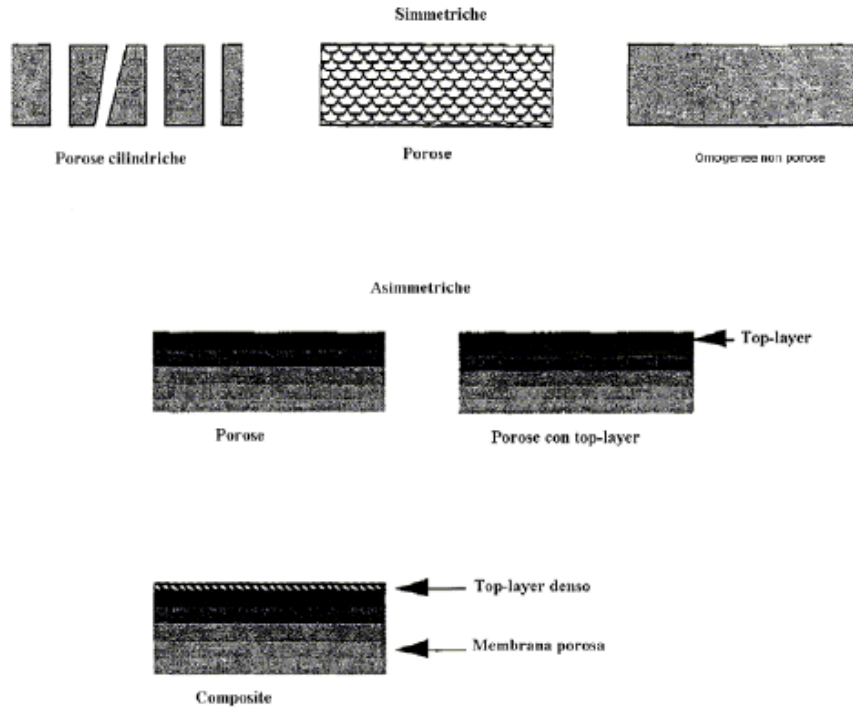
Una semplice distinzione è quella tra membrane biologiche o di sintesi. È importante sottolineare che in molte applicazioni vengono impiegate membrane sintetiche che riproducono le funzioni e le caratteristiche delle membrane biologiche. In alcuni casi l'emulazione risulta essere talmente accurata da permettere l'utilizzo di membrane sintetiche al fine di riprodurre i meccanismi di trasporto di quelle naturali.

Una seconda classificazione viene effettuata in base alla morfologia o struttura delle membrane (porose simmetriche ed asimmetriche, dense, composite) (Figura 2.1). Questo tipo di classificazione risulta essere particolarmente importante in quanto la struttura di una membrana determina il meccanismo di separazione e quindi la sua applicazione (Mulder; 1990).

Oltre alla distinzione delle membrane fatta in base alla loro struttura, si può fare una distinzione in base alla loro geometria: in pratica si parla di membrane a geometria piana e cilindrica. Queste ultime sono ulteriormente divise in tre categorie in base alle differenti dimensioni:

- hollow fiber membrane, con un diametro  $d < 0,5$  mm;
- membrane capillari, con un diametro  $d = 0,5 - 10$  mm;

- membrane tubolari, con un diametro  $d > 10$  mm.



**Figura 2.1:** Classificazione delle membrane in base alla struttura microscopica.

**Membrane porose.** Le membrane porose sono costituite da una matrice solida con pori ben definiti di dimensione generalmente compresa tra 1 nm e 10  $\mu\text{m}$ . In una membrana porosa la separazione di vari componenti è ottenuta grazie alla differente dimensione delle specie da separare (semplice filtrazione). Quindi le membrane porose sono utilizzate per separare componenti che differiscano notevolmente nelle dimensioni o peso molecolare in processi quali microfiltrazione, ultrafiltrazione o dialisi.

**Membrane simmetriche.** In una membrana simmetrica le caratteristiche strutturali e le proprietà di trasporto sono identiche per tutta la sua sezione, e il flusso è determinato dallo spessore dell'intera membrana. Quindi, a parità di membrana, una diminuzione nello spessore della membrana determina un aumento del flusso permeante in quanto diminuisce la resistenza al trasporto. Lo spessore di una membrana simmetrica varia da 10 a 200  $\mu\text{m}$  e la resistenza al trasporto di massa è

determinato dallo spessore totale della membrana. Le membrane simmetriche sono attualmente utilizzate prevalentemente nella dialisi (Abe e coll., 2004), nella elettrodialisi (Amado e coll., 2004) e nella microfiltrazione (Sossna e coll., 2007; Chae e coll., 2008; Choi e coll., 2009).

**Membrane asimmetriche.** Nelle membrane asimmetriche le proprietà strutturali e di trasporto variano lungo l'intero spessore della membrana. Tali membrane sono impiegate prevalentemente nei processi di separazione che utilizzano la pressione idrostatica come forza spingente. Una membrana asimmetrica è costituita da due parti: un substrato denso (top-layer) molto sottile (spessore 0.1–1 $\mu$ m) supportato da un sottostrato (sub-layer) poroso (spessore 50-200  $\mu$ m). Il sub-layer costituisce semplicemente un supporto meccanico al top-layer, il quale determina le proprietà di trasporto delle membrane. Quindi, il sottostrato conferisce l'elevata resistenza meccanica, mentre la selettività dipende dal substrato. La membrana asimmetrica combina l'alta selettività di una membrana densa con l'alta velocità di permeazione di una membrana molto sottile.

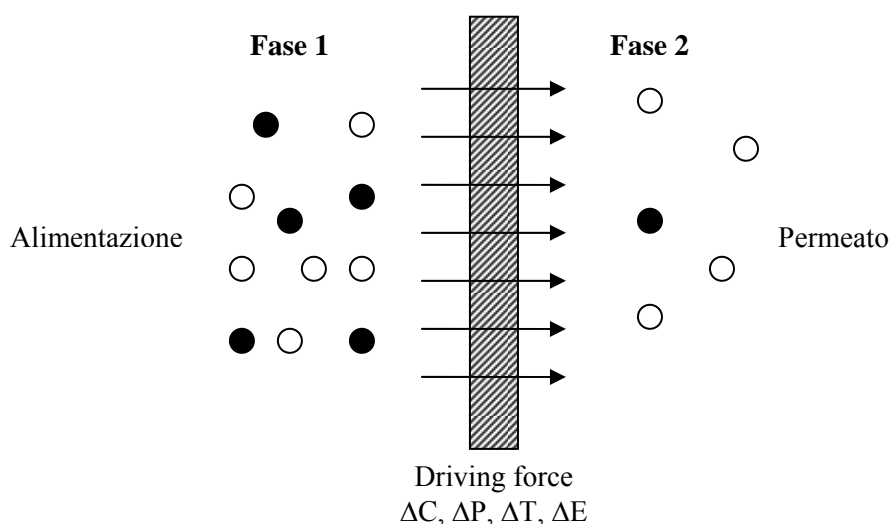
**Membrane dense.** Nelle membrane dense la separazione dei vari componenti la miscela dipende dalla solubilità e dalla diffusione di tali componenti nella matrice della membrana (si parla di meccanismo soluzione-diffusione). La selettività di questo tipo di membrane è dovuta alla differente abilità dei soluti di 'sciogliersi' nella fase membrana e alla loro differente abilità di diffondere attraverso di essa. Quindi, specie molto simili dal punto di vista chimico possono essere separate efficientemente se le loro solubilità e/o diffusione nella fase membrana differiscono notevolmente. In tal modo specie chimiche con dimensioni molecolari molto simili, e quindi con diffusione simile, possono essere separate efficientemente se differiscono nella solubilità nella fase membrana. Le membrane dense sono spesso indicate come membrane di tipo diffusivo e la permeabilità attraverso esse risulta essere generalmente bassa. Questo tipo di membrane sono principalmente impiegate per la separazione di gas (Sridhar e coll., 2007; Scholes e coll., 2009), la pervaporazione (Shao e Huang, 2007; Liu e coll., 2008), l'osmosi inversa (Liu e coll., 2008). Inoltre, negli ultimi anni, sono state impiegate anche per reazioni di ossidazione (Yang e coll., 2005; Löfberg e coll., 2006).

Per le membrane porose la scelta del materiale non influenza la selettività perché questa dipende dalle dimensioni dei pori, ma influenza, invece, la stabilità termica e chimica. Invece in quelle dense la scelta del materiale influenza direttamente le prestazioni della membrana (selettività e permeabilità).

Un'ulteriore classificazione può essere effettuata in base alle caratteristiche superficiali di una membrana, ovvero, in base al carattere idrofobo/idrofilo della membrana, che può essere determinato mediante la misurazione dell'angolo di contatto di un liquido sulla superficie della membrana stessa.

## 2.2 Meccanismi di trasporto

Per ottenere una separazione mediante una membrana è fondamentale che questa sia selettivamente permeabile alle specie presenti in miscela e che venga applicata una “driving force”, in quanto nessuna specie è in grado di attraversare una membrana senza il dispendio di una qualche forma di energia. La driving force può essere di natura chimica (differenza di potenziale chimico o gradiente di concentrazione), di natura termica (differenza di temperatura), di natura meccanica (differenza di pressione) e di natura elettrica (differenza di potenziale elettrico).



**Figura 2.2:** Schematizzazione di un sistema a due fasi separate da una membrana.

- La differenza di potenziale chimico (generalmente di attività chimica o concentrazione) determina un moto diffusivo; la velocità di trasporto di una sostanza dipende dalla grandezza della forza spingente e dalla sua diffusività nella membrana; la separazione dei vari componenti avviene quando la loro diffusività e/o concentrazione nella membrana sono differenti.
- La differenza di potenziale elettrico (agente su particelle dotate di una carica elettrica) origina quella che viene indicata come migrazione. In questo caso la velocità di trasporto dipende dall'intensità del gradiente di potenziale elettrico applicato e dalla mobilità dei componenti da trasportare nella matrice solida; la separazione dei vari componenti avviene quando le particelle dotate di differente carica presentano una diversa mobilità nella fase membrana.
- La differenza di pressione (idrostatica o osmotica) causa un moto convettivo: la velocità di trasporto dipende dall'intensità del gradiente di pressione e dalla permeabilità idrodinamica della matrice solida. La separazione dei vari componenti avviene quando la permeabilità idrodinamica nella membrana è differente per i diversi componenti da separare.
- La differenza di temperatura causa un moto convettivo dovuto ad una differenza di tensione di vapore sulle due facce della membrana.

In realtà va detto che le forze spingenti vere e proprie sono la differenza di potenziale chimico e di potenziale elettrico, e la differenza di pressione e di temperatura sono comprese nella differenza di potenziale chimico. Quest'ultima è stata riportata a parte in quanto causa un moto convettivo diverso dal moto diffusivo del caso (i). Infatti in condizioni isoterme il potenziale chimico dell'i-esimo componente può essere espresso come segue:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i P \quad (2.1)$$

dove  $\mu_i$  è il potenziale chimico della specie i-esima, e si evidenzia anche l'influenza della temperatura. Ora, sempre in condizioni isoterme, la differenza di potenziale chimico diviene:

$$\Delta\mu_i = RT \cdot \Delta \ln a_i + V_i \cdot \Delta P \quad (2.2)$$

da cui è evidente che una differenza di potenziale chimico a  $T = \text{cost}$  può essere una differenza di attività (o concentrazioni) e/o di pressione.

In molti processi a membrana la forza spingente complessiva è una combinazione di differenza di potenziale chimico ed elettrochimico, e quindi tutte e tre le precedenti forme di trasporto di massa possono contribuire al flusso complessivo. Generalmente, però, uno dei tre trasporti è dominante.

Così, nella micro ed ultrafiltrazione la convezione è dominante mentre la diffusione è generalmente trascurabile. Le differenti forze spingenti generano differenti processi a membrana nei quali sono utilizzati differenti strutture di membrana. Così, nella microfiltrazione e nella ultrafiltrazione sono utilizzate membrane porose, la separazione è basata sulla differenza di dimensione, il trasporto è di tipo convettivo e la forza spingente è la pressione idrostatica. Nell'osmosi inversa, nella separazione di gas e nella pervaporazione sono usate membrane dense e i componenti da separare sono molto piccoli: la forza spingente è una differenza di pressione idrostatica o parziale ed il trasporto è di tipo diffusivo. Nella dialisi la forza spingente è una differenza di concentrazione e il trasporto è sempre di tipo diffusivo. Nell'elettrodialisi la forza spingente è la differenza di potenziale elettrochimico che genera una migrazione.

Quando la driving force è rappresentata da un gradiente si parla di “trasporto passivo” attraverso la membrana. Viceversa, un “trasporto attivo” si verifica quando la direzione del trasporto avviene contro un gradiente, ma perché ciò abbia luogo è necessario che intervenga un qualcosa in grado di sfruttare una forma di energia diversa per legare le specie in miscela e trasportarle attraverso la membrana contro gradiente: questo qualcosa viene denominato “carrier” (trasportatore).

La prestazione (performance) o l'efficienza di una membrana è data da due parametri: la selettività ed il flusso attraverso la membrana. In particolare, il flusso è definito come il volume permeante per unità di superficie e di tempo. Nella sua forma più generale il flusso attraverso una membrana può essere descritto dalla seguente equazione:

$$J = -P \frac{dx}{dz} \quad (2.3)$$

in cui J è il flusso, P è la permeabilità della membrana ed il differenziale è la forza spingente. Il termine P determina la velocità con cui avviene il trasporto attraverso la



membrana o, cambiando punto di riferimento, misura la resistenza della membrana al trasporto attraverso di essa.

Per le membrane porose il flusso è ottenuto mediante la seguente equazione:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2.4)$$

nota come equazione di Haugen-Poiseuille, che si basa sull'ipotesi di pori perfettamente cilindrici. In essa  $\varepsilon$  è la porosità della membrana,  $r$  è la dimensione dei pori,  $\eta$  è la viscosità della fase liquida che permea attraverso la membrana,  $\tau$  è la tortuosità,  $\Delta P$  è la differenza di pressione attraverso la membrana (la forza spingente) ed infine  $\Delta x$  è lo spessore della membrana. Questa equazione mostra in maniera molto chiara l'influenza della struttura della membrana sul trasporto.

La selettività si esprime mediante:

- la reiezione 
$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2.5)$$

dove  $c_p$  e  $c_f$  sono rispettivamente la concentrazione della specie di interesse nel permeato e nell'alimentazione;

- la selettività 
$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (2.6)$$

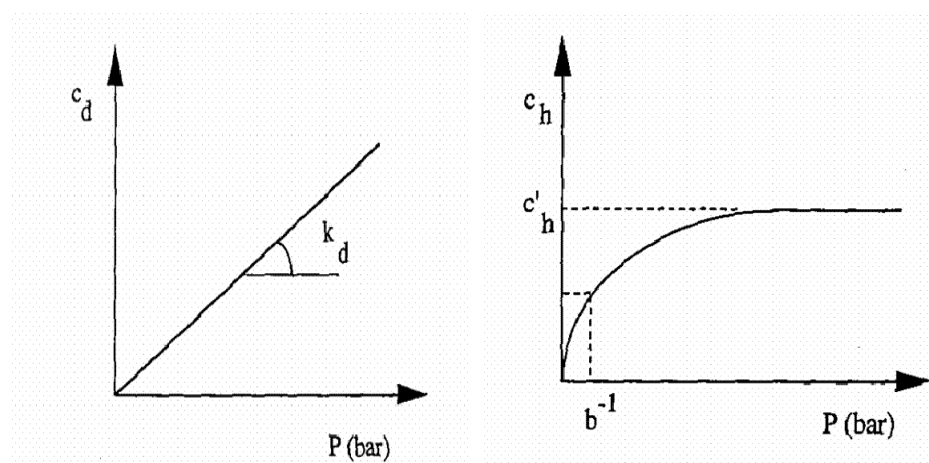
dove A e B sono i due componenti da separare, e y ed x sono le concentrazioni nel permeato e nella alimentazione, rispettivamente. Per definizione questo parametro deve essere maggiore di 1. Se  $\alpha_{A/B} = 1$  nessuna separazione è ottenuta.

Per quanto riguarda il trasporto attraverso le membrane non porose, indicato come trasporto di tipo soluzione-diffusione, la permeabilità P può essere determinata come segue:

$$\text{Permeabilità (P)} = \text{Solubilità (S)} * \text{Diffusività (D)} \quad (2.7)$$

Nel caso ideale, nel quale le interazioni tra il soluto che viene assorbito (solubilizzato) e la membrana sono considerate nulle, la solubilità è regolata dalla legge di Henry, che è una relazione lineare, poiché riportando la concentrazione di soluto solubilizzato  $c_d$  contro la pressione parziale di tale soluto nella fase gassosa, si ha una retta passante per l'origine. Nel caso reale, volendo considerare anche l'interazione

tra soluto diffondente e membrana, l'adsorbimento è regolato dalle isoterme di adsorbimento di Langmuir, che hanno un andamento nel piano non lineare.



**Figura 2.3:** Legge di Henry (a) e adsorbimento di Langmuir(b).

La solubilità è un parametro termodinamico che rappresenta una misura della quantità di soluto assorbito dalla membrana in condizioni di equilibrio. Invece la diffusività è un parametro cinetico che indica quanto velocemente il soluto è trasportato attraverso la membrana, e dipende dalla geometria del soluto e dalla struttura della membrana. L'ordine di grandezza della diffusività o coefficiente di diffusione attraverso una membrana non porosa dipende dalla dimensione della particella da trasportare e dal materiale attraverso il quale la diffusione avviene. In generale la diffusività  $D$  diminuisce quando la dimensione della particella da trasportare aumenta.

## 2.3 Processi di separazione a membrana

Esiste una grande varietà di processi di separazione in cui l'utilizzo di membrane permette di conseguire risultati migliori rispetto agli approcci tradizionali. L'enorme varietà di processi, riportati in Tabella 2.1, è dovuta alla grande versatilità delle membrane che per le loro caratteristiche strutturali e costitutive trovano impiego in molti campi.

**Tabella 2.1:** Processi di separazione a membrana intesi come operazioni unitarie

Processo di separazione	Tipo di membrana utilizzato	Forza spingente applicata	Meccanismo di separazione	Applicazioni
Microfiltrazione	Struttura simmetrica porosa, $d_p=0.05-10 \mu\text{m}$	Pressione idrostatica 0.5-4 bar	Filtrazione (size exclusion)	Purificazione dell'acqua, sterilizzazione
Ultrafiltrazione	Struttura asimmetrica porosa, $d_p=1-100 \text{ nm}$	Pressione idrostatica 1-10 bar	Filtrazione (size exclusion)	Separazione e frazionamento di miscele molecolari
Diafiltrazione	Struttura asimmetrica porosa, $d_p=2-10 \text{ nm}$	Pressione idrostatica 1-10 bar	Filtrazione e dialisi (size exclusion)	Purificazione di miscele molecolari Rene artificiale
Nanofiltrazione	Struttura asimmetrica $d_p < 2 \text{ nm}$	Pressione idrostatica 10-25 bar	Meccanismo soluzione diffusione	Separazione di soluti a basso peso molecolare
Osmosi inversa	Struttura asimmetrica $d_p < 2 \text{ nm}$	Pressione idrostatica 10-100 bar	Meccanismo soluzione diffusione	Dissalazione
Dialisi	Struttura omogenea simmetrica o di tipo gel	Gradiente di concentrazione	Differenza nella velocità di diffusione	Rene artificiale Emodialisi
Elettrodialisi	Membrana a scambio ionico simmetrica non porosa	Potenziale elettrico	Migrazione Donnan – exclusion	Dissalazione dell'acqua
Donnan dialisi	Membrana a scambio ionico simmetrica non porosa	Gradiente di concentrazione di uno ione	Diffusione Donnan – exclusion	Addolcimento dell'acqua
Dissociazione dell'acqua elettrodialitica	Membrana dipolare	Potenziale elettrico	Soluzione – diffusione	Produzione di acidi e basi da sali
Separazione di gas	Struttura asimmetrica o composita non porosa	Gradiente di pressione di vapore	Soluzione – diffusione	Separazione ossigeno/azoto
Pervaporazione	Struttura composita o asimmetrica non porosa	Gradiente di pressione di vapore	Soluzione – diffusione	Separazione di miscele azeotropiche
Permeazione di vapore	Struttura omogenea simmetrica	Gradiente di pressione di vapore	Soluzione – diffusione	Recupero di vapori organici dall'aria

Distillazione a membrana	Struttura simmetrica, porosa, idrofoba $d_p=0.2-1\mu\text{m}$	Gradiente di pressione di vapore	Equilibrio liquido-vapore diffusione	Produzione di acqua pura (es. per caldaie) Desalinazione
Membrane contactors	Struttura porosa simmetrica o membrana liquida	Gradiente di potenziale chimico	Soluzione – diffusione	Estrazione con solvente
Membrane liquide	Non porosa liquida Spessore: 20-150 $\mu\text{m}$ (SLM) 0.1-1 (ELM)	Gradiente di concentrazione	Trasporto mediato da un carrier	Rimozione cationi metallici, anioni, separazione di liquidi organici, rimozione del fenolo

### 2.3.1 Processi di separazione a membrana basati su una differenza di pressione come forza spingente

Alcuni dei più noti processi a membrana rientrano nella definizione “Pressure driven processes”, cioè processi che hanno come forza spingente una differenza di pressione. Rientrano in tale classe: la microfiltrazione (MF), l’ultrafiltrazione (UF) e l’osmosi inversa (RO).

Tali processi sono utilizzati per concentrare o purificare una soluzione acquosa diluita. Come conseguenza della forza spingente, che in questo caso è la differenza di pressione, il solvente ed alcune molecole di soluto passano attraverso la membrana, mentre altre molecole di soluto sono ritenute. Il fattore discriminante è la dimensione dei soluti: passando da MF ad UF, ed infine ad RO la dimensione delle particelle da separare diminuisce per cui deve diminuire anche la dimensione dei pori della membrana.

Il processo di **microfiltrazione** (MF) è utilizzato in quelle applicazioni nelle quali è necessario separare particelle con dimensioni maggiori di 100 nm (0.1  $\mu\text{m}$ ) da un liquido. Le membrane utilizzate in questo tipo di processo devono avere un’elevata porosità ed un range di distribuzione dei pori estremamente ristretto. Le applicazioni di maggiore importanza per quanto riguarda la MF sono la produzione di acqua ultrapura nell’industria elettronica, la chiarificazione di succhi di frutta, vino e birra (Thomassen e coll., 2005; Moßhammer e coll., 2006; Salazar e coll., 2007), il recupero dei metalli sotto forma di ossidi o idrossidi colloidali (Nenov e coll., 2008),

il trattamento delle acque reflue (Song e coll., 2006), la fermentazione (Karim e coll., 2008) e la sterilizzazione di alimenti o prodotti farmaceutici (Kong e coll., 2006).

Il processo di **ultrafiltrazione** (UF) è utilizzato per separare componenti con dimensioni non superiori a 0.1  $\mu\text{m}$ . Le membrane utilizzate nel processo di ultrafiltrazione sono porose asimmetriche, sintetizzate prevalentemente mediante il metodo di inversione di fase. La UF è utilizzata industrialmente in quei processi nei quali è necessario separare macro soluti da micro soluti, prevalentemente da soluzioni acquose, anche se grazie alla produzione di membrane più resistenti alle sostanze organiche si cominciano oggi ad intravedere alcune applicazioni su soluzioni organiche (Krstic e coll., 2007; Krüger, 2009).

La **nanofiltrazione** e l'**osmosi inversa** sono utilizzate quando è necessario rimuovere soluti a basso peso molecolare quali sali inorganici o piccole molecole organiche (glucosio, ecc.). Questi due processi necessitano di membrane poco porose: per questo sono considerati processi intermedi tra i processi di separazione con membrane porose (MF ed UF) e quelli con membrane dense (separazione di gas, pervaporazione). Le maggiori applicazioni riguardano la purificazione delle acque, principalmente la desalinazione per la produzione di acqua potabile (Savage e Diallo, 2005; Moons e Van der Bruggen, 2006; László e Hodúr, 2007).

Una variazione del processo di ultrafiltrazione, noto come **diafiltrazione**, viene spesso usata quando lo scopo del processo è separare micro-soluti da macro-soluti da una miscela che li contiene entrambi. Per ottenere la separazione tale sistema sfrutta una cella di filtrazione batch, nella quale inizialmente viene posta la soluzione da trattare, successivamente lavata mediante alimentazione di solvente puro: in questo modo, i soluti micromolecolari che hanno reiezione bassa vengono lavati via, mentre i soluti più grandi (macromolecolari) con reiezione prossima al 100% restano nella cella purificandosi. L'efficienza di questo processo è tanto più alta quanto più la membrana impiegata ha reiezioni vicine a 0 per i micro-soluti, e vicine ad 1 per i soluti macromolecolari.

### 2.3.2 Processi a membrana basati su una differenza di potenziale chimico come forza spingente

In molti processi, inclusi molti di quelli che avvengono in natura, il trasporto avviene mediante diffusione più che convezione. In pratica, si ha un trasporto di materia spontaneo dal potenziale chimico maggiore al potenziale chimico minore.

I processi che utilizzano una differenza di concentrazione come forza spingente sono la separazione di gas, la pervaporazione, la dialisi ed i processi a membrana liquida. In realtà, in processi quali la pervaporazione e la separazione di gas la forza motrice è indicata come differenza di pressione parziale più che come differenza di concentrazione, grandezze che comunque sono in relazione tra loro. Questi processi, seppur molto diversi tra di loro, oltre alla natura della forza spingente, condividono l'utilizzo di membrane non porose.

La **separazione di gas** può essere realizzata sia con membrane di tipo microporoso (porose), sia con membrane di tipo omogeneo (non porose). Il trasporto attraverso questi due tipi di membrane avviene mediante meccanismi completamente differenti.

Nel caso delle membrane porose, con  $d_p < 0.1 \mu\text{m}$  per quanto concerne il top layer, la selettività del processo è determinata dal differente meccanismo di trasporto attraverso la membrana, noto come diffusione alla Knudsen: il trasporto è cioè regolato dagli urti tra le molecole diffondenti e la superficie interna dei pori della membrana. In generale la diffusione alla Knudsen, e quindi il flusso che ne deriva, è inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare della molecola che deve diffondere. Maggiore è quindi il peso molecolare, minore sarà la diffusione. Quindi la separazione di due gas mediante il meccanismo alla Knudsen dipende dal rapporto delle radici quadrate dei pesi molecolari corrispondenti. Come conseguenza di ciò i fattori di separazione ottenuti sono generalmente bassi. Questa limitazione può essere in parte superata mediante l'utilizzo di operazioni in cascata, ma tutto ciò implica un netto incremento dei costi.

Con membrane di tipo non poroso, il meccanismo di trasporto, indicato come soluzione-diffusione, si basa sui seguenti step: i) assorbimento dei vari componenti dalla miscela gassosa di alimentazione nella matrice polimerica, in accordo con i loro fattori di ripartizione tra la fase gassosa e quella polimerica; ii) diffusione dei singoli componenti attraverso la membrana, in accordo alla loro differenza di attività e di

diffusività; iii) desorbimento dei componenti dalla fase membrana nel permeato gassoso.

La forza spingente del processo è il gradiente di attività della specie permeante tra le due fasi separate dalla membrana. Nel caso delle membrane non porose, la selettività del processo è determinata dalla solubilità e dalla diffusione (complessivamente permeabilità) nella fase membrana dei differenti componenti della miscela gassosa. In particolare, il flusso di un componente attraverso la membrana non porosa (densa) è data dalla legge di Fick:

$$J_m = -D \frac{dC}{dx} = \frac{D \cdot (C_0 - C_1)}{l} \quad (2.8)$$

dove  $l$  è lo spessore della membrana,  $D$  è il coefficiente di diffusione o diffusività,  $C_0$  e  $C_1$  sono le concentrazioni sulle facce della membrana, per  $x = 0$  (feed) e per  $x = l$  (permeato).

Le concentrazioni  $C_0$  e  $C_1$  possono essere legate alle pressioni parziali del gas nelle due fasi mediante la legge di Henry: la pressione parziale è direttamente proporzionale alla concentrazione. Quindi:

$$c = s \cdot p \quad (2.9)$$

dove  $c$  è la concentrazione,  $s$  è il coefficiente di solubilità ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{bar}$ ) e  $p$  la pressione parziale.

Dall'unione delle relazioni (2.8) e (2.9) si ottiene:

$$J = \frac{P \cdot (p_0 - p_1)}{l} \quad (2.10)$$

dove la grandezza  $P$  è la permeabilità, uguale al prodotto tra diffusività e solubilità. La solubilità dipende dalla condensabilità del gas (all'aumentare della condensabilità, aumenta la solubilità) mentre la diffusività dipende fortemente dalla dimensione molecolare del gas (maggiore è la dimensione della molecola di gas, minore è la sua diffusione). Da tale equazione (valida nel caso ideale nel quale non sono considerate le interazioni tra soluto gassoso e membrana) si deduce che il flusso gassoso attraverso una membrana densa è direttamente proporzionale alla differenza della pressione parziale ed inversamente proporzionale allo spessore, mediante la permeabilità, che tiene conto della soluzione + diffusione. La forza spingente può essere mantenuta mediante l'impiego di alte pressioni parziali dal lato feed, o mediante l'impiego di basse pressioni dal lato permeato. Per questo qualcuno

annovera il processo di gas separation tra i processi a membrana che utilizzano la differenza di pressione come forza spingente, anche se in realtà è la differenza di concentrazione o meglio il gradiente di attività chimica esistente tra le due interfacce della membrana a permettere il trasporto di una sostanza attraverso la stessa.

Nelle applicazioni pratiche delle gas separation l'efficienza di separazione è un parametro cruciale, ed è espresso mediante la selettività:

$$S_{jk} = \frac{P_j}{P_k} = \frac{D_j}{D_k} \cdot \frac{S_j}{S_k} \quad (2.11)$$

definita come rapporto della permeabilità P del componente j rispetto al componente k. Da tale equazione si deduce che un confronto delle proprietà separative richiede non una semplice valutazione delle diffusività e delle solubilità, ma dei loro rispettivi rapporti.

La **pervaporazione** è un processo che accoppia l'evaporazione di un componente volatile con la sua permeazione attraverso una membrana. In particolare, mediante il processo di pervaporazione componenti organici volatili sono rimossi da una miscela di alimentazione liquida attraverso una membrana semipermeabile e rilasciati in una fase gassosa nella quale la loro concentrazione (quindi la loro pressione parziale) risulta essere bassa.

In tale processo il trasporto di materia e il trasporto di energia (calore) sono tra loro combinati e avvengono contemporaneamente.

Il processo di pervaporazione avviene mediante tre step in serie: i) adsorbimento selettivo del componente da separare nella membrana lato feed; ii) diffusione selettiva attraverso la membrana; iii) desorbimento nella fase gassosa ricevente.

Quindi, la separazione di un componente da una miscela liquida dipende sia dalla sua volatilità relativa, sia dalla sua permeabilità attraverso la membrana.

La membrana funge da barriera tra le fasi liquida e vapore, e nel passaggio attraverso di essa, avviene un passaggio di fase: questo implica che il calore di vaporizzazione del componente permeante deve essere in qualche modo fornito. Da sottolineare che il principio di separazione si basa sulle differenze di solubilità e diffusione, mentre nel caso simile ma diverso della distillazione il principio di separazione è l'equilibrio gas-liquido. La forza spingente del processo è rappresentata dalla differenza di potenziale chimico tra le due fasi ai lati opposti della membrana. Questa differenza è



solitamente indotta: i) applicando il vuoto dal lato permeato; ii) usando un flusso di carrier gas lato permeato che trasporti continuamente via il componente permeato; iii) applicando una differenza di temperatura tra la miscela liquida di alimentazione e la fase gassosa permeato.

Le membrane utilizzate nel processo di pervaporazione sono di tipo non poroso, asimmetrico o composito, così come nel caso della separazione di gas. Le similitudini tra separazione di gas e pervaporazione non finiscono qua: infatti le caratteristiche richieste per il supporto poroso sono praticamente le stesse cioè un supporto con pori aperti in modo da minimizzare la resistenza al trasporto di vapore e per evitare la condensazione della fase gassosa, alta porosità superficiale con distribuzione dei pori poco dispersa. È importante che la resistenza al trasporto attraverso il poro sia costante, per evitare fenomeni di condensazione dei vapori all'interno della membrana. Questo lo si ottiene con pori abbastanza grandi, ma non troppo per non diminuire eccessivamente la selettività del processo.

Il processo di pervaporazione è principalmente utilizzato per separare piccole quantità di liquido da una miscela liquida (nell'ordine delle impurezze). Questo tipo di separazione diviene molto attrattiva quando la miscela liquida sulla quale si vuole operare la separazione è costituita da un azeotropo: in tal caso, infatti, non è possibile ottenere la separazione con la classica distillazione.

Molte applicazioni della pervaporazione si ritrovano nell'industria chimica, alimentare, farmaceutica (concentrazione di prodotti sensibili al calore), e per la rimozione dei solventi organici dalle acque reflue (Urtiaga e coll., 2006; Khayet e coll., 2008).

### **2.3.3 Processi a membrana basati su una differenza di temperatura come forza spingente**

La **distillazione a membrana** è un processo nel quale due liquidi o soluzioni a differenti temperature sono separati da una membrana porosa. I due liquidi non devono bagnare la membrana e quindi inondarla come conseguenza delle forze capillari. Quindi, nel caso di soluzioni acquose, la membrana deve essere porosa e idrofobica.

Se la temperatura alle due facce della membrana è la stessa, il sistema è all'equilibrio e non si registra alcun flusso. Se vi è una differenza di temperatura vi sarà anche una differenza di tensione di vapore, che darà origine ad un flusso di solvente dal lato più caldo a quello più freddo, cioè dal lato a maggiore tensione di vapore a quello a minore tensione di vapore. Questo trasporto avviene in tre step successivi: i) evaporazione del solvente sulla superficie della membrana più calda; ii) trasporto delle molecole di vapore attraverso i pori della membrana idrofobica porosa; iii) condensazione sul lato a bassa temperatura.

In questo processo la membrana non ha alcuno scopo per quanto concerne la separazione: essa ha il solo scopo di separare le due fasi. La selettività del processo è determinata dall'equilibrio liquido-vapore che si ottiene ed in pratica dipende dalla volatilità dei componenti da separare: all'aumentare della differenza di volatilità, aumenta la selettività. Così, nel caso dell'acqua salata solo il solvente passa attraverso la membrana, ottenendo una selettività molto alta.

Il flusso del componente volatile attraverso la membrana è direttamente proporzionale alla forza spingente ( $\Delta T$ ). Poiché la differenza di temperatura causa una differenza di pressione di vapore, che è la causa diretta del trasporto e della selettività, tale flusso è spesso modellato secondo la seguente equazione:

$$J_i = B \cdot \Delta P \quad (2.12)$$

in cui  $B$  è un parametro della membrana dipendente dalle proprietà della stessa (materiale idrofobico o idrofilico, struttura dei pori, porosità, spessore), mentre  $\Delta P$  è la differenza di tensione di vapore.

Le membrane utilizzate nel processo di distillazione a membrana sono idrofobe e porose, in quanto non devono essere bagnate dal liquido idrofilo che altrimenti penetrerebbe spontaneamente attraverso la membrana.

## **2.4. Reattori catalitici a membrana**

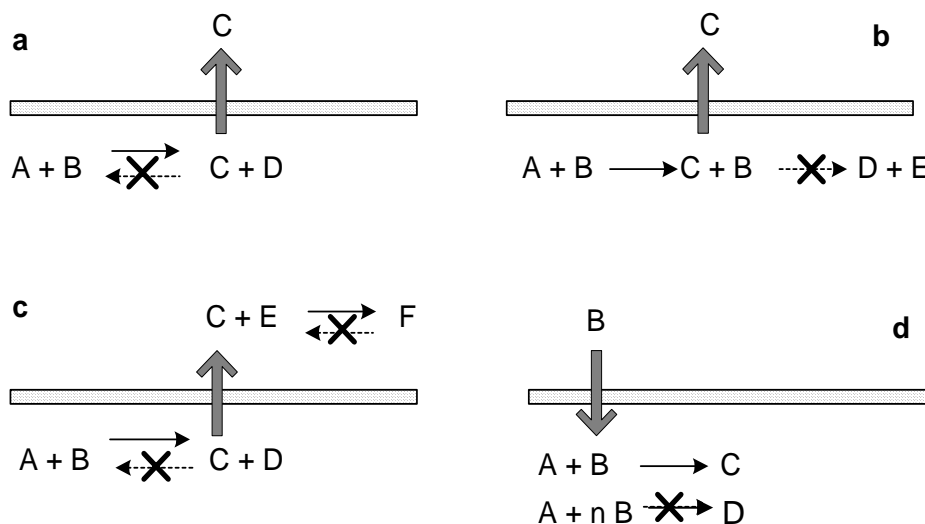
Generalmente la reazione chimica e la separazione del prodotto di reazione in un processo rappresentano gli stadi più importanti e spesso più costosi.

La combinazione di queste due operazioni è possibile grazie all'impiego di un reattore a membrana (MR) dove la membrana separa una o più specie mentre la reazione procede.

L'impiego dei reattori a membrana rispetto a quello dei reattori tradizionali presenta numerosi vantaggi, legati al ruolo della membrana all'interno dei MRs. In particolare la membrana può svolgere diverse funzioni (Figura 2.4):

- i) la rimozione selettiva di un prodotto mediante la permeazione selettiva attraverso la membrana (Figura 2.4 -a). Reazioni termodinamicamente limitate possono raggiungere valori di conversione più elevati di quelli ottenibili in un reattore tradizionale. L'applicazione di questo concetto risulterebbe vantaggioso in molte reazioni limitate dall'equilibrio come deidrogenazioni e produzione di gas di sintesi, incrementando così la produttività del sistema catalitico (Vankelecom, 2002). Quando la selettività della membrana è infinita (per esempio membrane di palladio per la separazione dell'idrogeno) le specie permeanti possono essere recuperate come prodotti puri.
- ii) La rimozione di uno dei prodotti di reazione prima che questo possa reagire per produrre prodotti indesiderati (Figura 2.4 – b), ottenendo così un incremento della selettività del processo catalitico. Questo è il caso di molte reazioni catalitiche di importanza commerciale, come l'ossidazione parziale di idrocarburi (A = idrocarburi, B = ossidante, C = prodotto di ossidazione parziale desiderato e D ed E = prodotti di ossidazione indesiderati).
- iii) La separazione di due zone di reazione nello stesso reattore (Figura 2.4 – c). In questo caso solo uno dei prodotti della prima reazione può permeare selettivamente attraverso la membrana e passare nell'altra zona dove può reagire.
- iv) L'aggiunta controllata di un reagente per mantenere la concentrazione dello stesso bassa nel volume di reazione, limitando i siti di reazione o eventuali reazioni consecutive del prodotto (Figura. 2.4 – d), ottenendo anche in questo caso un aumento della selettività del processo catalitico. L'alimentazione controllata può essere utilizzata anche per prevenire la disattivazione del catalizzatore, evitando zone calde nel letto catalitico nel caso di reazioni esotermiche. Altro vantaggio legato all'aggiunta controllata di un reagente consiste nella maggiore possibilità di ottenere le condizioni di reazione desiderate

soprattutto nelle reazioni di ossidazione parziale di idrocarburi o nei processi di degradazione di specie organiche tossiche (Zhong e coll., 2006; Molinari e coll., 2006; Molinari e coll., 2007; Mundschau e coll., 2008).



**Figura 2.4:** Potenzialità dei MRs. (a) rimozione selettiva di un prodotto in reazioni limitate dall'equilibrio; (b) Permeazione selettiva di un intermedio, prodotto desiderato; (c) accoppiamento di reazioni; (d) alimentazione controllata di un reagente.

Le membrane presenti in un MR possono essere distinte in due grandi categorie: membrane inerti, alle quali non è associato alcun compito catalitico, e membrane catalitiche.

Una membrana inerte di per sé non ha attività catalitica, non partecipa direttamente alla reazione ma funge ad es. da parete che riveste un letto fisso di catalizzatore, veicolando il flusso di reagenti in entrata e di prodotti in uscita, come ad esempio l'introduzione controllata di  $O_2$  nella produzione di anidride maleica (Cruz-López e coll., 2005).

L'uso di una membrana con attività catalitica è il modo più semplice di integrare una membrana in un reattore catalitico. Inoltre, l'inglobamento del catalizzatore nella membrana può migliorare le performance catalitiche, aumentando la superficie di contatto tra il sistema reagente ed il catalizzatore. In questo modo è più facile per i reagenti interagire con il catalizzatore e diviene anche più semplice la rimozione dei prodotti della reazione.

Il catalizzatore può essere introdotto nella fase membrana: i) riempiendo i pori della membrana con materiali catalitici, ii) depositando uno strato catalitico sulla membrana, o iii) creando una distribuzione uniforme del catalizzatore lungo lo spessore della membrana.

Quando si ingloba il catalizzatore all'interno della membrana, durante la preparazione, ci possono essere interazioni tra il catalizzatore e la soluzione polimerica; se la membrana è preparata mediante il metodo dell'inversione di fase ad esempio, il catalizzatore può essere visto come un additivo che può cambiare la morfologia della membrana, qualche volta drasticamente. Certamente la selezione del materiale polimerico, il metodo di preparazione della membrana e la sua struttura finale possono influenzare l'attività catalitica.

Alcune volte la membrana stessa funge da catalizzatore come nel caso delle membrane zeolitiche o delle membrane di palladio. Il palladio è un buon catalizzatore nelle reazioni di idrogenazione e deidrogenazione (Liang e Hughes, 2005; Schmidt e Schomäcker, 2007). Una membrana di palladio è molto selettiva verso l' $H_2$  cosicché nelle deidrogenazioni agisce come catalizzatore e nello stesso tempo la membrana permette l'allontanamento dell' $H_2$  dall'ambiente di reazione.

Nonostante i suoi vantaggi l'utilizzo dei MRs comporta anche una certa complessità tecnica che rende difficile prevederne gli sviluppi. Ciò è principalmente dovuto alla difficoltà di ottenere un reattore ideale in cui ci sia una giusta proporzione tra la velocità di permeazione e la velocità di reazione. Altri possibili svantaggi legati all'utilizzo dei MRs sono l'isolamento termico del reattore, i costi di produzione della membrana (del modulo a membrana nell'impiego su larga scala) e la durata della membrana che dipende essenzialmente dalla sua stabilità termica, chimica e meccanica.

Complessivamente, l'utilizzo dei MRs rispetto ai reattori tradizionali può offrire nuove opportunità nel design, nella razionalizzazione e nell'ottimizzazione di processi e prodotti, promuovendo così lo sviluppo di processi chimici innovativi ad alte prestazioni e basso impatto ambientale, cruciali nell'ottica di uno sviluppo sostenibile. Tutto ciò a patto che vengano opportunamente affrontate le problematiche tecniche ed economiche su esposte.

## **2.5 Contattori a membrana**

Le operazioni unitarie che prevedono un contatto tra due fasi fluide (gas/liquido o liquido/liquido) sono tradizionalmente realizzate in torri, colonne o in miscelatori. L'obiettivo principale nel progettare e realizzare questo tipo di apparecchiature è quello di massimizzare la velocità di trasferimento di massa tra le due fasi fluide mediante l'ottenimento di una elevata area interfacciale. Nelle colonne impaccate questo richiede una opportuna selezione del materiale di riempimento e la distribuzione uniforme dei fluidi prima del loro ingresso in colonna. Nel caso dei miscelatori, con parti in movimento, l'obiettivo è quello di minimizzare la dimensione delle bolle (gas/liquid) o delle gocce (liquid/liquid) della fase dispersa massimizzandone il numero.

Nonostante tali contattori tradizionali sono stati utilizzati nella industria chimica per decenni, un loro importante svantaggio è legato alla interdipendenza delle due fasi fluide da mettere in contatto, che il più delle volte causa fenomeni quali formazioni di emulsioni, di schiume, inondazione a portate relativamente alte, ecc (Gabelman e Hwang, 1999).

Una possibile alternativa ai contattori tradizionali è rappresentata dall'utilizzo di contattori a membrana. Un contactore a membrana è un sistema mediante il quale il trasferimento di massa tra due fasi fluide è ottenuto senza dispersione di una fase nell'altra. Il contatto tra le due fasi fluide è realizzato facendole passare ai due lati di una membrana microporosa. E' proprio grazie alla interposizione della membrana, cui è affidato il compito di separare le due fasi, che le due fasi non si mescolano. Controllando in modo opportuno la differenza di pressione tra i due fluidi, uno dei fluidi è immobilizzato nei pori della membrana, cosicché l'interfaccia fluido/fluido si trova all'ingresso di ogni poro (Gabelman e Hwang, 1999).

### **2.5.1 Vantaggi e svantaggi dei contattori a membrana**

I contattori a membrana presentano diversi vantaggi rispetto ai convenzionali contattori a fase dispersa.

- I contattori a membrana offrono una superficie di contatto sorprendentemente alta. Infatti, i contattori a membrana tipicamente offrono una superficie di contatto che è 30 volte più grande di quella ottenibile in un assorbitore di gas e 500 volte superiore a quella ottenibile in una colonna di estrazione liquido/liquido.
- La superficie di contatto non dipende dalla velocità di flusso perché i due flussi sono indipendenti l'uno dall'altro. Questo è molto utile in quelle applicazioni nelle quali il rapporto solvente/feed è molto basso o molto alto.
- Non si formano emulsioni perché non c'è dispersione fluido/fluido.
- Rispetto ai contattori tradizionali non è necessaria una differenza di densità tra i due fluidi: infatti i contattori a membrana possono essere utilizzati con fluidi aventi la stessa densità e con qualunque orientazione.
- Lo scale-up dei contattori a membrana è più lineare di quello dei contattori a fase dispersa, nel senso che è possibile ottenere un incremento della capacità del processo semplicemente aggiungendo altri moduli a membrana. Questa modularità dei contattori a membrana permette di adeguare facilmente un ipotetico impianto a richieste discontinue.
- È possibile operare in modo asettico, caratteristica che può essere vantaggiosa in processi quali la fermentazione.
- I contattori a membrana possono essere usati per incrementare la conversione in reazioni chimiche limitate dal raggiungimento della condizione di equilibrio. Infatti mediante il ricircolo attraverso il contactore i prodotti di reazione possono essere rimossi e l'equilibrio si sposta così a destra.
- L'area interfacciale è facilmente calcolabile ed è costante cosicché è più facile predire le performance del sistema. È invece alquanto difficile determinare l'area interfacciale nei miscelatori perché la dimensione delle bolle o delle goccioline dipende dalle condizioni operative e dalle proprietà dei fluidi. Nel caso delle colonne impaccate l'area superficiale per unità di volume è un parametro noto, ma non è possibile determinare con esattezza la frazione della superficie disponibile che viene effettivamente utilizzata.
- È minimizzato il consumo di solvente: questo è un grosso vantaggio in quei processi in cui si utilizzano solventi costosi o inquinanti.

- Inoltre diversamente dai contattori tradizionali, nei contattori a membrana non ci sono parti in movimento.

I contattori a membrana presentano però anche degli svantaggi: i) la membrana comporta una ulteriore resistenza al trasferimento di massa, anche se tale resistenza non è molto importante e può essere minimizzata; ii) i contattori a membrana sono soggetti a fenomeni di by-pass nello shell, con conseguente perdita di efficienza; iii) le membrane sono soggette al fouling, anche se questo fenomeno rappresenta un grosso problema nei processi a membrana nei quali la forza spingente è la differenza di pressione e non nei sistemi come i contattori a membrana nei quali la forza spingente è la differenza di concentrazione; iv) le membrane hanno un tempo di vita limitato, per cui è necessario considerare il costo dovuto alla periodica sostituzione delle membrane.

Gli svantaggi sono comunque trascurabili rispetto ai numerosi vantaggi dei contattori a membrana. Per questo motivo i contattori a membrana hanno attirato l'attenzione di molti ricercatori in ambito accademico ed industriale in un ampio spettro di applicazioni.

### **2.5.2 Contattori a membrana gas-liquido**

Ci sono due modi di operare nei contattori gas-liquido: wetted mode e dry mode.

Il primo metodo è utilizzato quando i pori della membrana sono riempiti dalla fase liquida, per esempio se la fase liquida è acquosa e si usa una membrana idrofila. Al contrario una membrana idrofoba permette di operare in dry mode: in questo caso i pori sono riempiti dalla fase gas. Il dry mode è generalmente preferito poiché permette di sfruttare il vantaggio dovuto alla maggiore diffusività in fase gas.

I contattori a membrana gas-liquido sono generalmente costituiti da membrane a fibre cave microporose idrofobe in polipropilene, polietilene, politetrafluoroetilene, o polivinilidene difloruro, che posseggono un'alta porosità (70-80 %), uno spessore compreso tra 10 e 300  $\mu\text{m}$  e una distribuzione dei pori compresa tra 0.01 e 1  $\mu\text{m}$  (Albrecht e coll., 2005; Atcharyawut e coll., 2006; Koonaphapdeelert e coll., 2009).

Attualmente, la tecnologia dei contattori a membrana è in continua evoluzione con lo scopo di incrementarne l'efficienza e le capacità applicative, nell'ottica di permetterne l'utilizzo anche a livello industriale.



Applicazioni dei contattori a membrana gas-liquido riguardano la rimozione di VOC (volatile organic compounds) dall'aria (Cheng e coll., 2009) e per il condizionamento e la deumidificazione della stessa (Usachov e coll., 2007).

La principale applicazione su larga scala dei contattori a membrana gas-liquido si ha nell'ossigenazione del sangue (Gabelman e Hwang, 1999). Si parla in questo caso di ossigenatori, nei quali aria scorre da un lato della membrana, solitamente di tipo hollow-fiber, mentre il sangue fluisce dall'altro lato. A causa della differenza di pressione parziale l'ossigeno dell'aria diffonde nel sangue mentre l'anidride carbonica presente nel sangue passa nell'aria. Questo tipo di sistema può essere applicato per ottenere l'ossigenazione in processi di fermentazione ed in processi aerobici di trattamento delle acque reflue (Van der Vaart e coll., 2007; Atcharyawut e coll., 2009), oppure nel trasferimento di anidride carbonica nelle bibite (Klaassen e coll., 2005).

Altra applicazione nella quale trovano impiego i contattori a membrana gas/liquido riguarda la dissoluzione di un gas in una fase acquosa. Operando con una pressione lato gas leggermente superiore di quella lato liquido il gas è disperso nella fase liquida. In questo modo il gas viene disperso nella fase liquida sotto forma di bolle, ottenendo così in modo semplice, senza bisogno di azioni meccaniche, la minimizzazione della dimensione delle bolle di gas nella fase liquida, massimizzandone il numero. Come conseguenza di ciò la superficie di contatto gas/liquido aumenta sensibilmente, con conseguente miglioramento della solubilizzazione del gas nella fase liquida. In alcuni casi, se il contattore a membrana è opportunamente realizzato e messo in opera, è possibile ottenere condizioni di sovrassaturazione.

Generalmente in questo tipo di contattori a membrana la fase liquida scorre all'interno delle fibre (lumen) mentre la fase gas è alimentata all'esterno delle fibre (shell).

Nei contattori gas/liquido nei quali la fase liquida è acquosa si utilizza generalmente una membrana idrofobica. Se la membrana è idrofoba e i pori sono molto piccoli la fase acquosa non può facilmente attraversare la membrana. La pressione richiesta per forzare la fase acquosa dentro i pori (breakthrough pressure) può essere calcolata

mediante l'equazione di Young-Lapace modificata per l'uso con una membrana idrofobica:

$$P = \frac{-2\sigma\cos\theta}{r} \quad (2.13)$$

dove  $P$  è la breakthrough pressure,  $\theta$  è l'angolo di contatto,  $\sigma$  è la tensione superficiale dell'acqua e  $r$  è il raggio dei pori nella membrana microporosa.

Se si applica alla fase acquosa una pressione inferiore al valore della breakthrough pressure l'acqua non potrà attraversare i pori della membrana. Più piccolo è il raggio dei pori più alto sarà il valore della breakthrough pressure.

Dal momento che i contattori a membrana permettono il contatto di due fasi, allo scopo di far avvenire il trasferimento di massa tra di esse, la performance del sistema può essere modellata utilizzando le equazioni di base impiegate per le colonne multistage. Le prestazioni di tali sistemi sono tipicamente misurate mediante il rapporto tra la concentrazione del gas disciolto nella fase acquosa in ingresso e in uscita dal contattore. L'equazione (2.14), riportata qui di seguito, esprime tale rapporto nella maniera più semplice:

$$\frac{C_1}{C_0} = e^{-kaL/v} \quad (2.14)$$

dove  $C_1$  e  $C_0$  sono rispettivamente le concentrazioni del gas solubilizzato nella fase liquida in uscita ed in ingresso al contattore,  $k$  è il coefficiente di trasferimento di massa,  $a$  è l'area superficiale,  $L$  è la lunghezza del contattore,  $v$  è la velocità del liquido.

Il coefficiente di trasferimento di massa descrive la rapidità con cui una sostanza può muoversi attraverso un mezzo. L'inverso di tale coefficiente è la resistenza al trasferimento di massa. Il coefficiente di trasferimento di massa globale è la somma dei reciproci dei coefficienti di massa dei singoli componenti la miscela:

$$\frac{1}{k_{ov}} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_v} \quad (2.15)$$

dove  $k_{ov}$  è il coefficiente di trasferimento di massa globale,  $k_l$ ,  $k_m$  e  $k_v$  sono rispettivamente i coefficienti di trasferimento di massa nella fase liquida, nella fase membrana e nella fase gas.

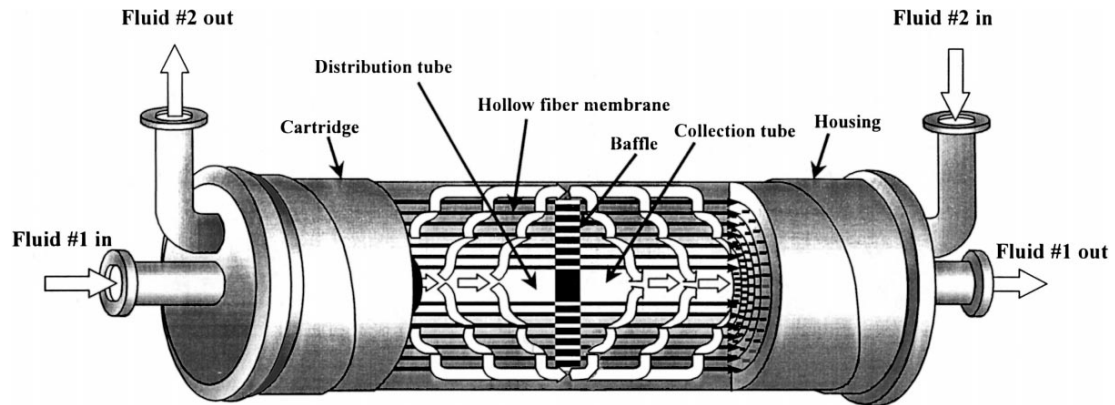
Yang e Cussler (Yang e Cussler, 1986) hanno verificato sperimentalmente che nel caso del trasferimento dell'ossigeno in fase acquosa la resistenza risulta concentrata nella fase acquosa, mentre quelle nella membrana e nella fase gas sono trascurabili.

### **2.5.3 Contattori a membrana liquido-liquido**

Nei contattori a membrana liquido-liquido una membrana (porosa o non porosa) separa due fasi liquide.

Una delle principali applicazioni di questo tipo di contattori a membrana riguarda la loro applicazione come alternativa al processo tradizionale di estrazione liquido-liquido. In questo campo sono stati studiati diverse geometrie di membrane, materiali e configurazioni di contattore a membrana (Prasad e Sirkar, 1988; He e coll., 2004; Fouad e Bart, 2008).

In molte applicazioni per estrazione liquido-liquido una minore resistenza al trasferimento di massa è ottenuta se i pori della membrana sono occupati dal fluido nel quale il soluto è più solubile. Un coefficiente di ripartizione (concentrazione del soluto in fase organica / concentrazione del soluto in fase acquosa) basso indica che il soluto è più solubile in un solvente polare piuttosto che in un solvente apolare: in questo caso si usa una membrana idrofila i cui pori risultano occupati dal solvente polare. Situazione opposta nel caso in cui si abbia un coefficiente di ripartizione alto. Anche in questo campo i contattori a fibre cave sono quelli che hanno suscitato il maggior interesse negli ultimi anni. Esistono diversi moduli ma il più conosciuto è il Liqui-Cell Extra-Flow della CELGARD LLC (Figura 2.5) in cui le fibre cave sono poste in maniera ordinata all'interno di un tubo in cui è presente un deflettore che offre due vantaggi: i) migliora l'efficienza del processo; ii) omogeneizza la velocità sulla superficie della membrana porosa, incrementando il coefficiente di trasferimento di massa.



**Figura 2.5:** Immagine modulo Liqui-Cell Extra-Flow della CELGARD LLC (Gabelman e Hwang, 1999).

Altre applicazioni dei contattori liquido-liquido comprendono:

- la rimozione di sostanze inquinanti e metalli pesanti dalle acque di scarico (Juang e coll., 2009);
- le separazioni chirali (Viegas e coll., 2007);
- le fermentazioni ed altri processi enzimatici. (Chen e Juang, 2008);
- l'estrazione di proteine (Saxena e coll., 2009);
- la distillazione osmotica applicata nella concentrazione dei succhi di frutta e nella produzione di vino a basso contenuto alcolico (Bélafi-Bakó e Koroknai, 2006; Varavuth e coll., 2009).

# CAPITOLO TERZO

## Materiali e metodi

### 3.1 Materiali

#### 3.1.1 Calibrazione metodo analitico

I reagenti utilizzati per la calibrazione del metodo analitico sono stati: metano (purezza = 99.995% v/v) contenuto in bombola da 8.8 mc fornito dalla Pirossigeno; metanolo (PM = 32.042 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.9%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; formaldeide (PM = 30.026 g·mol<sup>-1</sup>; 40% in peso soluzione acquosa stabilizzata con metanolo; purezza = 37%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; acido formico (PM: 46.006 g·mol<sup>-1</sup>; 85% in peso soluzione acquosa; purezza = 85%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; elio (purezza 99.995% v/v) contenuto in bombola da 8.8 mc fornito dalla Pirossigeno; anidride carbonica (purezza 99.998) contenuto in bombola da 2 mc fornito dalla Pirossigeno.

#### 3.1.2 Solventi utilizzati nelle prove di solubilità

Le sostanze testate per individuare il solvente nel quale far avvenire la reazione oggetto di questo lavoro di ricerca sono: acqua ultrapura Milli-Q (Millipore); acido acetico (PM = 60.05 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.9%) fornito dalla Romil-SA Selected Assured Solvent; dimetilsolfossido (PM = 78.13 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.9%) fornito dalla Sigma-Aldrich; etanolo (PM = 46.07 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.8%) fornito dalla Sigma-Aldrich; acetonitrile (PM = 41.05 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.5%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; dietiletere (PM = 74.124 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.0%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; n-esano (PM = 86.18 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 96%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; cicloesano (PM = 84.16 g·mol<sup>-1</sup>; purezza = 99.5%) fornito dalla Riedel de Haën).

In Tabella 3.1 tali sostanze sono classificate in base alla loro polarità, e per ogni sostanza è riportata la formula di struttura ed alcune importanti caratteristiche chimico fisiche.

**Tabella 3.1:** Formula di struttura, punto di ebollizione, polarità e densità delle sostanze testate per individuare il solvente nel quale condurre la reazione di ossidazione parziale del metano.

Solvente	Formula molecolare	Punto di ebollizione [°C]	Costante dielettrica relativa	Densità [g·mL <sup>-1</sup> ]
<b>Solventi apolari</b>				
Esano	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	69	2.0	0.655
Dietiletere	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	35	4.3	0.713
<b>Solventi polari aprotici</b>				
Acetonitrile	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	82	37	0.786
Dimetilsolfossido	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{S} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	189	47	1.092
<b>Solventi polari protici</b>				
Acido acetico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	118	6.2	1.049
Etanolo	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	79	24	0.789
Acqua	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	100	80	0.998

In particolare, come si vedrà nella descrizione dei risultati, parametro di importanza fondamentale è la polarità del solvente, che può essere misurata in termini di costante dielettrica. Dalla polarità dipende in maniera diretta la solubilità del metano. Per questo motivo, come si vede chiaramente dalla tabella, sono stati considerati solventi con polarità molto diverse: solventi apolari, quali esano e dietilere; solventi polari aprotici, quali acetonitrile e dimetilsolfossido ed infine solventi polari protici, quali acido acetico etanolo ed acqua.

### 3.1.3 Prove di ossidazione del metano

I catalizzatori utilizzati durante le prove di ossidazione parziale del metano sono stati: ferro(II) solfato eptaidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; PM = 278.05  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , purezza = 99.0%) fornito dalla Carlo Erba Reagenti; acetylacetonato di vanadio(IV) ( $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{VO}$ ; PM = 256.16  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  purezza = 99.99%) fornito dalla Sigma Aldrich; vanadiato di sodio ( $\text{NaVO}_3$ ; PM = 121.93  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; purezza = 99.9%) fornito dalla Sigma Aldrich; cloruro di europio(III) ( $\text{EuCl}_3$ ; PM = 258.3  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; purezza = 99.9%) fornito dalla Sigma Aldrich; metiltriossorenio(VII) ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ; PM = 249.24  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; purezza = 76%) fornito dalla Sigma Aldrich; cloruro di rame(I) ( $\text{CuCl}$ ; PM = 98.99  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; purezza = 99.0%) fornito dalla Sigma Aldrich; ossido di rame(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ; PM = 143.08  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; purezza = 97.0%) fornito dalla Sigma Aldrich. Acqua ossigenata ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 50% m/v in soluzione acquosa; densità = 1.11  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) fornito dalla Sigma Aldrich, come agente ossidante.

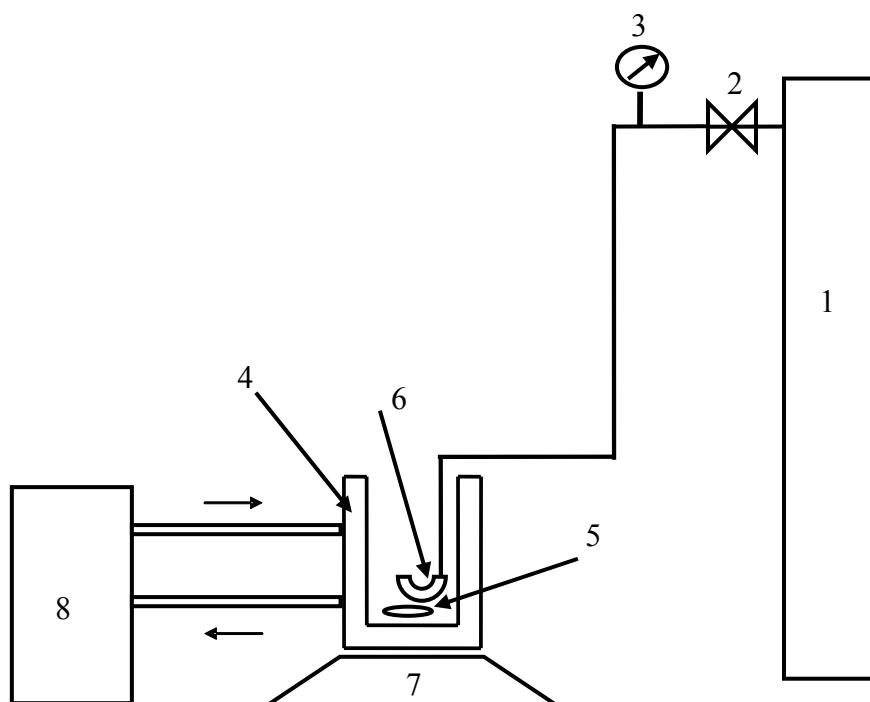
## 3.2 Sistemi sperimentali

### 3.2.1 Prove di solubilità del metano e prove di stabilità di esano e cicloesano

Le prove di solubilità del metano nei diversi solventi e le prove di stabilità del cicloesano e del n-esano nell'ambiente di reazione sono state effettuate nel sistema batch riportato in Figura 3.1.

Il sistema è costituito da un batch incamiciato di vetro (4) di volume pari a 500 mL collegato ad un bagno termostatico (8), (Haake C40P, by Thermo Haake), in modo

da operare in condizioni isoterme. Il batch è aperto nella parte superiore, per cui le prove in tale sistema sperimentale sono state condotte a pressione atmosferica. Il metano è stato alimentato all'interno del batch incamiciato mediante un tubicino munito di una membrana porosa tubolare in polipropilene alla pressione di 1 bar misurata mediante manometro (3) e controllata mediante il riduttore di pressione (2). Un agitatore magnetico (7) posto sul fondo del reattore ha permesso la costante omogenizzazione della soluzione.



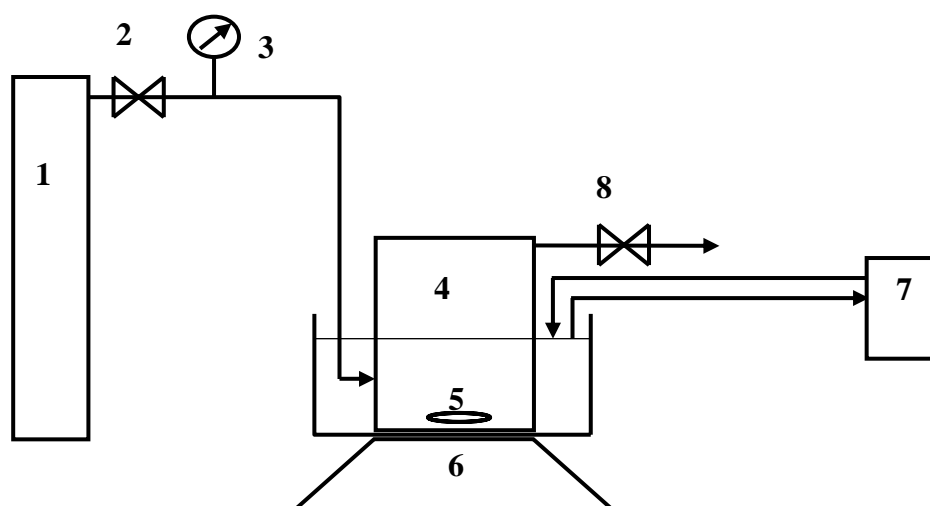
**Figura 3.1:** Schematizzazione del sistema sperimentale utilizzato nei test di solubilità del metano nei vari solventi e nelle prove di stabilità del n-esano e del cicloesano: (1) bombola metano, (2) riduttore di pressione, (3) manometro, (4) batch incamiciato, (5) barra magnetica, (6) membrana per l'alimentazione del gas, (7) agitatore, (8) bagno termostatico.

### 3.2.2 Prove di ossidazione parziale del metano in batch

Il sistema sperimentale nel quale è stato condotto lo studio in batch della reazione di ossidazione parziale del metano mediante i reattivi di Fenton e gli altri catalizzatori, è riportato in Figura 3.2.



Questo sistema è costituito da un reattore in acciaio inossidabile (4) di volume pari a 90 mL, chiuso nella parte superiore mediante un disco in policarbonato trasparente resistente alle pressioni elevate. Il reattore è dotato di un ingresso per l'alimentazione del metano e di una valvola di campionamento (8). Il metano è alimentato all'interno del reattore alla pressione operativa controllata mediante un riduttore di pressione (2). Il reattore è immerso in un bagno termostato avente la funzione di controllarne la temperatura. Un agitatore magnetico (6), accoppiato alla barra magnetica (5) posta all'interno del reattore, ha garantito la continua agitazione della soluzione nella quale è stata condotta la reazione.



**Figura 3.2:** Schematizzazione del sistema sperimentale nel quale sono state realizzate le prove di ossidazione in batch: (1) bombola metano, (2) riduttore di pressione, (3) manometro, (4) reattore, (5) barra magnetica, (6) agitatore, (7) termostato, (8) valvola di campionamento.

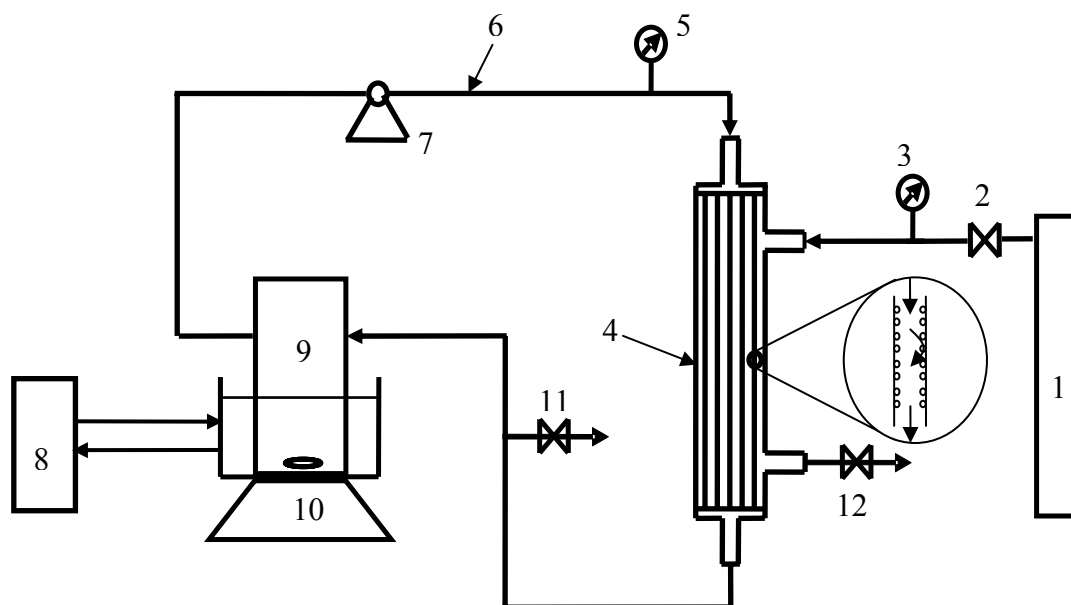
Il volume di fase acquosa alimentato nel reattore nelle prove di ossidazione in batch è stato pari a 60 mL, cosicché i rimanenti 30 mL risultavano essere disponibili per la fase gassosa. Per essere sicuri che al tempo di inizio della prova la fase gassosa fosse costituita dal solo metano, durante la fase di alimentazione del metano stesso la valvola (8) è stata tenuta parzialmente aperta per circa 30 secondi in modo da spurgare l'aria presente nel reattore.

### 3.2.3 Sistemi con contattore a membrana

Le prove di ossidazione parziale realizzate alimentando il metano mediante i contattori a membrana sono state realizzate nel sistema sperimentale schematizzato in Figura 3.3 e riportato fotograficamente in Figura 3.4.

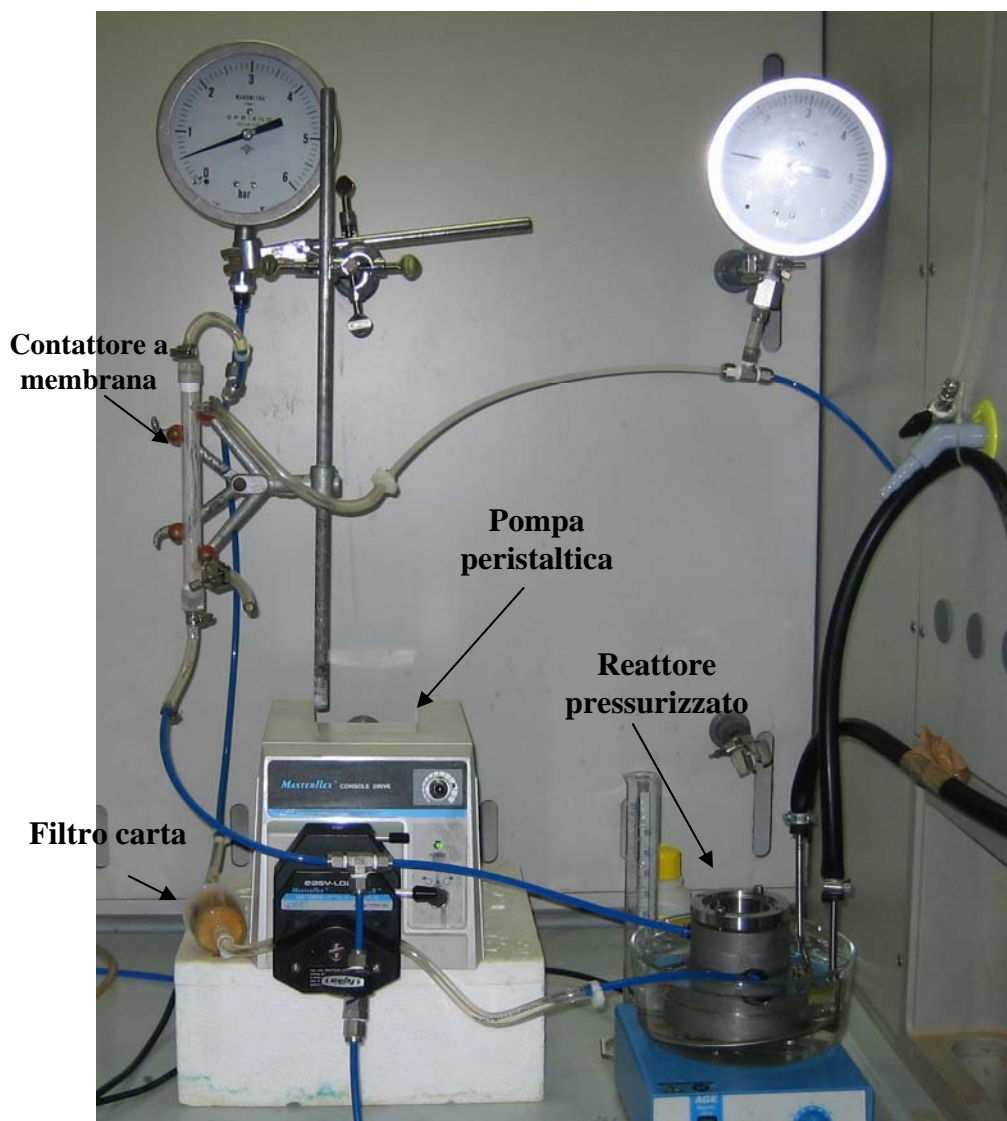
In pratica tale sistema sperimentale è stato ottenuto integrando quello utilizzato per le prove in batch riportato in Figura 3.2 con il contattore a membrana per l'alimentazione del metano.

In tale sistema la soluzione acquosa contenente il catalizzatore e l'ossidante e caricata preventivamente nel reattore in acciaio (9), è ricircolata nel circuito (6) mediante la pompa peristaltica (7). In questo modo la soluzione acquosa passa all'interno delle membrane che costituiscono il contattore (lumen) mentre il metano è alimentato all'esterno delle membrane (nello shell). Nel contattore, grazie alla presenza delle membrane porose, la fase acquosa e quella gassosa vengono a contatto, in modo che la soluzione acquosa si arricchisca di substrato da ossidare.



**Figura 3.3:** Schematizzazione del sistema sperimentale nel quale sono state realizzate le prove di ossidazione alimentando il metano attraverso un contattore a membrana: (1) bombola metano, (2) riduttore di pressione, (3) e (5) manometri, (4) contattore a membrana, (6) circuito, (7) pompa peristaltica, (8) termostato, (9) reattore, (10) agitatore magnetico, (11) valvola di campionamento, (12) valvola di spurgo.

Durante le prove sperimentali la pressione di alimentazione del metano, misurata dal manometro (3), deve essere maggiore o al minimo uguale alla pressione nel circuito in cui è riciclata la soluzione acquosa, misurata mediante il manometro (5). In questo modo il gas è continuamente alimentato al sistema reagente mano a mano che si consuma. Il campionamento avviene attraverso un'opportuna valvola (11), posta nella parte di circuito che va dal contattore a membrana al reattore in acciaio. Inoltre il modulo a membrana è dotato di una valvola di spurgo (12). Nella fase di avvio della prova catalitica, la valvola di spurgo è tenuta aperta per circa 30 secondi in modo da spurgare tutta l'aria contenuta nello shell del contattore a membrana, in modo da essere certi che all'interno dello shell sia contenuto solo metano. Sempre mediante tale valvola di spurgo alla fine della prova catalitica il sistema viene progressivamente depressurizzato.



**Figura 3.4:** Immagine del sistema sperimentale utilizzato per le prove di ossidazione del metano alimentato mediante contattore a membrana.

Per la realizzazione del circuito di ricircolo della fase acquosa sono stati utilizzati tubi Masterflex (TYGON 06429-15) e la ricircolazione è stata promossa da una pompa peristaltica (Masterflex Easy Load, Model 77201-60) calettata su un albero, azionato da un motore elettrico (Masterflex Console Drive, Model No. 7521-47, Cole-Parmer Instruments Company).

In questo sistema sono stati utilizzati tre diversi contattori a membrana: i primi due, simili, costituiti da un modulo in policarbonato al cui interno sono state fissate delle fibre porose in polipropilene di dimensioni diverse sia in termini di diametro della

fibra, che di dimensione dei pori; il terzo contattore è costituito da un modulo in acciaio inox nel quale è posta una membrana tubolare ceramica porosa.

### *3.2.3.1 Modulo in policarbonato con membrane in polipropilene*

Il modulo in policarbonato utilizzato per la realizzazione dei contattori a membrana con membrane in polipropilene ha una lunghezza di 20 cm, diametro esterno pari a 1.5 cm e diametro interno pari a 1.2 cm. Le membrane in polipropilene sono state fissate all'interno del modulo in policarbonato utilizzando la colla epossidica a due componenti Sty-Cast 1266 prodotta dalla Emerson e Cuming. Con questo tipo di modulo sono stati realizzati due contattori a membrana.

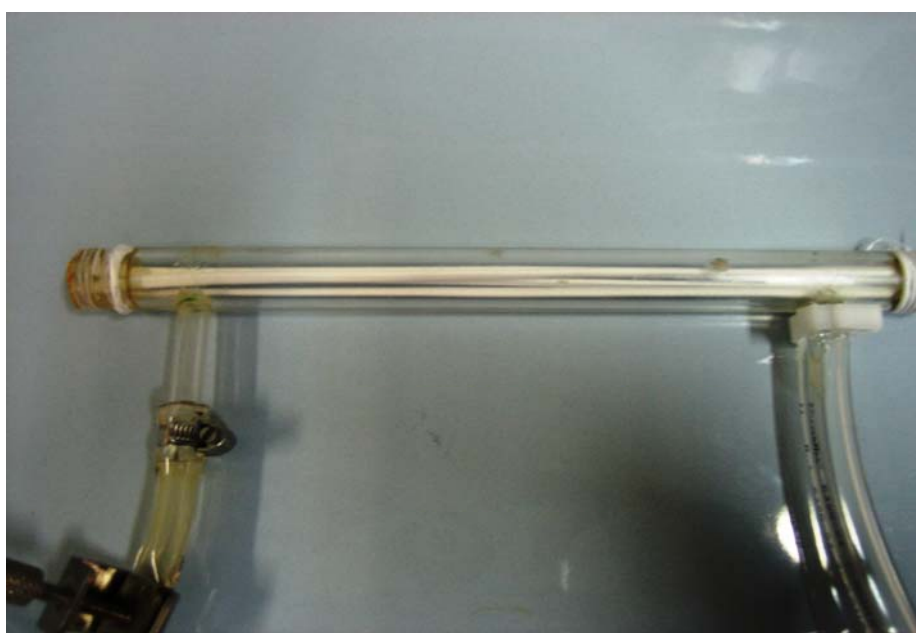
Il primo contattore a membrana, riportato in Figura 3.5, è costituito da 18 fibre porose in polipropilene (Celgard X20; Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA) con un diametro esterno pari a 0.46 mm, un diametro interno pari a 0.40 mm, dimensione dei pori pari a 0.03  $\mu\text{m}$  e porosità del 40%.



**Figura 3.5:** Contattore a membrana con modulo in policarbonato al cui interno sono state fissate 18 fibre in polipropilene del diametro esterno di 0.46 mm.

Operando con questo contattore a membrana è stato necessario integrare nel sistema complessivo, prima dell'ingresso della soluzione acquosa all'interno del modulo, un filtro carta (Figura 3.4) per evitare problemi di intasamento del contattore stesso e/o di bloccaggio delle fibre.

Il secondo contattore a membrana considerato, riportato in Figura 3.6, è costituito da 4 membrane capillari in polipropilene (Membrana, Accurel Capillary Fibers) del diametro esterno di 2.5 mm e diametro interno di 1.7 mm, con dimensioni dei pori pari a 0.2  $\mu\text{m}$  e porosità pari all'83%.

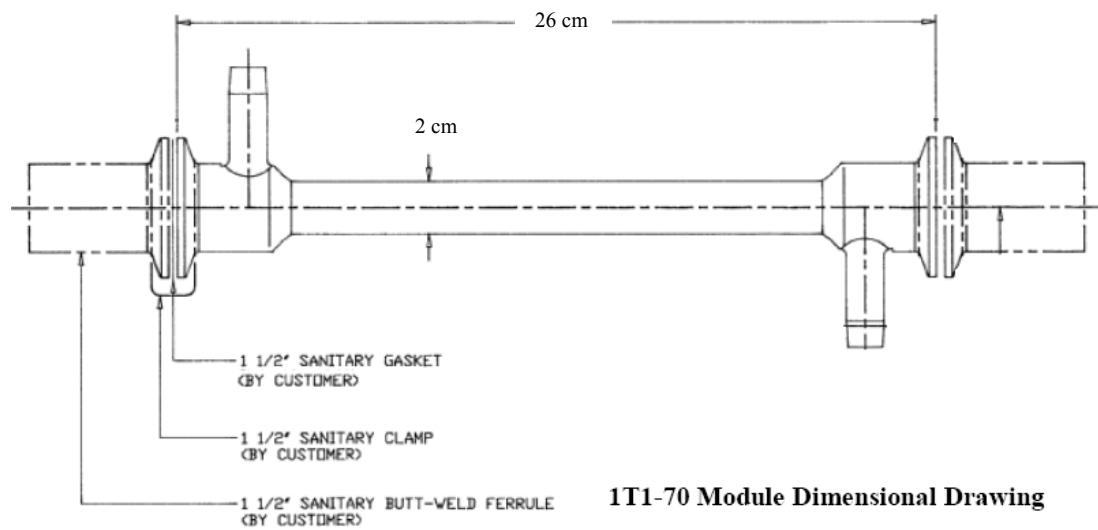


**Figura 3.6:** Contattore a membrana con modulo in policarbonato al cui interno sono state fissate 4 membrane capillari in polipropilene del diametro esterno di 2.5 mm.

Nel primo contattore la superficie di contatto gas-liquido è di 16.28  $\text{cm}^2$ , nel secondo contattore è di 31.90  $\text{cm}^2$ .

### 3.2.3.2 Modulo in acciaio (Membralox®) con membrana tubolare ceramica

Il terzo contattore è costituito da una membrana tubolare porosa in zirconia (Pall Corporation) con lunghezza di 25 cm, diametro interno 0.7 cm, diametro esterno 1 cm, dimensione dei pori 0.2  $\mu\text{m}$ , posta all'interno del modulo Membralox® T 1-70 (Pall Corporation) (Figura 3.7 e 3.8).



**Figura 3.7:** Modulo Membralox® T 1-70 con specifiche tecniche, fornito dalla Pall Corporation.



**Figura 3.8:** Immagine modulo Membralox® T 1-70.

Il modulo è in acciaio inossidabile. La membrana tubolare è fissata all'interno del modulo mediante un opportuno sistema di bloccaggio (Pall Corporation®).

## 3.3 Metodi analitici

### 3.3.1 Gascromatografia

Nella prima fase del lavoro sperimentale l'attenzione è stata rivolta allo studio ed alla messa a punto del metodo analitico per la determinazione delle concentrazioni di metano, metanolo, biossido di carbonio e degli altri eventuali prodotti di ossidazione, in particolare formaldeide ed acido formico.

L'analisi delle concentrazioni dei reagenti e degli eventuali prodotti di reazione è stata condotta mediante gascromatografia utilizzando un gascromatografo Agilent modello 6890N con detector TCD ed una colonna capillare Supelco Q Plot (30 m × 320 µm) utilizzando elio come carrier gas.

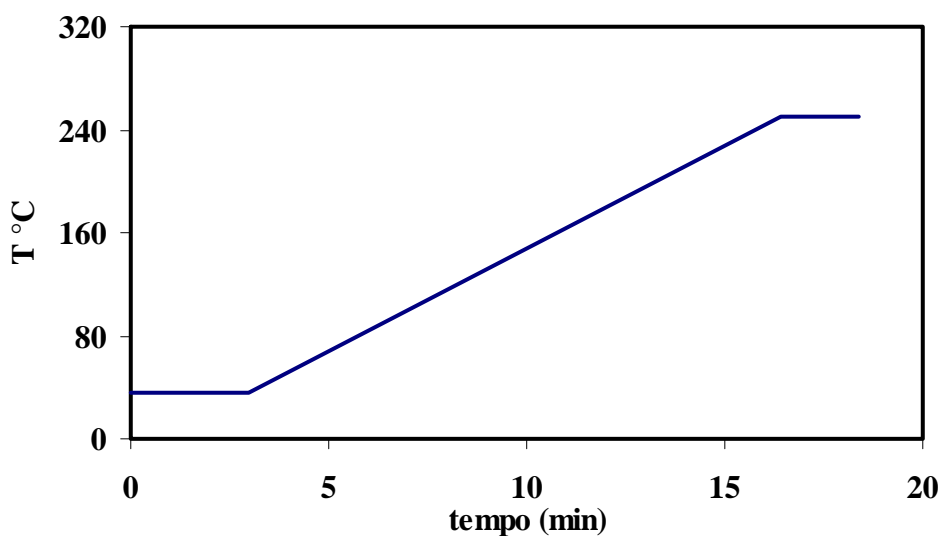
La prima parte dello sviluppo del metodo è stata rivolta alla separazione dei picchi delle specie coinvolte nella reazione, soprattutto metano, anidride carbonica, come componenti gassosi, metanolo e acqua, come componenti in fase liquida. La separazione dei picchi del metanolo e dell'acqua è stata necessaria poiché, l'acqua potrebbe essere il solvente in cui verrà effettuata la reazione di ossidazione parziale del metano.

Il metodo analitico migliore è risultato essere il seguente:

- iniezione splitless;
- temperatura dell'iniettore = 200°C;
- temperatura del detector = 250°C;
- flusso in colonna = 3.00 mL · min<sup>-1</sup>.

L'analisi è stata condotta utilizzando la programmata di temperatura riportata schematicamente in Figura 3.9: inizialmente la temperatura è stata mantenuta a 35° C per 3 minuti; passato tale intervallo di tempo, la temperatura è stata portata a 250° C con un incremento di 16° C al minuto; giunti a tale temperatura, il GC è stato tenuto in condizioni isoterme per 2 minuti. Quindi, ogni analisi gas-cromatografica ha avuto una durata complessiva pari a 18.33 minuti.





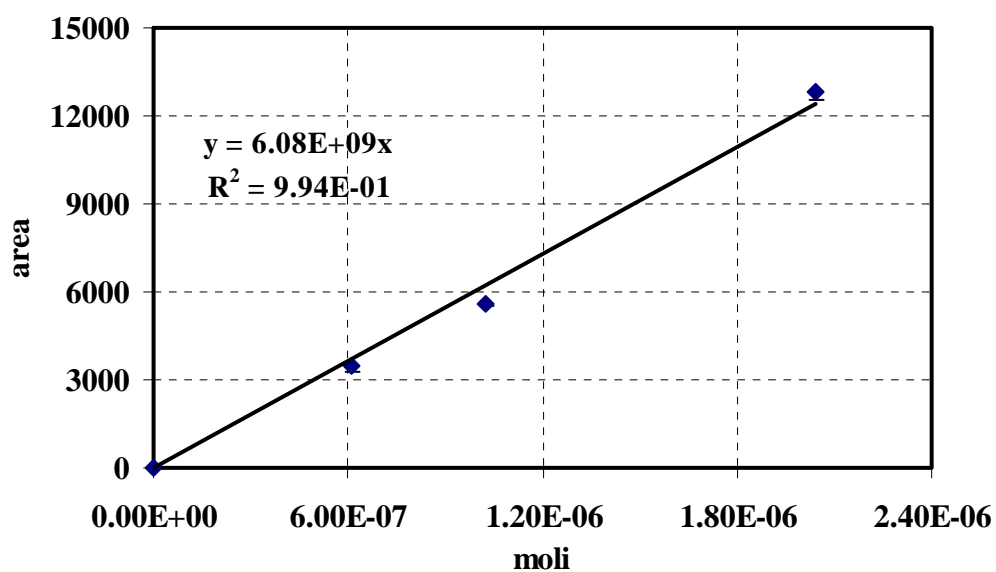
**Figura 3.9:** Programmata di temperatura utilizzata per l'analisi gas-cromatografica delle specie di interesse.

Utilizzando tale metodo, le specie gassose metano e anidride carbonica sono state le prime ad essere rivelate dal detector, con tempi di ritenzione (RT) rispettivamente pari a 1.42 minuti e 1.56 minuti. Successivamente sono usciti i picchi relativi all'acqua (RT = 5.145 minuti) ed al metanolo (RT = 6.97 minuti).

Dopo aver effettuato la separazione dei picchi delle specie di interesse, sono state effettuate le calibrazioni, impiegando i diversi standard.

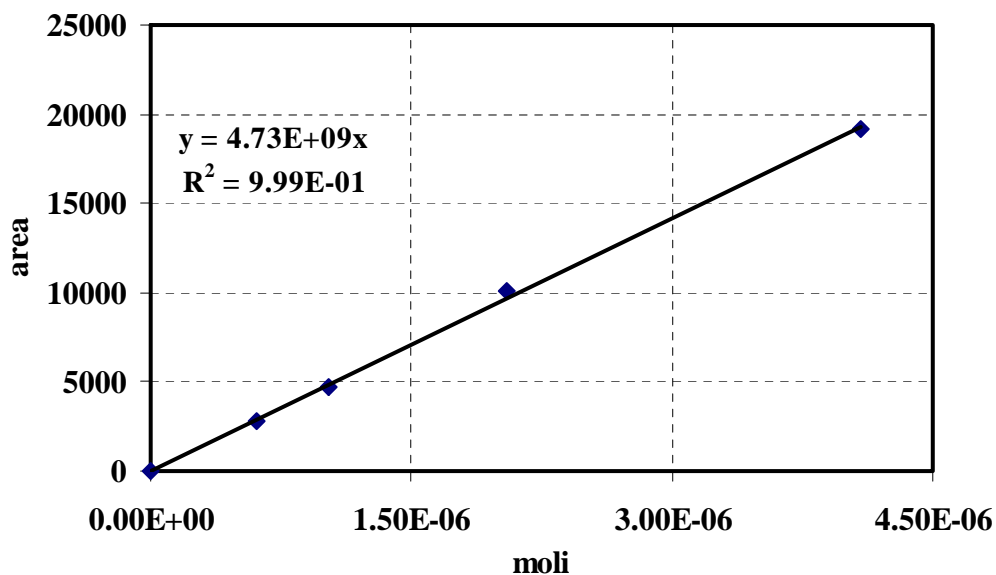
Le rette di taratura delle specie gassose anidride carbonica e metano, riportate rispettivamente in Figura 3.10 e 3.11, sono state ottenute iniettando con una siringa per gas Hamilton munita di rubinetto (Hamilton 1705 SL, 50  $\mu$ L SYR (22s/2''/2) L), diversi volumi di gas. Ogni iniezione è stata ripetuta almeno tre volte, in modo da valutare la ripetibilità del metodo analitico. Noto il volume iniettato, sono state calcolate le moli mediante l'equazione di stato dei gas perfetti.

In particolare, per la calibrazione dell'anidride carbonica (Figura 3.10) sono stati iniettati 3 diversi volumi di gas (15  $\mu$ L, 25  $\mu$ L, 50  $\mu$ L), ottenendo così una calibrazione a 3 punti, più l'origine.



**Figura 3.10:** Retta di taratura della CO<sub>2</sub>.

Per la calibrazione del metano (Figura 3.11) sono stati iniettati quattro diversi volumi (15 µL, 25 µL, 50 µL e 100 µL), ottenendo così una calibrazione a 4 punti, più l'origine.



**Figura 3.11:** Retta di taratura del metano.

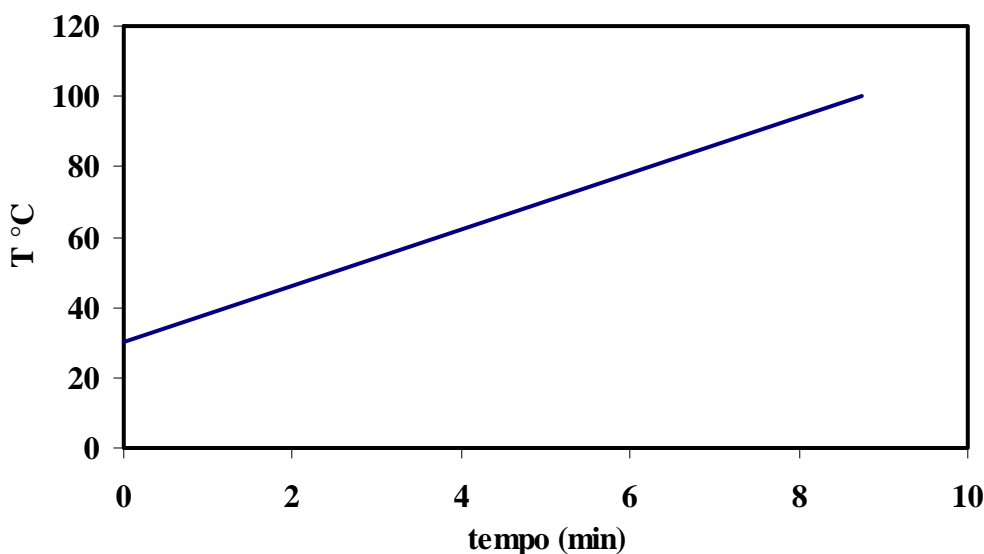
### 3.3.2 Identificazione prodotti di reazione

L'identificazione dei prodotti di reazione è avvenuta avvalendosi della tecnica gas cromatografica con detector a spettro di massa (GC-MS). Lo strumento che è stato impiegato è un GCMS-QP 2010S della Shimadzu con una colonna capillare Supelco Equity 5 (10 m x 0.1 mm) utilizzando elio come carrier gas.

Il metodo che è stato utilizzato è il seguente:

- iniezione split;
- temperatura dell'iniettore = 220°C;
- flusso in colonna = 0.53 mL · min<sup>-1</sup>;
- rapporto di splittaggio = 1:100.

L'analisi è stata condotta utilizzando per il forno la programmata di temperatura riportata schematicamente in Figura 3.12: la temperatura iniziale di 30° C è stata portata a 100°C con un incremento di 16° C al minuto. Ogni analisi ha avuto una durata complessiva di 8.75 minuti.

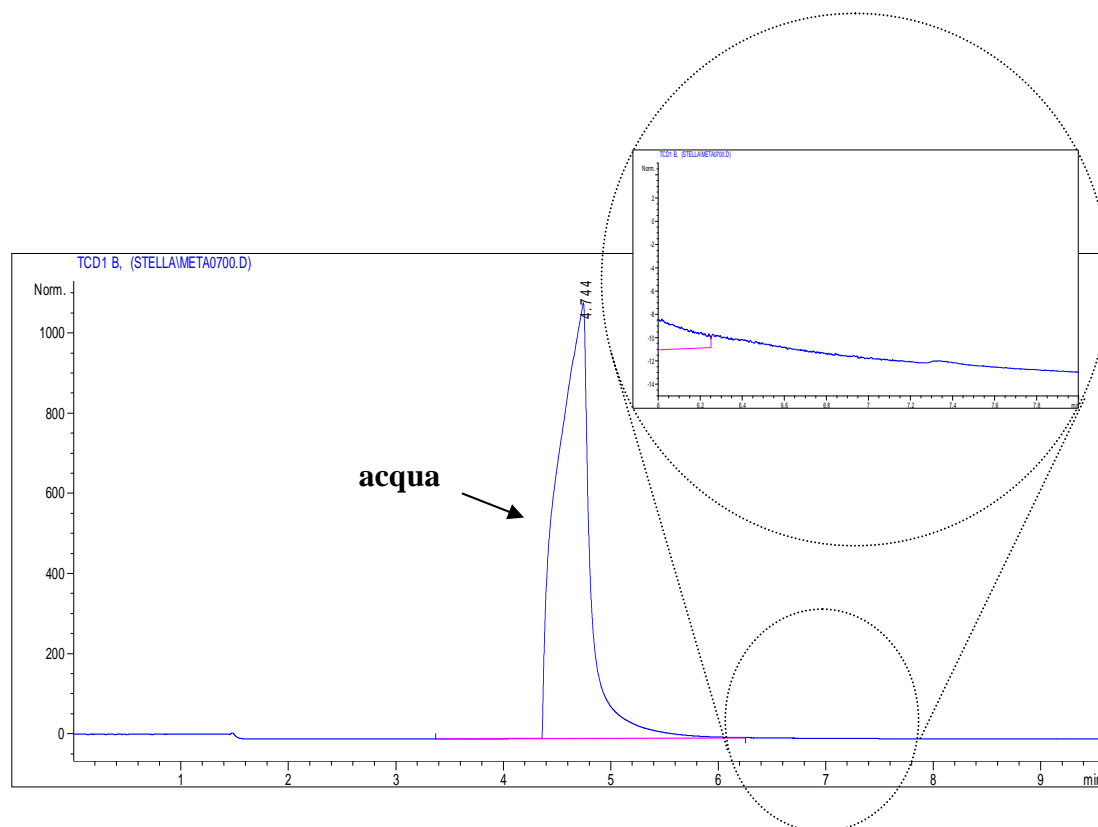


**Figura 3.12:** Programmata di temperatura utilizzata per l'analisi GC-MS.

### 3.3.3 Microestrazione in fase solida (SPME)

La calibrazione del metanolo in fase acquosa riportata in precedenza è utilizzabile per valori di concentrazione relativamente alti, ma risulta inadeguata per le basse

concentrazioni di metanolo che potrebbero essere ottenute nella fase di sintesi: infatti, il picco dell'acqua all'analisi gascromatografica copre quasi totalmente il picco del metanolo quando quest'ultimo è presente a basse concentrazioni in fase acquosa (nell'ordine del 0.02% v/v, cioè due ordini di grandezza in meno rispetto alla calibrazione riportata nel paragrafo precedente), come risulta chiaramente dal cromatogramma riportato in Figura 3.13 ottenuto iniettando 0.1  $\mu\text{L}$  di soluzione acquosa di metanolo al 0.02% v/v.



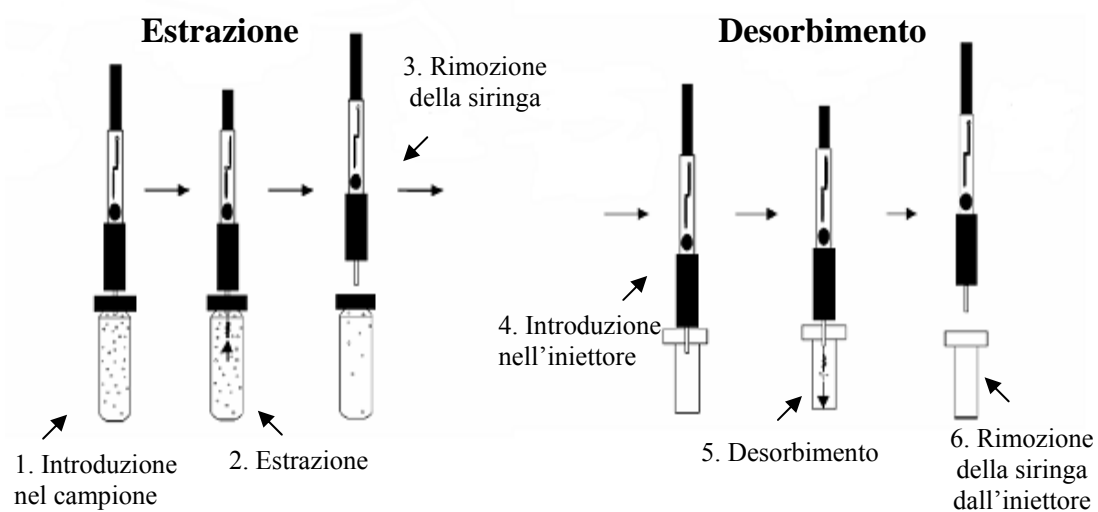
**Figura 3.13:** Cromatogramma di una soluzione acquosa di metanolo allo 0.02% (v/v).

È quindi necessario ottimizzare il metodo analitico rendendolo sensibile anche a tali basse concentrazioni. Tale ottimizzazione è stata effettuata mediante l'utilizzo di una tecnica di estrazione di recente sviluppo: la microestrazione in fase solida (Solid Phase Micro Extraction, SPME), per mezzo della quale è stato possibile preconcentrare il campione da analizzare estraendo selettivamente il metanolo così da minimizzare l'interferenza causata dalla presenza dell'acqua.

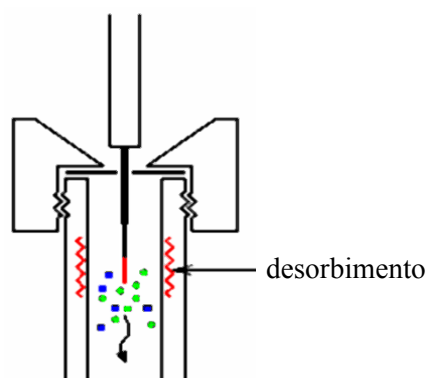
La SPME è una tecnica analitica, utilizzata per la prima volta nel 1990 all'University of Waterloo in Canada dal gruppo del professor Pawlinszyn (Artur e Pawlinszyn,

1990), che consiste nell'estrazione più o meno selettiva di sostanze volatili o semi volatili da campioni liquidi o gassosi mediante l'utilizzo di un sistema a siringa all'interno del quale è contenuta una fibra di silice fusa rivestita da un film polimerico, saldata alla parte terminale di un tubicino sottile di acciaio e protetta da un opportuno rivestimento in acciaio. Il cuore della tecnica SPME è proprio tale fibra, che a seconda del materiale che la costituisce adsorbe in modo più o meno selettivo gli analiti cui è esposta.

La tecnica SPME è contemporaneamente un metodo di trattamento del campione e un sistema di introduzione del campione nell'iniettore del gascromatografo. Infatti, durante la fase di estrazione o preconcentrazione (Figura 3.14), lo stantuffo del sistema a siringa, precedentemente introdotto nella vial contenente il campione da analizzare (1), viene spinto per permettere l'esposizione della fibra al campione (2). Dopo un opportuno tempo di campionamento lo stantuffo viene ritratto e la siringa viene rimossa dalla vial (3). In tale intervallo di tempo si ha la ripartizione dell'analita (nel nostro caso metanolo) tra il campione (soluzione acquosa o matrice gassosa) ed il polimero che riveste la fibra di silice fusa. Nella fase di desorbimento o campionamento, schematizzata anche in Figura 3.15, la siringa è introdotta (4) nell'iniettore dello strumento di analisi (gascromatografo nel nostro caso), dopo di che lo stantuffo è spinto (5) in modo che la fibra rilasci quanto precedentemente adsorbito. Dopo un opportuno tempo di desorbimento, lo stantuffo viene ritratto, il sistema a siringa è rimosso dall'iniettore (6) ed è pronto ad un altro ciclo di analisi. In generale il tempo di estrazione o campionamento è determinato dal tempo richiesto per estrarre gli analiti con tempo di estrazione più elevato.

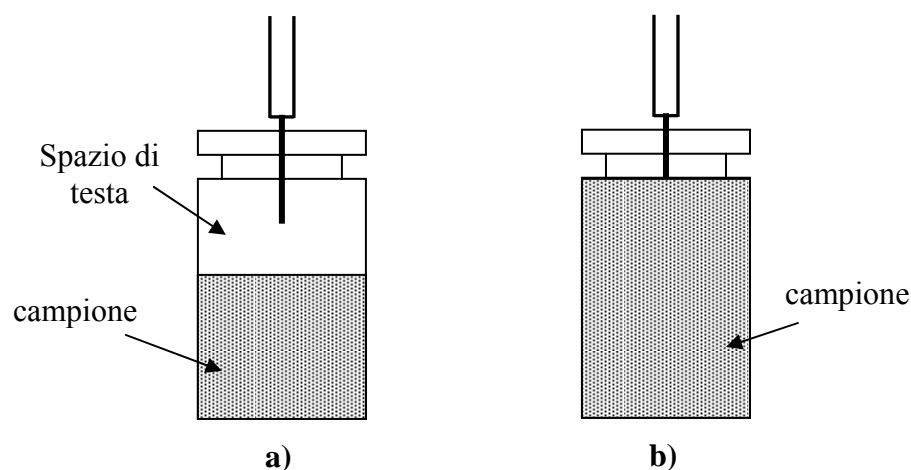


**Figura 3.14:** Processo di estrazione e desorbimento nella tecnica SPME.



**Figura 3.15:** Processo di desorbimento nella tecnica SPME.

La tecnica SPME può essere utilizzata secondo due diverse metodologie di campionamento, riportate schematicamente in Figura 3.16: i) campionamento diretto, nel quale la fibra viene posta a diretto contatto con il campione da analizzare (gassoso o liquido) coinvolgendo in questo modo due fasi (sistema a due fasi); ii) campionamento con Spazio di Testa, nel quale la fibra è posta a contatto con il vapore, in equilibrio con il campione liquido da analizzare, coinvolgendo in questo modo tre fasi (sistema a tre fasi).



**Figura 3.16:** Tecnica SPME con campionamento con a spazio di testa (a) e con campionamento diretto (b).

Durante la fase di microestrazione si instaurano quindi degli equilibri tra:

- l'analita nel campione e l'analita adsorbito nel polimero che ricopre la fibra di silice, per i sistemi a due fasi, cioè nel caso del campionamento diretto;
- l'analita nel campione, l'analita nella fase vapore in equilibrio con il campione e l'analita nel polimero che ricopre la fibra di silice, nel caso di campionamento con spazio di testa.

La quantità di analita adsorbita dalla fibra dipende in primo luogo dallo spessore del polimero di rivestimento. Dopo di questo, nel caso di campionamento diretto la quantità di analita adsorbita dipende dalla costante di distribuzione ( $K$ ) dell'analita tra il campione (liquido o gassoso) ed il rivestimento polimerico della fibra, definito come segue:

$$K = \frac{C_{\text{fibra}}}{C_{\text{campione}}} \quad (3.1)$$

dove  $C_{\text{fibra}}$  e  $C_{\text{campione}}$  sono le concentrazioni dell'analita nella fibra e nel campione da analizzare, rispettivamente.

Nel caso di campionamento con spazio di testa, la quantità di analita adsorbita dalla fibra dipende dalla costante di distribuzione ( $K'$ ) dell'analita tra il campione (liquido) e la fase gassosa in equilibrio con esso, e dalla costante di distribuzione ( $K''$ ) tra la fase gassosa e la fibra, definite come:

$$K' = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{campione}}} \quad (3.2)$$

$$K'' = \frac{C_{\text{fibra}}}{C_{\text{gas}}} \quad (3.3)$$

dove  $C_{\text{campione}}$ ,  $C_{\text{gas}}$  e  $C_{\text{fibra}}$  sono rispettivamente le concentrazioni dell'analita nel campione da analizzare, nella fase gas in equilibrio con il campione e nella fibra. La costante di distribuzione  $K'$  diminuisce all'aumentare del peso molecolare e del punto di ebollizione dell'analita.

L'estrazione può essere considerata quantitativa quando si raggiunge l'equilibrio tra le fasi coinvolte. In altre parole, quando si raggiunge l'equilibrio, la quantità di analita estratto è costante e indipendente dal tempo di esposizione.

Le calibrazioni effettuate utilizzando la tecnica SPME si basano sulla considerazione che, entro un determinato range di concentrazione dell'analita, esiste una relazione lineare tra la massa dell'analita adsorbito e la sua concentrazione iniziale nel campione da analizzare. Superato tale range si ha la saturazione della fibra.

La selettività dell'estrazione dell'analita nelle fase fibra è influenzata dal tipo di polimero di rivestimento o dallo spessore dello strato polimerico. In generale, sostanze volatili vengono meglio estratte con strati più spessi di polimero, mentre rivestimenti con spessori più sottili sono efficacemente impiegati per sostanze semivolatili. I polimeri costituenti il film polimerico che riveste la guaina di silice fusa più utilizzati sono:

- polidimetilsilossano/divinilbenzene (PDMS/DVB);
- poliacrilato (PA);
- carbowax/divinilbenzene (CW/DVB);
- polidimetilsilossano/carboxene (PDMS/CAR);
- polidimetilsilossano/divinilbenzene/carboxene (PDMS/DVB/CAR);
- Carbowax/resina temprata (CW/TPR);

Lo spessore del film polimerico varia da 7  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Il differente spessore permette di adsorbire quantità diverse di analita sulla superficie polimerica.

Le caratteristiche più importanti che rendono la microestrazione in fase solida un'interessante tecnica di analisi sono:

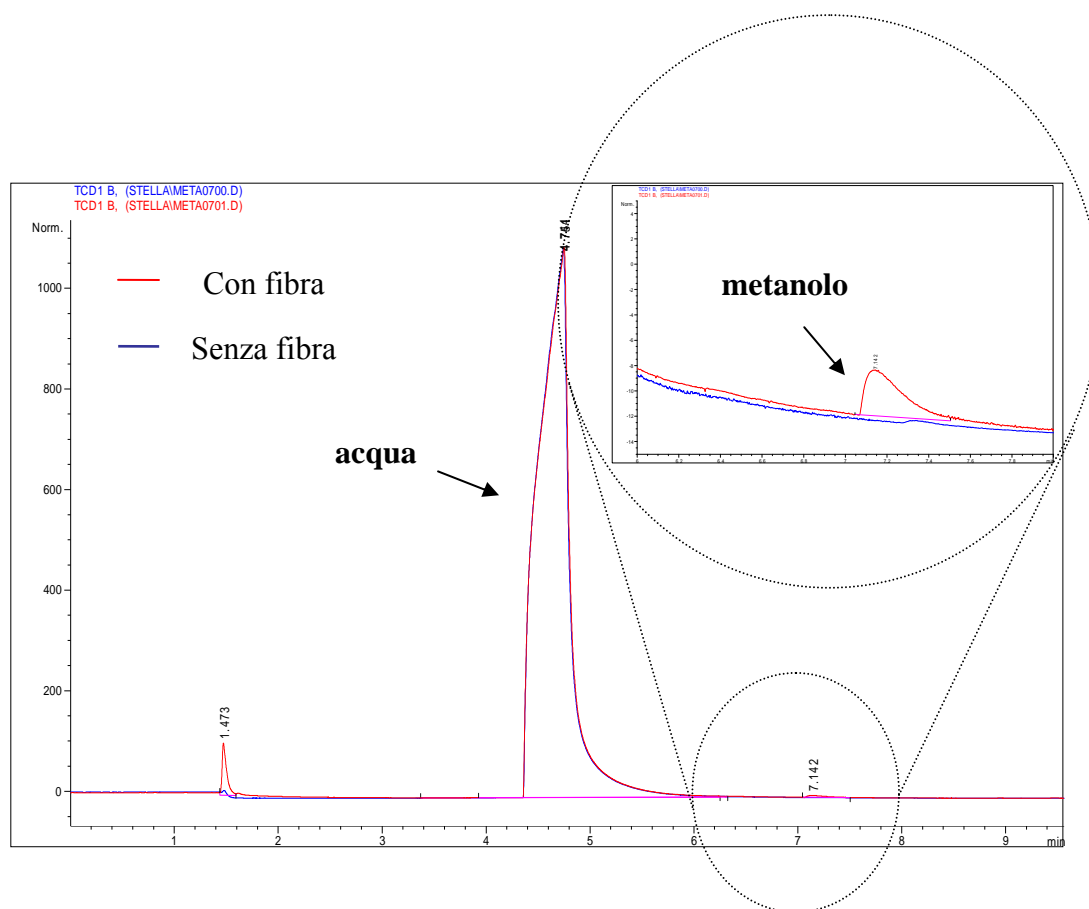


- semplicità, in quanto l'estrazione e la preconcentrazione del campione sono effettuati in un unico step e non è richiesto l'utilizzo di solventi;
- rapidità, con un tempo di campionamento compreso tra i 2 e i 30 minuti (in funzione del tipo di analita), intervallo durante il quale viene raggiunto l'equilibrio tra le fasi coinvolte nel processo di estrazione;
- elevata sensibilità, in quanto possono essere determinate concentrazioni dell'ordine delle ppm;
- relativa economicità, in quanto le fibre possono essere utilizzate fino ad un massimo di circa 100 campionamenti a seconda delle caratteristiche del campione da analizzare, con qualunque tipo di GC o di HPLC, utilizzando la metodologia di campionamento diretto; se poi si considera la metodologia con Spazio di Testa, nella quale la matrice in cui è concentrato l'analita non contamina la fibra, è possibile utilizzare la stessa fibra per un tempo maggiore.

La tecnica SPME ha avuto nell'ultimo decennio un notevole sviluppo (Chen e Pawliszyn, 2004; Ouyang e coll., 2005; Ouyang e Pawliszyn, 2006; Avila e Breiter, 2007) e ha trovato applicazione: nell'analisi quantitativa di molecole organiche volatili e di agenti inquinanti nell'aria (Chai e Pawliszyn, 1995; Llompert e coll., 1998; Harvey e coll., 2002) e nelle acque reflue (Langenfeld e coll., 1996), nonché in campo bioanalitico per la separazione di analiti da campioni biologici (Musteata e Pawliszyn, 2007).

### **3.3.4 Calibrazione della tecnica SPME con spazio di testa**

Il rivestimento polimerico che si presta meglio al sistema di nostro interesse, cioè alla preconcentrazione di campioni diluiti di metanolo in acqua, è il Carboxen/PDMS (spessore di 75 µm, prodotto dalla Supelco). In Figura 3.17 sono messi a confronto due cromatogrammi di una stessa soluzione 0.02% v/v di metanolo in acqua, analizzata con e senza l'ausilio della tecnica SPME. Come si vede chiaramente nell'ingrandimento in alto a destra, il picco del metanolo, che è completamente mascherato dal segnale dell'acqua nel cromatogramma ottenuto senza l'ausilio della fibra (in blu), diviene visibile nel cromatogramma (in rosso) in cui il campione è stato pretrattato con la fibra.



**Figura 3.17:** Confronto di cromatogrammi relativi alla separazione acqua-metanolo con e senza fibra Carboxen/PDMS: (soluzione acquosa di metanolo allo 0.02% (v/v); tempo di adsorbimento della fibra nel campione: 15 minuti a 34° C).

Dopo aver selezionato la fibra adatta al nostro scopo, l'attenzione è stata rivolta all'ottimizzazione del metodo analitico SPME per l'analisi dei principali prodotti di ossidazione del metano che come detto in precedenza sono principalmente: il metanolo, la formaldeide, l'acido formico e la CO<sub>2</sub>.

Per ottimizzare la separazione del metanolo dall'acqua ed evitare la contaminazione della fibra, è stato deciso di operare con la metodologia di campionamento sullo spazio di testa. Tale metodologia è vantaggiosa anche dal punto di vista del preconcentramento del campione da analizzare, poiché così operando la fibra estrae quanto contenuto nel vapore in equilibrio con il liquido, che risulta essere più ricco della sostanza più volatile (nel nostro caso metanolo).

Prima di effettuare la calibrazione del metodo analitico con la tecnica SPME operando sullo spazio di testa, è stato effettuato uno studio con lo scopo di fissare la temperatura alla quale far avvenire la fase di campionamento o estrazione e di ottimizzare la tempistica per l'utilizzo della fibra.

La temperatura di esercizio per il campionamento con la fibra è stata fissata a 40° C, superiore a quella ambiente, poiché operare a temperature più basse diventa difficoltoso nell'ottica di mantenere la temperatura del campione da analizzare al valore scelto. Non è stata scelta una temperatura più alta, ma comunque al di sotto della temperatura di ebollizione normale del metanolo (64.7° C), poiché il metanolo è abbastanza volatile, con una tensione di vapore che già a 40° C è sufficiente (0.34 atm). Ovviamente, la calibrazione che ne risulta è valida solo se il campione da analizzare si trova a tale temperatura e cambia a diversa temperatura di campionamento, in quanto cambia la composizione del vapore in equilibrio con la fase liquida da analizzare.

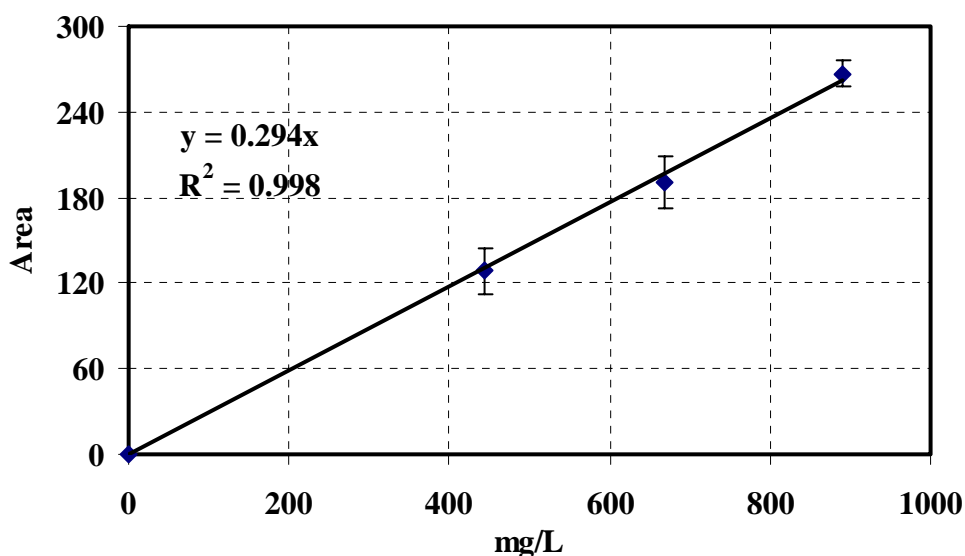
Per quanto riguarda la tempistica relativa all'utilizzo ottimale della fibra, si è trattato di ottimizzare: i) il tempo di preriscaldamento del campione, cioè il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio tra la soluzione acquosa da analizzare ed il vapore sovrastante; ii) il tempo di esposizione della fibra (tempo di adsorbimento o campionamento), cioè il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio tra la fase vapore (in equilibrio con la soluzione acquosa da analizzare) e la "fase fibra". Tale ottimizzazione è stata effettuata realizzando una serie di analisi cromatografiche con l'ausilio della tecnica SPME, variando di volta in volta o il tempo di preriscaldamento o quello di esposizione della fibra. La tempistica ottimale è quella per la quale si raggiunge il valore massimo dell'area dei picchi degli analiti da quantificare. Il volume del campione liquido da analizzare è stato fissato a 2 mL, praticamente metà del volume delle vials utilizzate. I risultati ottenuti hanno mostrato che la migliore tempistica di analisi per le quattro specie considerate è risultata essere la seguente:

- preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C;
- tempo di esposizione a 40° C pari a 15 minuti.

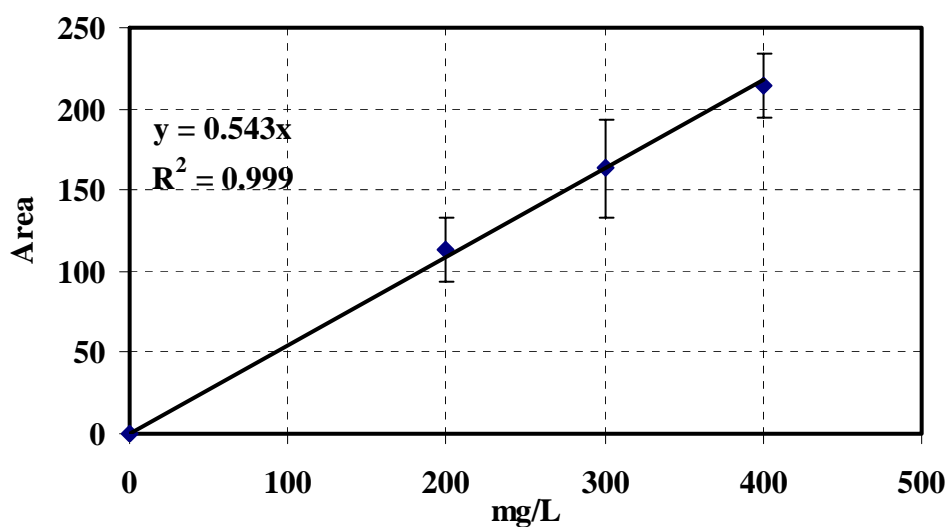
Il tempo di desorbimento della fibra nell'iniettore GC è stato fissato a 5 minuti alla temperatura dell'iniettore pari a 250° C.

A questo punto, sono state effettuate le calibrazioni dei possibili prodotti di ossidazione del metano precedentemente riportati.

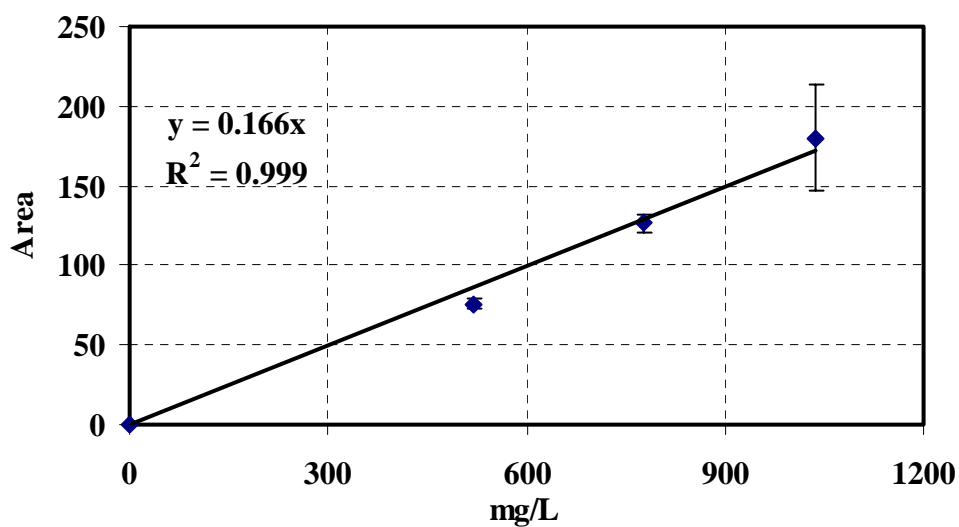
Le rette di taratura mostrate nelle Figure 3.18, 3.19, 3.20, sono state ottenute esponendo la fibra polimerica a soluzioni acquose contenenti contemporaneamente metanolo, acido formico e formaldeide ad opportune concentrazioni. In questo modo è stato analizzato l'effettivo comportamento della fibra quando in soluzione sono presenti contemporaneamente tali tre specie chimiche. La calibrazione è stata realizzata a tre punti (più lo zero), cioè analizzando al GC mediante la tecnica SPME, soluzioni a tre diverse concentrazioni dei tre analiti, ottenute aggiungendo a 2 mL di acqua ultrapura 1.00, 1.50 e 2.00  $\mu\text{L}$  di ciascuno dei tre analiti. Per ogni punto sono state effettuate almeno tre iniezioni al GC, in modo da valutare la ripetibilità delle analisi.



**Figura 3.18:** Retta di taratura del metanolo (SPME con spazio di testa; volume fase acquosa = 2 mL; preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C; tempo di esposizione = 15 minuti a 40° C).



**Figura 3.19:** Retta di taratura della formaldeide (SPME con spazio di testa; volume fase acquosa = 2 mL; preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C, tempo di esposizione = 15 minuti a 40° C).



**Figura 3.20:** Retta di taratura dell'acido formico (SPME con spazio di testa; volume fase acquosa = 2 mL, preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C; tempo di esposizione = 15 minuti a 40° C).

Gli alti fattori di regressione, compresi tra 0.998 e 0.999, sono indice della affidabilità del metodo analitico.

### 3.3.5 Calibrazione della tecnica per la determinazione della CO<sub>2</sub> prodotta

Per quanto riguarda la calibrazione del metodo analitico per la determinazione della CO<sub>2</sub> prodotta durante le prove di ossidazione parziale del metano, si è proceduto come segue.

In primo luogo, sono state realizzate delle prove di solubilizzazione della CO<sub>2</sub> in acqua nel reattore pressurizzato riportato in Figura 3.2, alle pressioni di alimentazione del biossido di carbonio di 1 e 2 bar, ed alle temperature di 15, 25 e 40 °C, che sono poi quelle considerate nelle prove di ossidazione parziale a diversa temperatura. Il volume di acqua ultrapura alimentata inizialmente al reattore è stato pari a 60 mL, cosicché il volume a disposizione per il gas è stato pari a 30 mL. Durante ogni prova sono stati prelevati, ad intervalli di 15 minuti, 2 mL di soluzione, dai quali sono stati prelevati mediante siringa Hamilton campioni di 1 µL. Tali campioni sono stati analizzati al GC ed i risultati ottenuti sono stati interpretati mediante la calibrazione della CO<sub>2</sub> riportata in Figura 3.10. Ogni prova di solubilizzazione è stata interrotta quando il valore della concentrazione di biossido di carbonio rimaneva costante per 3 punti sperimentali successivi, indicando il raggiungimento dell'equilibrio di solubilità.

I risultati ottenuti alle tre diverse temperature sono riportati in Tabella 3.2.

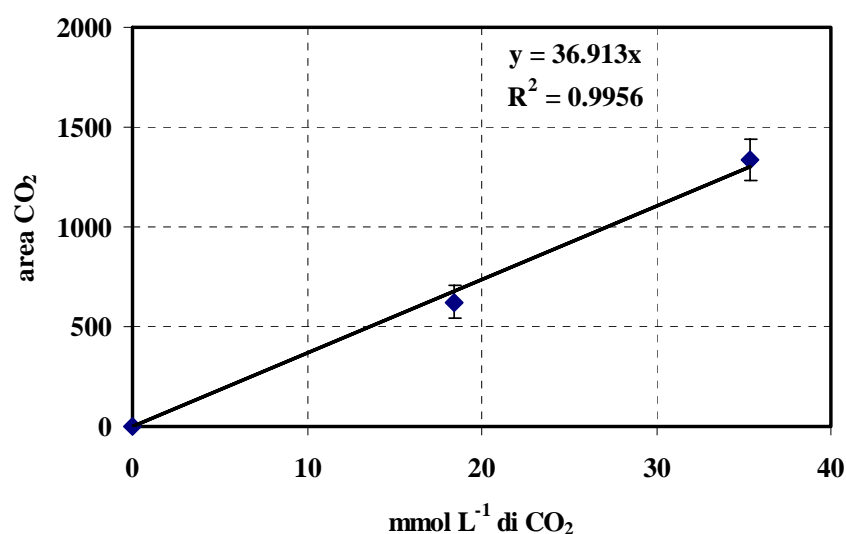
**Tabella 3.2:** Risultati prove di solubilizzazione CO<sub>2</sub> alle tre diverse temperature considerate.

P CO <sub>2</sub>	T = 15 °C	T = 25 °C	T = 40 °C
[bar]	[mmol·L <sup>-1</sup> ]	[mmol·L <sup>-1</sup> ]	[mmol·L <sup>-1</sup> ]
1	18.43 ± 6.46	13.81 ± 6.97	9.51 ± 5.79
2	35.34 ± 6.62	26.47 ± 6.78	18.46 ± 6.44

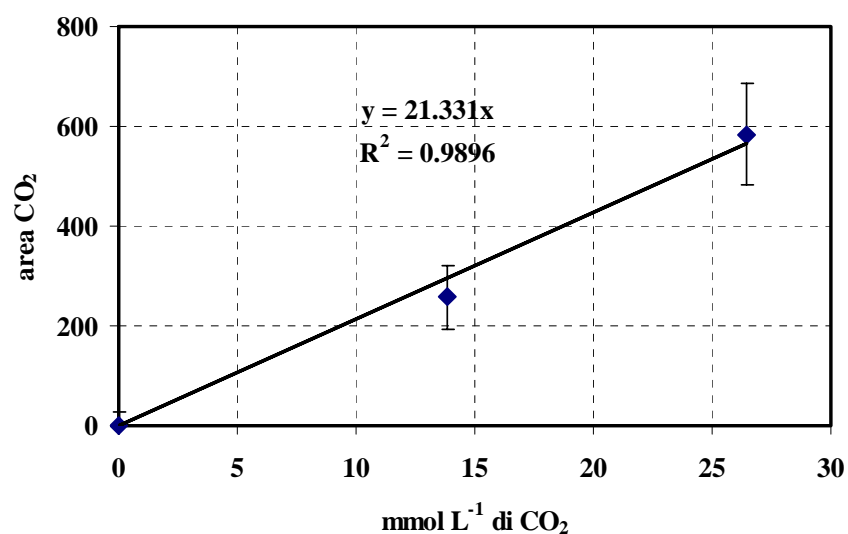
Come si può notare, la concentrazione di biossido di carbonio in fase acquosa diminuisce all'aumentare della temperatura ed aumenta linearmente all'aumentare della pressione. Questo andamento è del tutto concorde alle leggi chimiche che regolano la solubilizzazione di un gas in un liquido (legge di Henry).

Tenendo presente che i dati sperimentali da interpretare (aree di CO<sub>2</sub> prodotta) sono stati ottenuti previo pretrattamento mediante tecnica SPME operando sullo spazio di testa, gli stessi campioni cui si riferiscono i dati in Tabella 3.2 sono stati analizzati

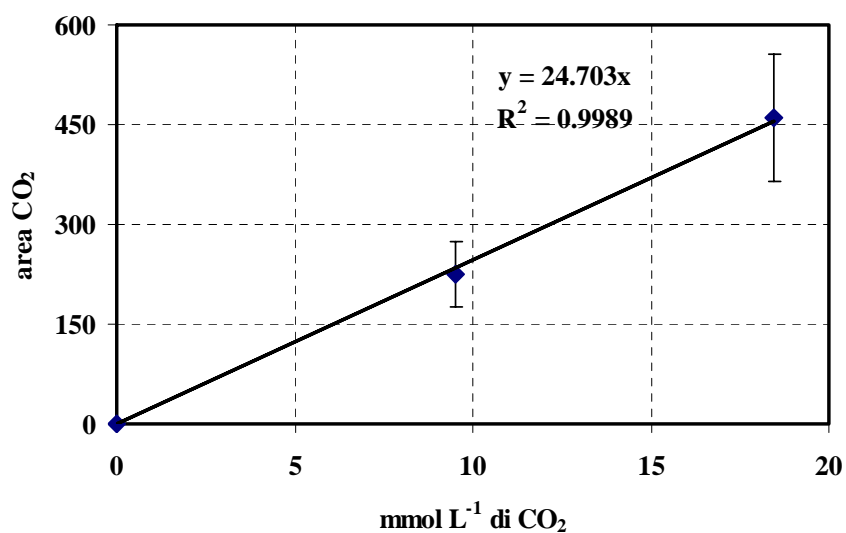
mediante tecnica SPME. In questo modo è stato possibile trovare la corrispondenza tra le aree rilevate con le analisi SPME con spazio di testa (nella fase gas in equilibrio con la soluzione) e le concentrazioni in fase liquida precedentemente determinate. Praticamente, le aree misurate pretrattando il campione mediante tecnica SPME alle tre diverse pressioni operative ed alle tre diverse temperature sono state associate alle rispettive concentrazioni in fase acquosa (Tabella 3.2), ottenendo le curve di calibrazione della CO<sub>2</sub> mediante tecnica SPME riportate nelle Figure 3.21, 3.22 e 3.23.



**Figura 3.21:** Retta di taratura della CO<sub>2</sub> alla temperatura di 15 °C mediante tecnica di campionamento SPME con spazio di testa (volume fase acquosa = 2 mL, preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C; tempo di esposizione = 15 minuti a 40° C).



**Figura 3.22:** Retta di taratura della CO<sub>2</sub> alla temperatura di 25 °C mediante tecnica di campionamento SPME con spazio di testa (volume fase acquosa = 2 mL, preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C; tempo di esposizione = 15 minuti a 40° C).



**Figura 3.23:** Retta di taratura della CO<sub>2</sub> alla temperatura di 40 °C mediante tecnica di campionamento SPME con spazio di testa (volume fase acquosa = 2 mL, preriscaldamento del campione per 10 minuti a 40° C; tempo di esposizione = 15 minuti a 40° C).

Come si può notare dall'elevato fattore di regressione delle rette, nel range di pressione considerato esiste una linearità diretta tra la pressione di alimentazione della CO<sub>2</sub> e la sua concentrazione in fase acquosa.



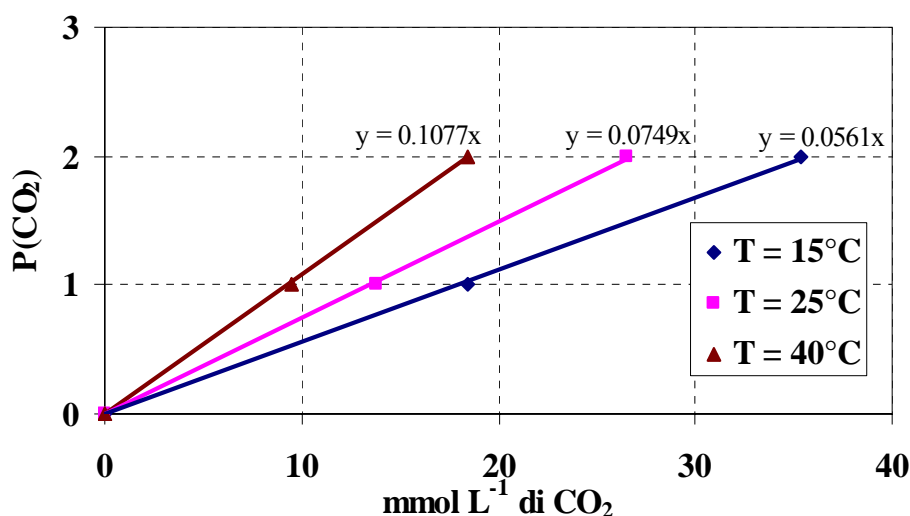
Utilizzando tali rette di taratura è stato possibile, per ogni singola prova catalitica, andare a determinare la concentrazione di CO<sub>2</sub> in fase liquida.

In realtà la CO<sub>2</sub> prodotta dall'evento reattivo, essendo gassosa alle temperature di reazione considerate, si trova in quantità non trascurabile anche nella fase gassosa (V = 30 mL) che si trova al di sopra della fase liquida (V = 60 mL). Tenendo presente la configurazione del reattore batch non è stato possibile prelevare direttamente campioni da tale fase gassosa. Per valutare la CO<sub>2</sub> presente nella fase gassosa, è stata utilizzata la legge in Henry:

$$P(\text{CO}_2) = K_H \times [\text{CO}_2] \quad (3.4)$$

dove P(CO<sub>2</sub>) e [CO<sub>2</sub>] sono rispettivamente la pressione parziale della CO<sub>2</sub> in fase gas e la sua concentrazione nella fase liquida, ed K<sub>H</sub> è la costante di Henry.

Partendo dai dati di solubilità della CO<sub>2</sub> in acqua riportati in Tabella 3.2, è possibile valutare graficamente il valore di K<sub>H</sub>.



**Figura 3.24:** Solubilità della CO<sub>2</sub> in acqua alle tre diverse temperature considerate.

Grazie a tali valori della costante di Henry, nota la concentrazione in fase acquosa è stata calcolata la pressione parziale della CO<sub>2</sub> in fase gassosa, da cui applicando l'equazione di stato dei gas perfetti sono state calcolate le moli contenute nella fase gassosa.

A questo punto è stato possibile determinare le moli di CO<sub>2</sub> complessivamente prodotte dall'evento reattivo come di seguito riportato:

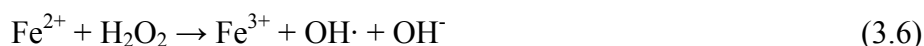
$$n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} = n(\text{CO}_2)_{\text{acq}} + n(\text{CO}_2)_{\text{gas}} \quad (3.5)$$

cioè come somma delle moli in soluzione acquosa e di quelle contenute nella fase gassosa.

### 3.4 Processo di ossidazione Fenton

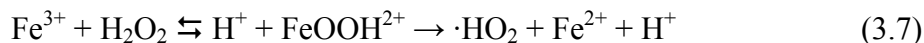
L'ossidazione parziale del metano è stata effettuata utilizzando come sistema ossidante quello di Fenton (Fenton, 1894), o sistemi simil-Fenton, nei quali sono stati testati catalizzatori diversi dal ferro nel tentativo di ottenere un sistema catalitico meno aggressivo rispetto al sistema Fenton.

In particolare, quello di Fenton è un meccanismo di ossidazione che utilizza acqua ossigenata come ossidante ed un catalizzatore a base di  $\text{Fe}^{2+}$  (Neyens e Baeyens, 2003). Il primo step di tale meccanismo è qui di seguito riportato:



In tale reazione il  $\text{Fe}^{2+}$  si ossida a  $\text{Fe}^{3+}$  cedendo un elettrone all'acqua ossigenata che si scinde in ione idrossido e radicale ossidrile ( $\text{OH}\cdot$ ), una specie estremamente instabile ma dotata di uno straordinario potenziale di ossidazione: essa è infatti in grado di attaccare in molte parti le molecole organiche con una costante cinetica dell'ordine di  $10^6$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Andreozzi e coll., 1999).

Alla reazione (3.6) segue la reazione di rigenerazione del ferro:



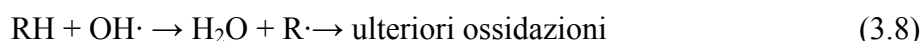
In tal modo il processo continua a generare radicali mentre il  $\text{Fe}^{3+}$  è rigenerato a  $\text{Fe}^{2+}$ . Quindi il ferro si comporta da catalizzatore a tutti gli effetti.

Quando il perossido d'idrogeno si esaurisce e tutte le specie radicaliche si sono consumate il processo si arresta.

Il processo Fenton è influenzato fortemente dal pH. In particolare, alcuni studi hanno mostrato che il valore di pH prossimo a 3, o comunque nel range compreso tra 3 e 5,

è il valore ottimale per la reazione Fenton (Ravina e coll., 2002). Questo perché il pH influenza fortemente la velocità di formazione dei radicali implicati nella degradazione dei substrati coinvolti.

I radicali ossidrilici prodotti mediante il meccanismo descritto dalle reazioni (3.6) e (3.7) possono ossidare specie organiche (RH) producendo un radicale organico (R·) che è altamente reattivo e può essere ulteriormente ossidato (Walling e Kato, 1971; Venkatadri e Peters, 1993; Lin e Lo, 1997):



Inoltre, in presenza di un substrato organico (RH), di un eccesso di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  e di un pH prossimo a 3, i radicali ossidrilici possono estrarre un atomo di idrogeno, iniziando un'ossidazione radicalica a catena (Walling, 1975; Lipczynska, 1995):



Se la concentrazione dei reagenti non è limitante i composti organici possono essere completamente ossidati a  $\text{CO}_2$ , acqua ed in caso di sostituenti inorganici, in sali inorganici.

L'attacco del radicale ossidrilico ad un gran numero di substrati organici segue una cinetica assai rapida (nella maggior parte dei casi il vero fattore limitante è la velocità di diffusione del radicale) e porta alla formazione di radicali organici  $\text{R}\cdot$  che in presenza di ossigeno possono generare perossiradicali:



Il processo Fenton è tra i più classici sistemi degradativi. È applicato, infatti, in numerosi sistemi di trattamento delle acque per la degradazione di inquinanti organici (Stöffler e Luft, 1999; Feng e coll., 2004; Kavitha e coll., 2004; Kavitha e coll., 2005; Molinari e coll., 2007; Li e coll., 2009).

Il processo Fenton è largamente utilizzato anche nelle sintesi di alcuni prodotti di interesse per l'industria chimica mediante l'ossidazione parziale di substrati organici (Espro e coll., 2004; Molinari e coll., 2006; Li e coll., 2009).

L'ampio utilizzo del processo Fenton in vari campi è sicuramente giustificato dai vantaggi derivanti dall'utilizzo del ferro che è molto abbondante e non è un elemento tossico e del perossido di idrogeno che è facile da maneggiare e sicuro da un punto di vista ambientale.

# CAPITOLO QUARTO

## Scelta del solvente di reazione

Dopo aver ottimizzato il metodo analitico, è stato condotto uno studio avente lo scopo di individuare il miglior solvente nel quale far avvenire la reazione oggetto del presente lavoro di tesi, ovvero la reazione di ossidazione parziale del metano in fase liquida in condizioni blande.

Il solvente di reazione deve possedere due requisiti: i) solubilizzare in modo adeguato il metano gassoso alimentato; ii) essere inerte nell'ambiente di reazione, cioè non deve esso stesso ossidarsi dando luogo a prodotti che possano creare interferenze con i prodotti di ossidazione del metano.

In particolare, la necessità di solubilizzare adeguatamente il metano nell'ambiente di reazione è conseguenza del fatto che la reazione oggetto dello studio è eterogenea, poiché il substrato da ossidare si trova nella fase gassosa mentre la reazione avviene in fase liquida.

Sono state quindi condotte una serie di prove di solubilità del metano in vari solventi. Sono state poi condotte delle prove di ossidazione dei migliori solventi organici, in modo da valutarne la resistenza chimica in ambiente ossidante. Incrociando i risultati di queste due tipologie di test, è stato scelto il solvente di reazione.

### 4.1 Prove di solubilità del metano in vari solventi

Come primo potenziale solvente è stata testata l'acqua, in quanto inerte all'ambiente ossidativo della reazione di ossidazione del metano. L'acqua però presenta lo svantaggio di essere polare e quindi di non essere un buon solvente per il metano (Ullmann's 2003).

E' stato deciso perciò di rendere la fase acquosa più affine al metano aggiungendo separatamente l'acido acetico e l'acetonitrile. Questi due composti organici, seppur

polari, presentano nella loro struttura un gruppo metilico che dovrebbe aumentare la solubilità del metano in fase acquosa.

Successivamente, sono stati testati una serie di solventi organici, che essendo più lipofili dell'acqua, dovrebbero essere dei migliori solventi per il metano. In particolare sono state prese in considerazione le seguenti sostanze organiche: etanolo, acetonitrile, acido acetico, dietilere, n-esano, cicloesano e dimetilsolfossido.

#### 4.1.1 Apparecchiatura e condizioni operative

Le prove di solubilità sono state condotte nel reattore batch incamiciato di vetro descritto nel paragrafo 3.2, utilizzando le seguenti condizioni operative:

- temperatura = 25 °C;
- pressione di alimentazione del metano = 1 bar.
- volume solvente = 250 mL.

Ad intervalli di tempo regolari (30 minuti) sono stati prelevati 0.2  $\mu\text{L}$  della soluzione (solvente con il metano solubilizzato) ed analizzati al GC. Ogni prova di solubilità è stata interrotta quando il valore della concentrazione del metano in soluzione rimaneva praticamente costante per almeno tre punti sperimentali successivi.

#### 4.1.2 Prova di solubilità del metano in acqua

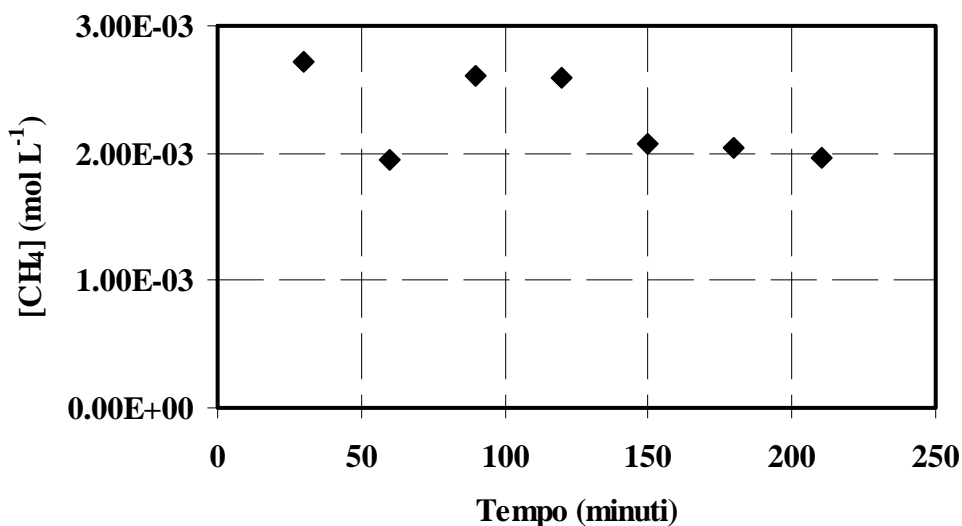
I risultati ottenuti nella prova di solubilità del metano in acqua sono stati riportati in Tabella 4.1. In particolare sono riportate per ogni campionamento le moli del metano solubilizzate e la concentrazione del metano.

**Tabella 4.1:** Risultati della prova di solubilità del metano in acqua ( $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
30	$5.43\cdot 10^{-10}$	$2.71\cdot 10^{-3}$
60	$3.89\cdot 10^{-10}$	$1.95\cdot 10^{-3}$
90	$5.21\cdot 10^{-10}$	$2.60\cdot 10^{-3}$
120	$5.18\cdot 10^{-10}$	$2.59\cdot 10^{-3}$
150	$4.15\cdot 10^{-10}$	$2.08\cdot 10^{-3}$
180	$4.07\cdot 10^{-10}$	$2.03\cdot 10^{-3}$
210	$3.93\cdot 10^{-10}$	$1.97\cdot 10^{-3}$

I risultati ottenuti mostrano che la solubilità del metano in acqua è risultata essere pari a  $(2.03 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$  M. Quindi l'acqua non è risultata essere un buon solvente per il metano, in accordo con i risultati riportati in letteratura (Ullmann's, 2003).

In Figura 4.1 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano nella fase liquida.



**Figura 4.1:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilità in acqua ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Al tempo di 150 minuti la concentrazione del metano ha raggiunto il valore finale di circa  $2.03 \cdot 10^{-3}$  M.

#### **4.1.3 Prova di solubilità del metano nella soluzione di acetonitrile (30% v/v) in acqua**

L'acetonitrile è un solvente polare e quindi miscibile con l'acqua. Nella sua struttura è presente un gruppo metilico che dovrebbe aumentare l'affinità del metano con la fase acquosa, e quindi la sua solubilità.

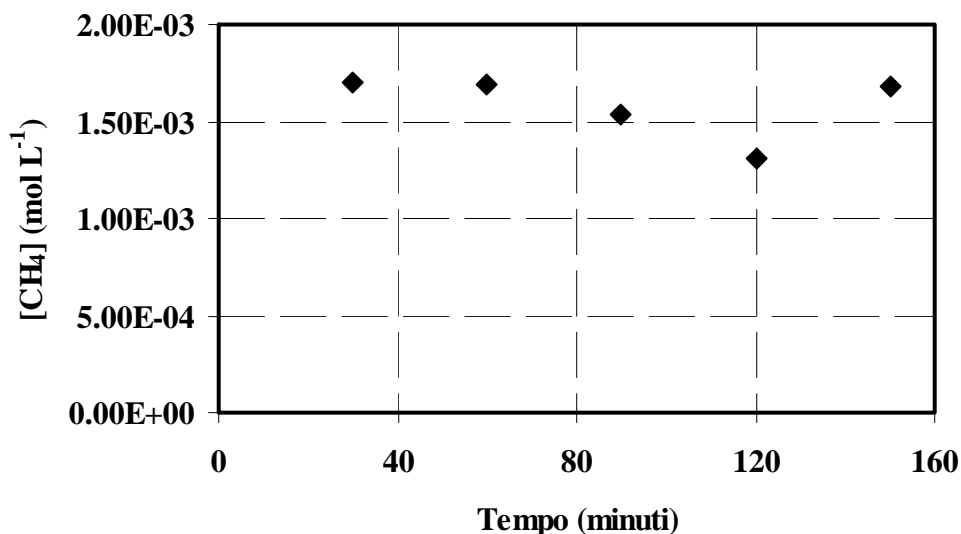
La prova di solubilità è stata realizzata alimentando metano ad una soluzione al 30% (v/v) di acetonitrile in acqua preparata miscelando 150 mL di acetonitrile e 350 mL di acqua.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.2. In particolare sono riportate per ogni campionamento le moli di metano e la sua concentrazione molare.

**Tabella 4.2:** Risultati della prova di solubilità del metano in una soluzione di acetonitrile al 30% (v/v) in acqua ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
30	$3.40\cdot 10^{-10}$	$1.70\cdot 10^{-3}$
60	$3.39\cdot 10^{-10}$	$1.69\cdot 10^{-3}$
90	$3.07\cdot 10^{-10}$	$1.54\cdot 10^{-3}$
120	$2.63\cdot 10^{-10}$	$1.31\cdot 10^{-3}$
150	$3.36\cdot 10^{-10}$	$1.68\cdot 10^{-3}$

In Figura 4.2 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in tale soluzione.



**Figura 4.2:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità nella soluzione al 30 % (v/v) di acetonitrile in acqua ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

La solubilità del metano nella soluzione al 30 % (v/v) di acetonitrile in acqua è risultata essere pari a circa  $(1.58 \pm 0.17) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , valore leggermente inferiore a quello ottenuto in acqua. Quindi, i risultati ottenuti evidenziano come l'aggiunta di acetonitrile in acqua non ha effetti positivi sulla solubilità del metano in fase acquosa.



#### 4.1.4 Prova di solubilità del metano in soluzione di acido acetico al 30% (v/v) in acqua

L'acido acetico è un composto organico polare e quindi miscibile con l'acqua. In pratica esso è costituito da un gruppo metilico, che presenta una elevata affinità col metano, legato al gruppo carbossilico che è responsabile della buona miscibilità in acqua.

La prova di solubilità è stata realizzata alimentando il metano ad una soluzione acquosa di acido acetico 30% (v/v) preparata miscelando 150 ml di acido acetico e 350 ml di acqua.

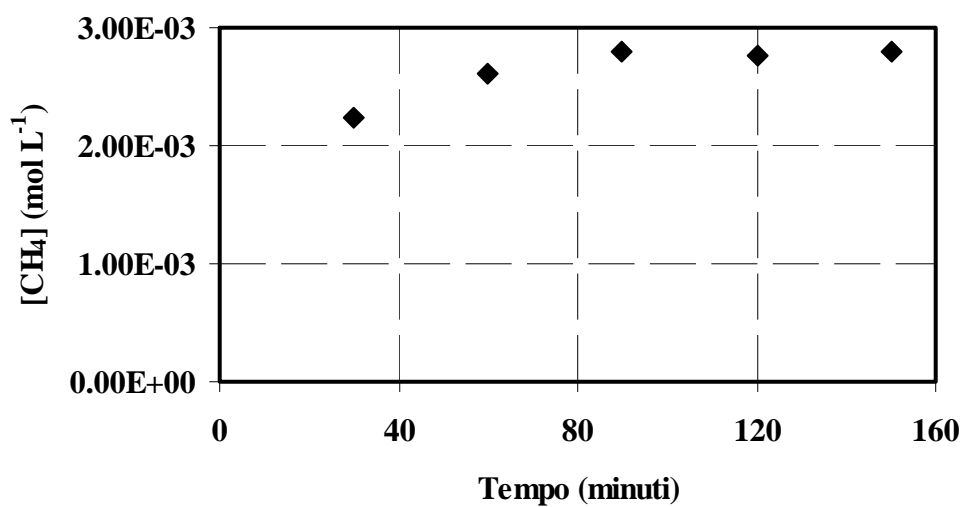
I risultati della prova, sono riportati in Tabella 4.3. In particolare sono state riportate per ogni campionamento le moli di metano e la sua concentrazione molare.

**Tabella 4.3:** Risultati della prova di solubilità del metano in una soluzione acquosa di acido acetico al 30 % (v/v) ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
30	$4.47\cdot 10^{-10}$	$2.24\cdot 10^{-3}$
60	$5.22\cdot 10^{-10}$	$2.61\cdot 10^{-3}$
90	$5.60\cdot 10^{-10}$	$2.80\cdot 10^{-3}$
120	$5.53\cdot 10^{-10}$	$2.77\cdot 10^{-3}$
150	$5.58\cdot 10^{-10}$	$2.79\cdot 10^{-3}$

In Figura 4.3 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano nella soluzione acquosa di acido acetico al 30 % (v/v).

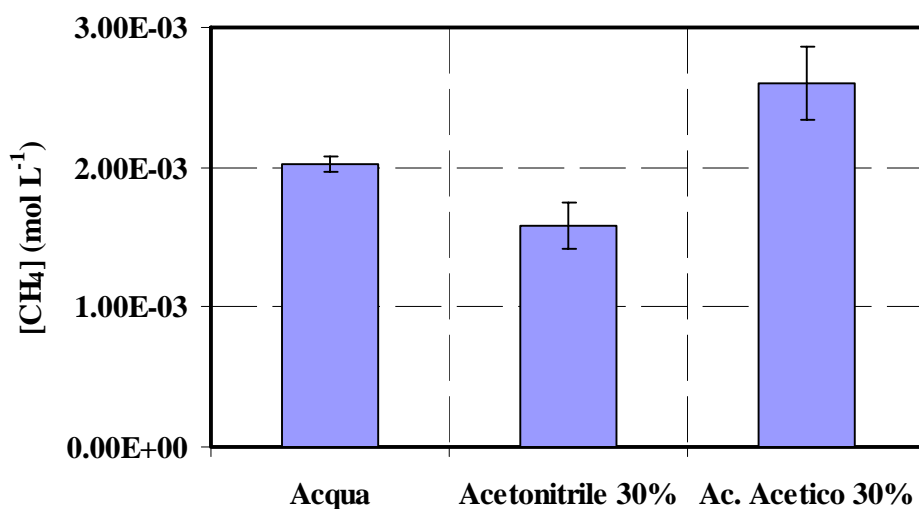
Come si può vedere dai dati sperimentali, al tempo di 90 minuti il sistema ha raggiunto l'equilibrio, con un valore di solubilità del metano pari a  $(2.80 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Quindi a differenza di quanto riscontrato utilizzando l'acetonitrile, l'aggiunta di acido acetico all'acqua ha leggermente migliorato la solubilizzazione del metano nella fase acquosa.



**Figura 4.3:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità del metano in una soluzione acquosa di acido acetico al 30 % (v/v) ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

#### 4.1.5 Confronto dei risultati delle prove di solubilità del metano in acqua e nelle soluzioni acquose di acetonitrile e di acido acetico al 30% (v/v)

In Figura 4.4 è riportata la solubilità del metano nell'acqua e nelle due soluzioni acquose al 30% (v/v) di acetonitrile e di acido acetico.



**Figura 4.4:** Concentrazione del metano in acqua e nelle soluzioni acquose al 30% (v/v) di acido acetico e acetonitrile ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Dal confronto in figura risulta evidente che il maggior valore di solubilità del metano è stato ottenuto per la soluzione di acido acetico, mentre per la soluzione acquosa di acetonitrile è stato riscontrato il valore più basso, risultato giustificabile sulla base dell'elevata polarità dell'acetonitrile stesso.

Alla luce di tali risultati si può affermare che l'acqua non rappresenta un buon solvente per il metano. Anche il tentativo di aumentare l'affinità della fase acquosa del metano aggiungendo composti organici con gruppo metilico non ha avuto esiti positivi, in quanto il valore di solubilità del metano non ha subito un incremento significativo.

Si è deciso quindi di procedere testando la solubilità del metano in alcuni solventi organici, sicuramente più idonei come solventi del metano in quanto più lipofili.

#### 4.1.6 Prova di solubilità del metano in dimetilsolfossido

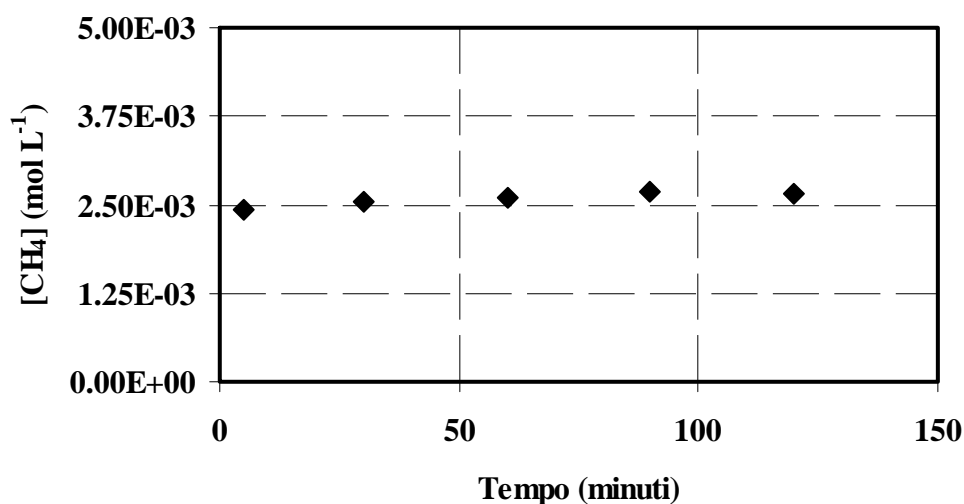
Il primo solvente organico testato è stato il dimetilsolfossido (DMSO), solvente aprotico ma polare, miscibile con una vasta gamma di solventi, fra cui alcoli, eteri, chetoni, composti clorurati ed aromatici. È inoltre miscibile in tutte le proporzioni con l'acqua.

I risultati ottenuti nella prova di solubilità del metano nel DMSO sono riportati in Tabella 4.4, nella quale sono state riportate, per ogni campionamento, le moli di metano e la sua concentrazione molare.

**Tabella 4.4:** Risultati della prova di solubilità del metano in dimetilsolfossido ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$
30	$4.85 \cdot 10^{-10}$	$2.43 \cdot 10^{-3}$
60	$5.11 \cdot 10^{-10}$	$2.55 \cdot 10^{-3}$
90	$5.17 \cdot 10^{-10}$	$2.59 \cdot 10^{-3}$
120	$5.34 \cdot 10^{-10}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
150	$5.30 \cdot 10^{-10}$	$2.65 \cdot 10^{-3}$

In Figura 4.5 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano nel DMSO.



**Figura 4.5:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità in dimetilsolfossido ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

La solubilità del DMSO è risultata essere bassa  $(2.58 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , di poco superiore a quella dell'acqua dato che il DMSO è meno polare dell'acqua ma è comunque un composto ad elevata polarità.

#### 4.1.7 Prova di solubilità del metano in etanolo

Il secondo solvente organico considerato è stato l'etanolo. L'etanolo è un alcol, quindi un composto dotato di una certa polarità, che però possiede il gruppo etilico che dovrebbe presentare una elevata affinità col metano, aumentandone quindi la solubilizzazione in fase liquida.

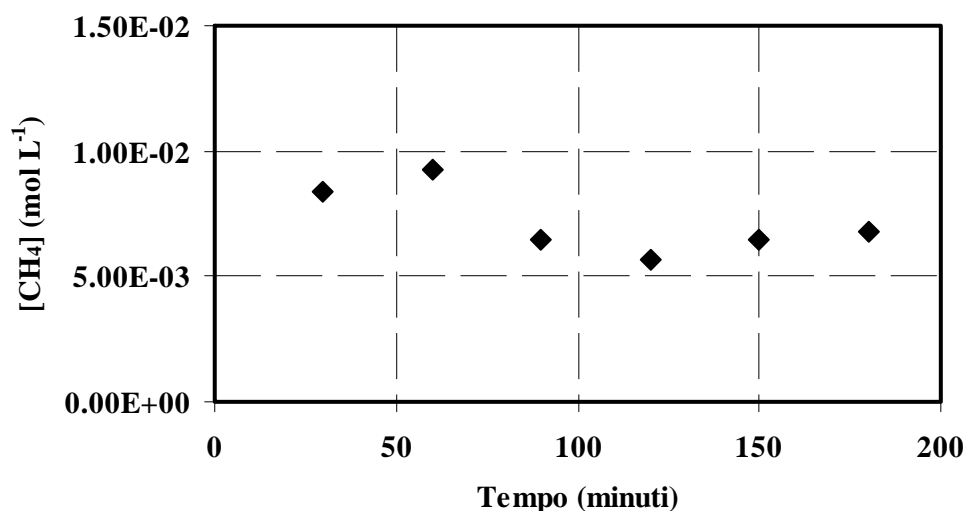
I risultati ottenuti nella prova di solubilità del metano in etanolo sono riportati in Tabella 4.5 in termini di moli e concentrazione del metano per ogni campionamento.

**Tabella 4.5:** Risultati della prova di solubilità del metano in etanolo ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
30	$1.67\cdot 10^{-9}$	$8.34\cdot 10^{-3}$
60	$1.85\cdot 10^{-9}$	$9.27\cdot 10^{-3}$
90	$1.30\cdot 10^{-9}$	$6.48\cdot 10^{-3}$
120	$1.14\cdot 10^{-9}$	$5.69\cdot 10^{-3}$
150	$1.30\cdot 10^{-9}$	$6.49\cdot 10^{-3}$
180	$1.35\cdot 10^{-9}$	$6.77\cdot 10^{-3}$

Come si può vedere, dopo 90 minuti il sistema ha raggiunto la condizione di equilibrio, con una concentrazione del metano in fase liquida pari a circa  $(6.36 \pm 0.47) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

In Figura 4.6 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in etanolo.



**Figura 4.6:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità in etanolo ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

La solubilità del metano in etanolo è risultata essere maggiore di quella individuata in acqua, con un valore di concentrazione misurato superiore di ben 3.13 volte ( $6.36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  vs  $2.03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

#### 4.1.8 Prova di solubilità del metano in acetonitrile

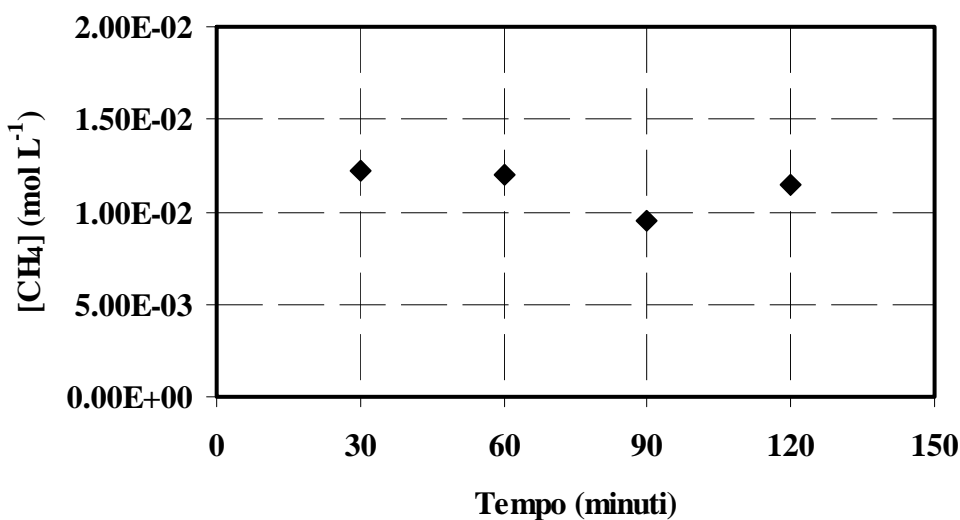
Il terzo solvente organico testato è stato l'acetonitrile. Questo composto trova impiego principalmente come solvente, sia in applicazioni di laboratorio (cromatografia) che per l'estrazione del butadiene e la purificazione del toluene dalla frazione di petrolio distillato che lo contiene, tramite formazione di azeotropi. Questo composto potrebbe essere un buon solvente per il metano poiché, nonostante la sua polarità, ha come base il gruppo etilico con il quale il metano stesso dovrebbe avere una buona affinità.

I risultati ottenuti nella prova sono riportati in Tabella 4.6. In particolare sono riportate per ogni campionamento le moli di metano e la sua concentrazione molare.

**Tabella 4.6:** Risultati della prova di solubilità del metano in acetonitrile ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4] \text{ mol L}^{-1}$
30	$2.45 \cdot 10^{-9}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$
60	$2.39 \cdot 10^{-9}$	$1.19 \cdot 10^{-2}$
90	$1.90 \cdot 10^{-9}$	$9.50 \cdot 10^{-3}$
120	$2.30 \cdot 10^{-9}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$

In Figura 4.7 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in acetonitrile.



**Figura 4.7:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità in acetonitrile ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Come si può chiaramente vedere, il sistema ha raggiunto le condizioni di saturazione dopo 30 minuti, con un valore di solubilità del metano pari a  $(1.13 \pm 0.12) \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Alla luce di questi dati sperimentali si può concludere che l'acetonitrile mostra una buona affinità col metano, poiché riesce a solubilizzarlo meglio dei solventi finora considerati. Infatti la concentrazione di metano in acetonitrile è di un ordine di grandezza maggiore di quella riscontrata nei solventi sinora considerati.

#### 4.1.9 Prova di solubilità del metano in acido acetico

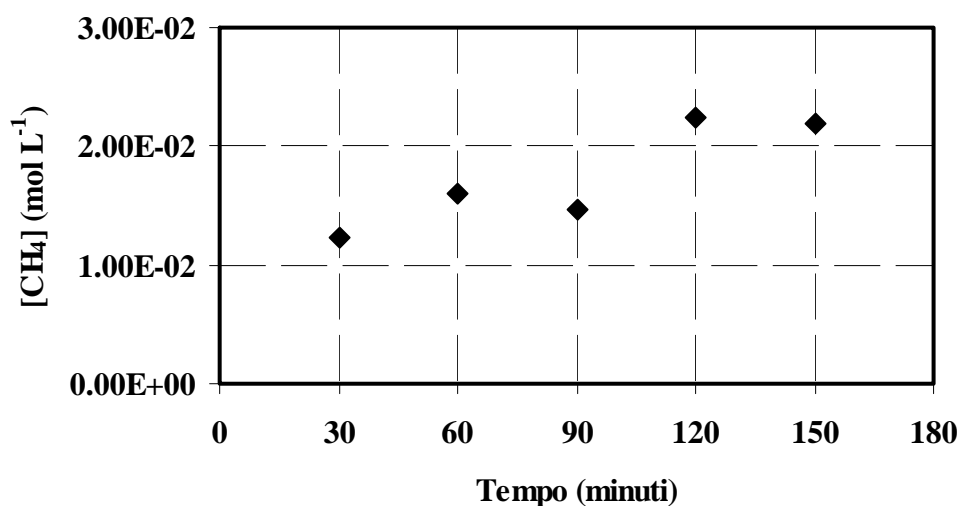
Altro composto organico testato come solvente per il metano è stato l'acido acetico. Questo perché i dati precedentemente riportati sulla soluzione di acido acetico al 30% v/v in acqua hanno mostrato che l'aggiunta dell'acido acetico all'acqua ha un effetto positivo sulla solubilizzazione del metano.

In Tabella 4.7 sono state riportate, per ogni campionamento le moli e la concentrazione molare di metano nel solvente considerato.

**Tabella 4.7:** Risultati della prova di solubilità del metano in acido acetico ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
30	$2.46\cdot 10^{-9}$	$1.23\cdot 10^{-2}$
60	$3.21\cdot 10^{-9}$	$1.60\cdot 10^{-2}$
90	$2.93\cdot 10^{-9}$	$1.47\cdot 10^{-2}$
120	$4.48\cdot 10^{-9}$	$2.24\cdot 10^{-2}$
150	$4.39\cdot 10^{-9}$	$2.20\cdot 10^{-2}$

In Figura 4.8 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in acido acetico.



**Figura 4.8:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità in acido acetico ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).



Complessivamente i dati sperimentali riportati evidenziano che la condizione di saturazione è stata raggiunta dopo 120 minuti, con un valore di concentrazione di metano in soluzione pari a  $2.24 \cdot 10^{-2}$  M. A questo punto la concentrazione è rimasta costante nel tempo evidenziando un valore di solubilità pari a  $(2.22 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$  M. Questa solubilità è risultata essere la più alta di quelle finora riscontrate, per cui possiamo affermare che l'acido acetico è il miglior solvente fra quelli finora utilizzati. Questo risultato è dovuto principalmente alla minore polarità dell'acido acetico rispetto agli altri solventi finora utilizzati (Tabella 3.1) per cui è il composto più affine alla molecola apolare metano che si vuole solubilizzare.

#### 4.1.10 Prova di solubilità del metano in dietilere

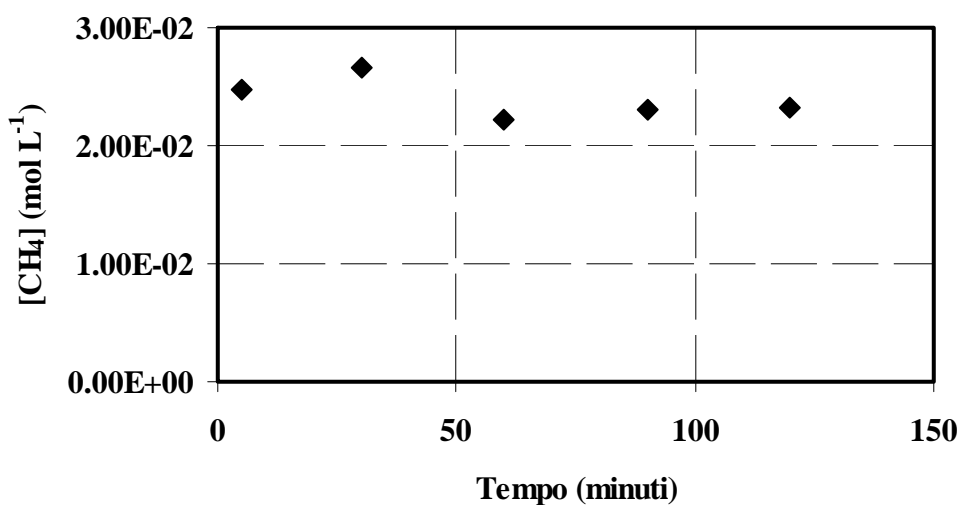
Il dietilere è un solvente organico che presenta una elevata volatilità ( $T_{eb} = 34$  °C), per cui in questa prova di solubilità è stato deciso di operare alla temperatura di 10 °C. Si è pensato che il dietilere possa essere un buon solvente per il metano, poiché esso presenta una polarità inferiore del miglior solvente finora considerato (Tabella 3.1), cioè l'acido acetico. In più, i due gruppi etilici legati all'atomo di ossigeno centrale dovrebbero presentare un'elevata affinità chimica col metano.

In Tabella 4.8 sono riportate, per ogni campionamento effettuato le moli di metano e la sua concentrazione molare nel campione prelevato.

**Tabella 4.8:** Risultati della prova di solubilità del metano in dietilere ( $T = 25$  °C;  $P_{met} = 1$  bar;  $V: 250$  mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
30	$4.95 \cdot 10^{-9}$	$2.47 \cdot 10^{-2}$
60	$5.32 \cdot 10^{-9}$	$2.66 \cdot 10^{-2}$
90	$4.44 \cdot 10^{-9}$	$2.22 \cdot 10^{-2}$
120	$4.60 \cdot 10^{-9}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$
150	$4.64 \cdot 10^{-9}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$

In Figura 4.9 è mostrato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in dietilere.



**Figura 4.9:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità in dietilere (T = 25°C; P<sub>met</sub> = 1 bar; V = 250 mL).

Come si vede dai risultati ottenuti, il processo di solubilizzazione del metano in dietilere raggiunge un valore stabile dopo 60 minuti, con una concentrazione pari a  $2.22 \cdot 10^{-2}$  M. Quindi, facendo la media tra i 3 punti per i quali la concentrazione è praticamente costante, si può concludere che la solubilità del metano in dietilere è pari a  $(2.28 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$  M. Quindi il dietilere è il miglior solvente per il metano tra quelli finora considerati.

#### 4.1.11 Prova di solubilità del metano in n-esano

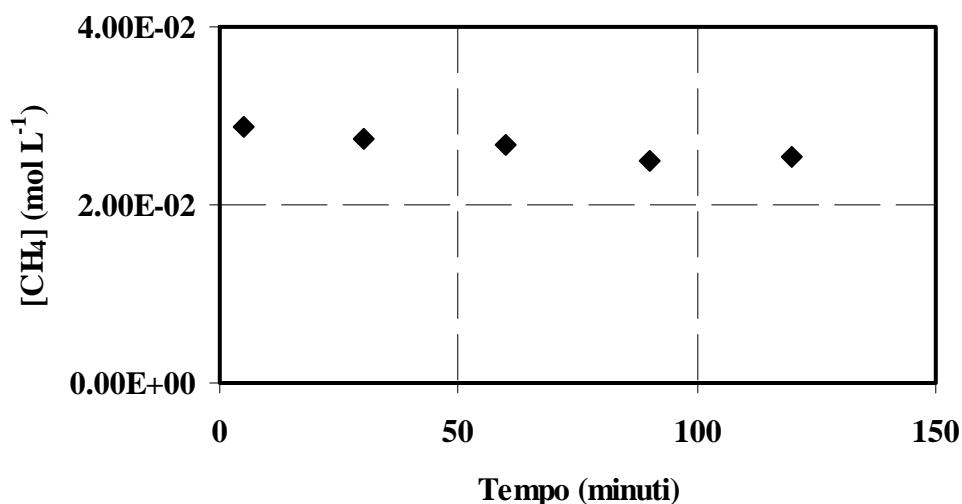
Un ulteriore solvente testato è stato il n-esano. Questo solvente organico fa parte della famiglia dei solventi apolari. Quindi è un solvente molto utile per solubilizzare composti organici apolari (o poco polari) e non idrosolubili, come ad esempio il metano.

I risultati ottenuti nella prova di solubilizzazione del metano in n-esano sono riportati in Tabella 4.9 in termini di moli di metano e sua concentrazione molare in soluzione per ogni campionamento effettuato.

**Tabella 4.9:** Risultati della prova di solubilità del metano in n-esano ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$
30	$5.75 \cdot 10^{-9}$	$2.87 \cdot 10^{-2}$
60	$5.51 \cdot 10^{-9}$	$2.75 \cdot 10^{-2}$
90	$5.36 \cdot 10^{-9}$	$2.68 \cdot 10^{-2}$
120	$4.99 \cdot 10^{-9}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$
150	$5.09 \cdot 10^{-9}$	$2.54 \cdot 10^{-2}$

In Figura 4.10 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in n-esano.



**Figura 4.10:** Andamento della concentrazione del metano nel tempo nella prova di solubilità in n-esano ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

I risultati ottenuti evidenziano come il n-esano sia un buon solvente per il metano. Infatti il metano si solubilizza facilmente e velocemente in tale solvente e già dopo 5 minuti ha raggiunto la saturazione. Successivamente la concentrazione diminuisce leggermente, probabilmente come conseguenza di un semplice effetto termico. Infatti all'inizio della prova il solvente (250 mL) è posto nel batch incamiciato termostato a  $25^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del solvente inizialmente inferiore, si omogeneizza alla  $T = 25^{\circ}\text{C}$  in un certo tempo. Come conseguenza di questo leggero incremento di temperatura fino a quella fissata, la solubilità del gas diminuisce, in modo concorde a

quanto indicato dalle legge che regola il processo di solubilizzazione (legge di Henry).

La solubilità del metano nel n-esano, pari a  $(2.57 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$  M è, come era nelle nostre aspettative, la più alta di quelle finora riscontrate.

#### 4.1.12 Prova di solubilità del metano in cicloesano

Il cicloesano è un alcano ciclico, ed è un solvente aprotico molto simile all'esano per quanto riguarda le proprietà che possono influenzare la solubilizzazione del metano. Quindi per questo solvente valgono le stesse considerazioni fatte in precedenza per il n-esano. Questo composto, come già detto per il n-esano, trova principalmente impiego in chimica industriale come solvente di composti organici apolari o poco polari.

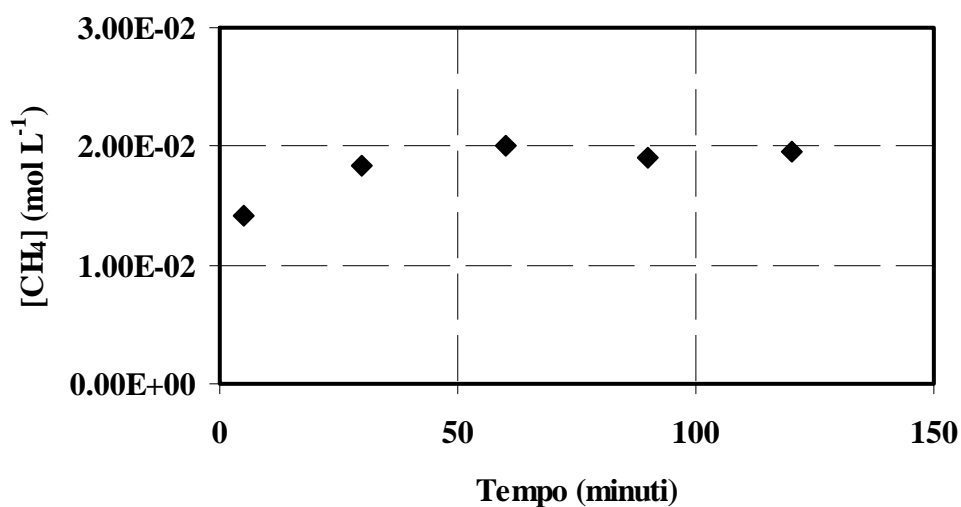
I risultati ottenuti nella prova di solubilità del metano nel cicloesano sono riportati in Tabella 4.10 nella quale sono state riportate, per ogni campionamento, le moli di metano e la sua concentrazione molare in soluzione.

**Tabella 4.10:** Risultati della prova di solubilità del metano in cicloesano ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1$  bar;  $V = 250$  mL).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
30	$2.83 \cdot 10^{-9}$	$1.41 \cdot 10^{-2}$
60	$3.67 \cdot 10^{-9}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$
90	$4.02 \cdot 10^{-9}$	$2.01 \cdot 10^{-2}$
120	$3.82 \cdot 10^{-9}$	$1.91 \cdot 10^{-2}$
150	$3.92 \cdot 10^{-9}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$

In Figura 4.11 è mostrato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in cicloesano.

La concentrazione mostra un andamento crescente fino a 60 minuti, trascorsi i quali si raggiunge la condizione di saturazione.



**Figura 4.11:** Andamento della concentrazione del metano nel tempo, nella prova di solubilità in cicloesano ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

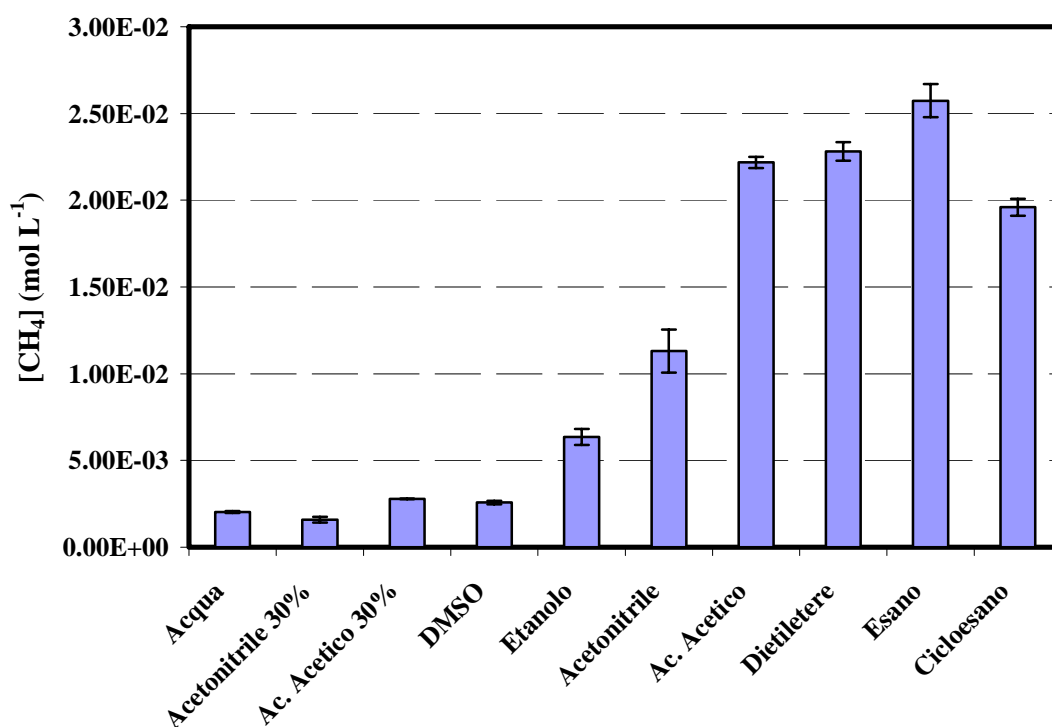
La solubilità del metano nel cicloesano è risultata essere di  $(1.96 \pm 0.05) \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , di poco inferiore al valore ottenuto per il n-esano. Quindi anche il cicloesano è un buon solvente per il metano.

#### 4.1.13 Confronto dei risultati delle prove di solubilità del metano nei solventi testati

In Tabella 4.11 e in Figura 4.12 è riportato il valore della solubilità del metano in tutti i solventi testati.

**Tabella 4.11:** Solubilità del metano nei solventi testati ( $T = 25^{\circ}\text{C}$  per tutti i solventi ad eccezione del dietilere ( $T = 10^{\circ}\text{C}$ );  $P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ )

Solventi testati	Solubilità ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Acqua	$(2.03 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
Acqua/acetonitrile 30 % (v/v)	$(1.58 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$
Acqua/acido acetico 30 % (v/v)	$(2.80 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$
Dimetilsolfossido	$(2.58 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
Etanolo	$(6.36 \pm 0.47) \cdot 10^{-3}$
Acetonitrile	$(1.13 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$
Acido acetico	$(2.22 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$
Dietilere	$(2.28 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
n-Esano	$(2.57 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
Cicloesano	$(1.96 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$



**Figura 4.12:** Solubilità del metano nei solventi testati ( $T = 25^{\circ}\text{C}$  per tutti i solventi ad eccezione del dietilere ( $T = 10^{\circ}\text{C}$ );  $P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ bar}$ ;  $V = 250 \text{ mL}$ ).

Confrontando l'andamento della solubilità del metano nei vari solventi, risulta evidente come la solubilità aumenti al diminuire della polarità del solvente organico utilizzato. Infatti, i valori più alti di solubilità sono stati ottenuti in n-esano, in

dietiletere, in cicloesano, e in acido acetico, che sono i solventi organici con minore polarità tra quelli considerati.

Il dietiletere, nonostante si sia dimostrato un buon solvente per il metano, non è stato preso in considerazione nel proseguimento del lavoro poiché altamente volatile e quindi di difficile gestione operativa.

Nonostante la sua propensione a solubilizzare il metano, l'acido acetico come solvente di reazione non è da prendersi in considerazione, per tutte le complicazioni che comporta l'uso di un acido puro su tutti i materiali utilizzati per la realizzazione del sistema nel quale fare avvenire la reazione di ossidazione parziale oggetto del presente lavoro di ricerca.

L'acetonitrile, pur presentando una propensione a solubilizzare il metano intermedia tra i solventi utilizzati, non è stato preso in considerazione poiché lavori presenti in letteratura (Süss-Fink e coll., 1998) che lo utilizzano come solvente per l'ossidazione parziale del metano evidenziano che operando nelle condizioni operative utilizzate in questi lavori si producono formaldeide, acido formico e biossido di carbonio come risultato dell'ossidazione dell'acetonitrile stesso. Tra l'altro tali composti sono anche i possibili prodotti dell'ossidazione parziale del metano, con le conseguenti difficoltà a distinguere tra il contributo dell'ossidazione del metano e quello del solvente in cui esso è solubilizzato.

La solubilità del metano in acqua è risultata essere molto bassa, ed il tentativo di aumentare la lipofilità del solvente mediante l'aggiunta di acido acetico o di acetonitrile non ha dato risultati soddisfacenti. Non sono state considerate concentrazioni superiori di acido acetico in acqua per evitare i problemi pratici legati alla gestione di soluzioni eccessivamente acide.

## **4.2 Prove di stabilità chimica del cicloesano e dell'esano nell'ambiente di reazione**

Individuati i solventi nei quali il metano ha presentato la maggiore solubilità, che sono n-esano e cicloesano, sono state effettuate delle prove con lo scopo di valutare la stabilità chimica di tali potenziali solventi nell'ambiente fortemente ossidante

necessario per ossidare il metano, individuando l'eventuale formazione di sottoprodotti che potrebbero interferire con i prodotti della reazione di interesse.

In particolare, sono state effettuate prove di ossidazione del n-esano e del cicloesano. Ogni singola prova di ossidazione è stata ripetuta tre volte, in modo da valutarne la riproducibilità. Le prove sono state condotte nello stesso reattore batch utilizzato nelle prove di solubilità. Ciascuna prova ha avuto una durata di 3 ore e sono state impiegate le seguenti condizioni operative:

- catalizzatore =  $3.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di  $\text{Fe}^{2+}$ ;
- ossidante =  $24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;
- pressione atmosferica;
- volume di solvente = 250 ml.

I valori delle concentrazioni di catalizzatore ed ossidante, nonché la temperatura sono stati fissati sulla base di una serie di test fatti in laboratorio (Molinari e coll., 2006) applicando il processo Fenton alla sintesi del fenolo, mediante ossidazione parziale del benzene.

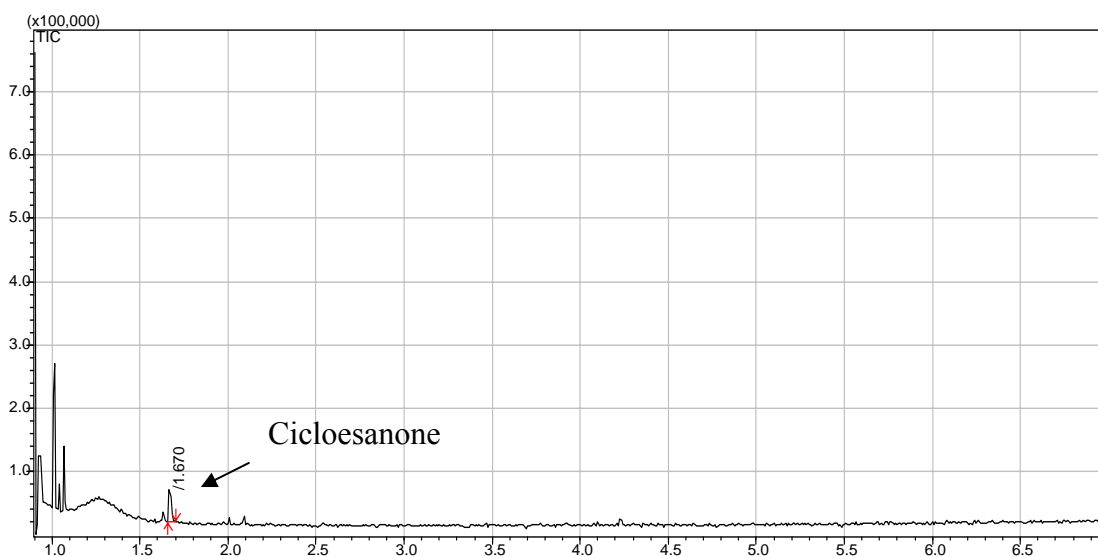
Le prove sono state effettuate seguendo la seguente procedura: 250 mL di solvente sono stati caricati nel batch incamiciato e lasciati per circa 10 minuti in modo da stabilizzare la temperatura al valore settato. A questo punto il catalizzatore è stato solubilizzato nel solvente. Si è poi proceduti alla alimentazione dell'acqua ossigenata. Come conseguenza dell'aggiunta dell'agente ossidante la soluzione, prima incolore, ha assunto una colorazione rossiccia/marrone, che evidenzia l'ossidazione del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Per ogni prova sono stati effettuati 3 campionamenti, uno ogni 60 minuti, e tali campioni sono stati analizzati al GC-MS, in modo da osservare la eventuale formazione di prodotti di ossidazione. Dopo ogni campionamento sono stati aggiunti  $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di acqua ossigenata, così da rimpiazzare l'ossidante consumato fino a quel punto.



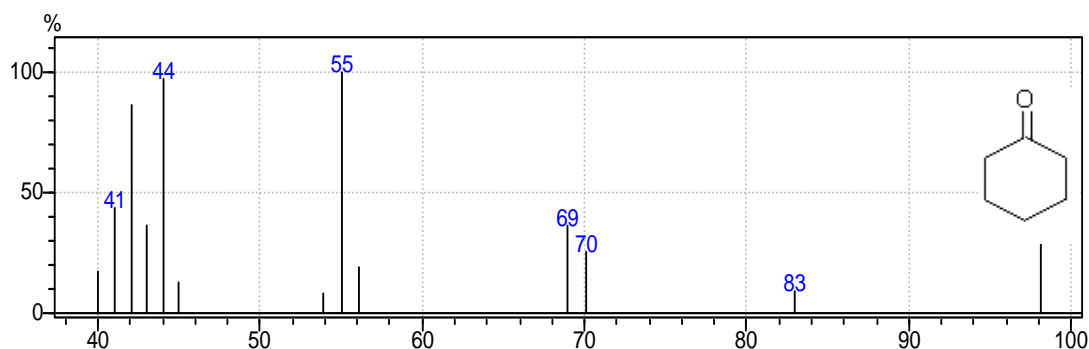
#### 4.2.1 Prova di stabilità chimica del cicloesano

In Figura 4.13 è riportato il cromatogramma relativo al campione prelevato dopo 180 minuti dall'inizio della prova di ossidazione del cicloesano.



**Figura 4.13:** Cromatogramma relativo alla prova di stabilità del cicloesano dopo 180 minuti ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $V_{\text{cicloesano}} = 250 \text{ mL}$ ).

Si nota la presenza di un picco con tempo di ritenzione pari a 1.67 minuti. Mediante la analisi dello spettro di massa (MS) relativo a tale picco è stato possibile individuare il composto chimico corrispondente. Si tratta del cicloesano. Infatti, confrontando lo spettro di massa di tale picco con quello del cicloesano riportato in Figura 4.14, è stato ottenuto un indice di similarità pari al 95%.

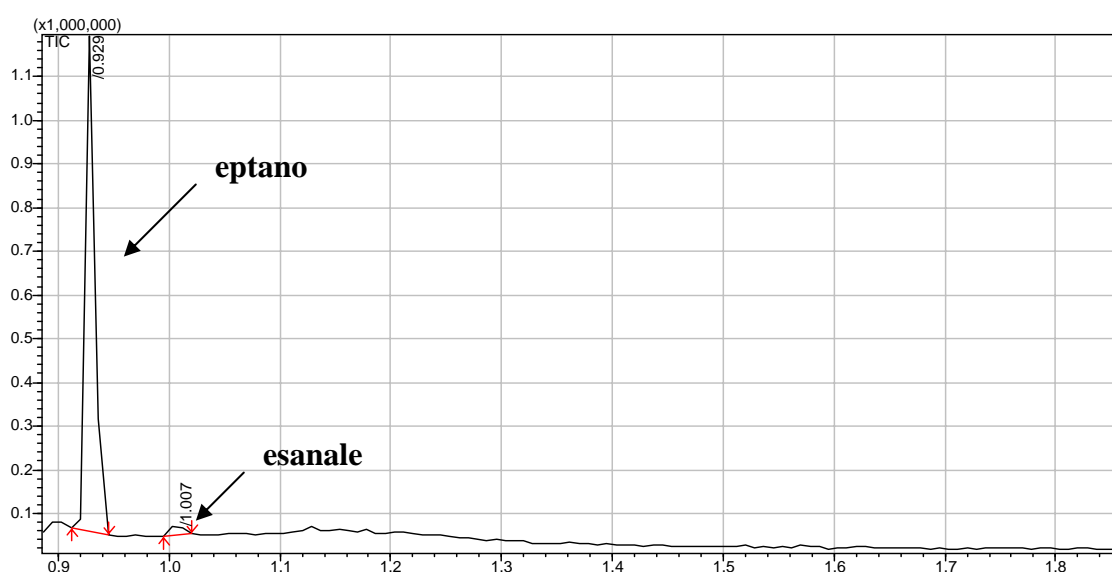


**Figura 4.14:** Spettro di massa del cicloesano.

Alla luce dei risultati della prova di stabilità del cicloesano, si può concludere che esso non è inerte all'ambiente ossidante della reazione Fenton, ma subisce parzialmente l'ossidazione parziale a cicloesanone.

#### 4.2.2 Prova di stabilità chimica del n-esano

In Figura 4.15 è riportato il cromatogramma relativo al campione prelevato a 180 minuti dall'inizio della prova di stabilità chimica del n-esano.



**Figura 4.15:** Cromatogramma relativo al campione prelevato a 180 minuti della reazione di ossidazione del n-esano ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $V_{\text{cicloesano}} = 250 \text{ mL}$ ).

Le analisi di tutti e tre i campioni prelevati dalla reazione di ossidazione del n-esano hanno evidenziato la presenza di eptano, di esanale, di piccole tracce di esanone e  $\text{CO}_2$ .

Mentre l'eptano è un'impurezza del n-esano di partenza, l'esanale, l'esanone e il biossido di carbonio sono derivati dall'ossidazione del n-esano. Quindi, anche il n-esano non è risultato inerte alla forte azione ossidante tipica dei reattivi di Fenton.

Complessivamente, i risultati ottenuti in queste prove di stabilità chimica hanno messo in evidenza che sia il n-esano, sia il cicloesano non risultano inerti all'ambiente di reazione, ma danno origine a prodotti di ossidazione, che potrebbero interferire con la reazione di ossidazione parziale del metano oggetto del presente

lavoro sperimentale. Inoltre, il n-esano ha presentato come impurezza l'eptano, il quale costituisce esso stesso un substrato per la reazione di ossidazione.

Alla luce di questi risultati è stato deciso di utilizzare come solvente l'acqua, poiché presenta il vantaggio di essere inerte all'ambiente fortemente ossidativo nel quale deve essere condotta la reazione oggetto del presente studio. Inoltre essa presenta, rispetto agli altri solventi considerati, i vantaggi di non essere infiammabile, con tutti i vantaggi che ciò implica dal punto di vista pratico, e di non essere nocivo per inalazione, ingestione e contatto con la pelle, per cui può essere manipolato senza particolari precauzioni.

### 4.3 Prova di solubilità del metano in acqua nel reattore batch pressurizzato a 4 bar

Avendo individuato l'acqua come solvente nel quale far avvenire la reazione oggetto del presente lavoro, il problema della bassa solubilità del metano nella fase acquosa è stato affrontato operando nel reattore di acciaio chiuso schematizzato in Figura 3.2, nel quale il metano è stato pressurizzato a 4 bar.

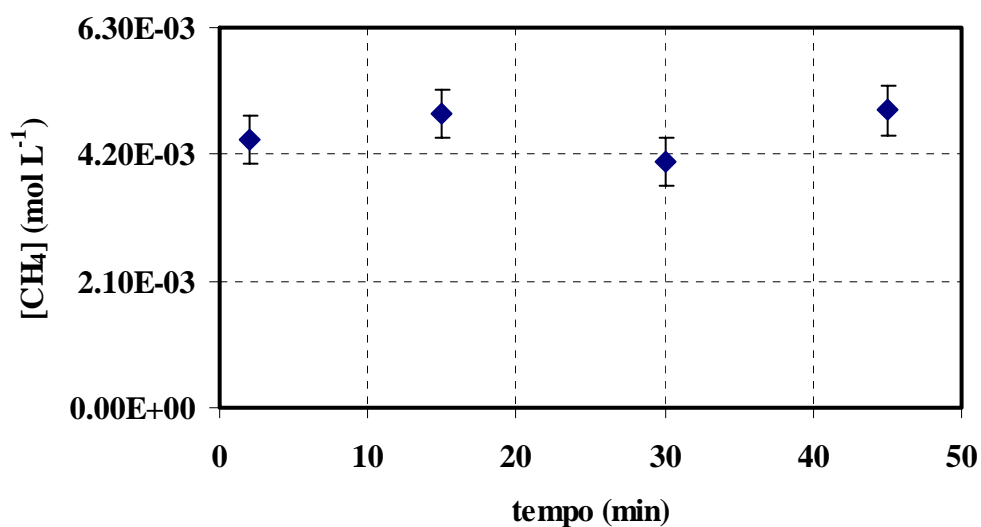
Le altre condizioni operative impiegate in questo test di solubilità sono state:

- temperatura = 25 °C;
- volume fase acquosa = 60 mL;
- volume fase gassosa sovrastante quella acquosa = 30 mL.

I risultati ottenuti sono stati riportati in Figura 4.16 come andamento della concentrazione del metano in soluzione nel tempo, ed in Tabella 4.12 in termini di moli e concentrazione del metano in fase acquosa.

**Tabella 4.12:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione del metano nel sistema batch operando alla pressione di 4 bar (T = 25°C; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	4.44·10 <sup>-9</sup>	4.44·10 <sup>-3</sup>
15	4.88·10 <sup>-9</sup>	4.88·10 <sup>-3</sup>
30	4.08·10 <sup>-9</sup>	4.08·10 <sup>-3</sup>
45	4.93·10 <sup>-9</sup>	4.93·10 <sup>-3</sup>



**Figura 4.16:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilità nel reattore batch alla pressione di 4 bar ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Come si può vedere, la solubilizzazione del metano nella fase acquosa è praticamente istantanea. Infatti, considerando l'errore sperimentale evidenziato in Figura 4.16 dalle barre di errore, già al tempo di 2 minuti la concentrazione di metano ha raggiunto il valore massimo.

In particolare i dati ottenuti mostrano che la concentrazione del metano nella soluzione acquosa nel reattore batch, operando con le condizioni operative precedentemente riportate, è pari a  $(4.58 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , valore pari a più del doppio di quello ottenuto operando a pressione atmosferica.

# CAPITOLO QUINTO

## Prove di ossidazione parziale del metano in batch

Dopo aver ottimizzato il metodo analitico e aver individuato il solvente in cui condurre la reazione di ossidazione parziale del metano, sono state effettuate una serie di prove catalitiche in reattore batch, al fine di valutare l'influenza dei seguenti parametri operativi sulle performance catalitiche del sistema: quantità di catalizzatore, quantità di ossidante, temperatura, pH. Alla luce dei risultati ottenuti sono state individuate, tra quelle testate le migliori condizioni operative in termini di performance catalitiche del sistema considerato. La reazione è stata condotta nel reattore batch descritto precedentemente (paragrafo 3.2) utilizzando acqua ossigenata come agente ossidante, ferro(II) e altri ioni metallici come catalizzatori. Infatti il sistema tradizionale di Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), utilizzato come detto in precedenza il più delle volte per ottenere la degradazione completa di inquinanti organici contenuti in matrici di varia natura, potrebbe portare all'ottenimento di un ambiente di reazione troppo aggressivo, con conseguente completa ossidazione del substrato organico a  $\text{CO}_2$ .

Proprio per questo motivo è stata presa in considerazione anche la possibilità di sostituire il catalizzatore  $\text{Fe}(\text{II})$  con altri catalizzatori metallici che potessero contribuire all'ottenimento di un ambiente di reazione meno aggressivo, aumentando così la selettività del processo verso i prodotti di ossidazione parziale.

Ogni prova catalitica è stata realizzata con la seguente metodologia operativa: il reattore è stato posto nel bagno termostato alla temperatura di esercizio fissata. Nel reattore sono stati posti 60 ml di acqua ultrapura, nei quali è stato disciolto  $\text{Fe}^{2+}$  in opportuna quantità ed è stato aggiunto acido acetico per acidificare l'ambiente di reazione. Successivamente è stata aggiunta l'opportuna quantità di agente ossidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Il reattore è stato chiuso ed è stato introdotto il metano ad una pressione di 4 bar. Per circa 30 secondi il sistema è stato spurgato per rimuovere l'aria residua nel reattore ed essere quindi certi che la fase gassosa fosse inizialmente costituita solo da metano.

Il campionamento è stato effettuato con la seguente tempistica: il primo campione è stato prelevato dopo 30 minuti dall'inizio della prova; i successivi campionamenti sono stati condotti ad intervalli di 60 minuti l'uno dall'altro. Tutte le prove catalitiche hanno avuto una durata di 390 minuti. Ogni campione prelevato è stato pretrattato mediante tecnica SPME e successivamente analizzato al GC.

Le prove catalitiche sono state ripetute più volte mostrando una buona ripetibilità ( $\pm 10\%$ ).

## **5.1 Prove catalitiche realizzate a diversa quantità di catalizzatore**

Il primo parametro operativo del quale è stata valutata l'influenza sul processo Fenton per l'ossidazione parziale del metano è stato la quantità di catalizzatore. In particolare è stata effettuata una serie di test sperimentali utilizzando 4 diverse quantità di catalizzatore a parità delle altre condizioni operative:

- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 2.98);
- temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;
- pressione di alimentazione del metano = 4 bar;
- volume fase acquosa = 60 mL.

L'influenza della quantità del catalizzatore, cioè della concentrazione del ferro sul processo catalitico, è molto importante nel processo Fenton. In generale, in assenza di ferro non può esserci formazione del radicale ossidrilico. Quello che ci si aspetta è che quando la concentrazione di ferro aumenta, si avrà un aumento del potere catalitico del sistema, fino all'ottenimento dell'ossidazione del metano. Questo aumento avrà effetti positivi fino ad un valore ottimale, oltre il quale un ulteriore aumento provocherà una diminuzione della selettività del processo di ossidazione parziale rispetto a quella totale.

Le concentrazioni di catalizzatore considerate sono state pari a 7.0, 3.33, 2.70 e 2.16  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 5.1.1 Prova catalitica realizzata utilizzando $7.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ di $\text{Fe}^{2+}$

La prima concentrazione di catalizzatore testata è stata pari a  $7.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le analisi al GC dei campioni di questa e delle successive prove catalitiche non hanno rivelato la presenza né di formaldeide, né di acido formico (i due principali sottoprodotti riportati in letteratura); si è notata solo la presenza di due picchi con tempo di ritenzione (RT) rispettivamente pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti (caratterizzati più avanti).

Alla luce di quanto appena detto i risultati ottenuti nelle prove di ossidazione parziale del metano sono riportati in termini di:

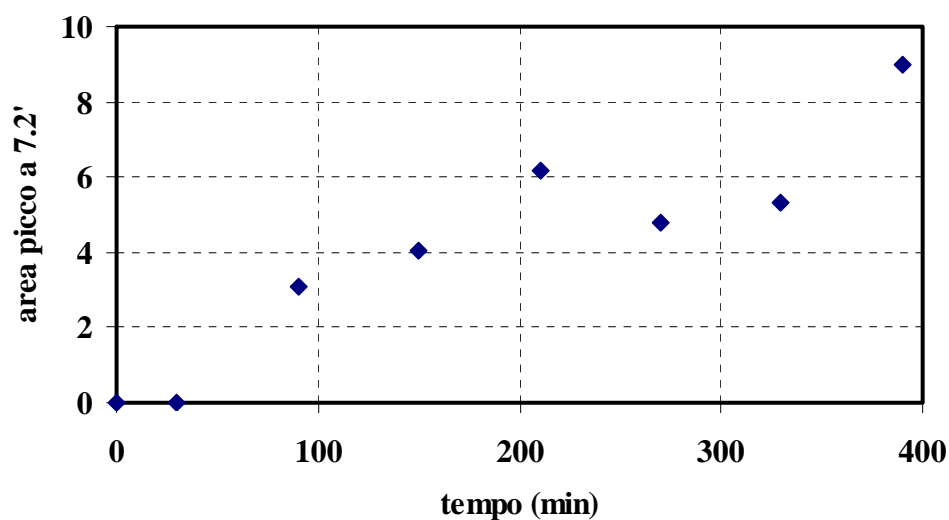
- a) area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti;
- b) area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti.

In particolare, in Tabella 5.1 sono riportati i valori delle aree di tali due picchi ottenuti nella presente prova catalitica.

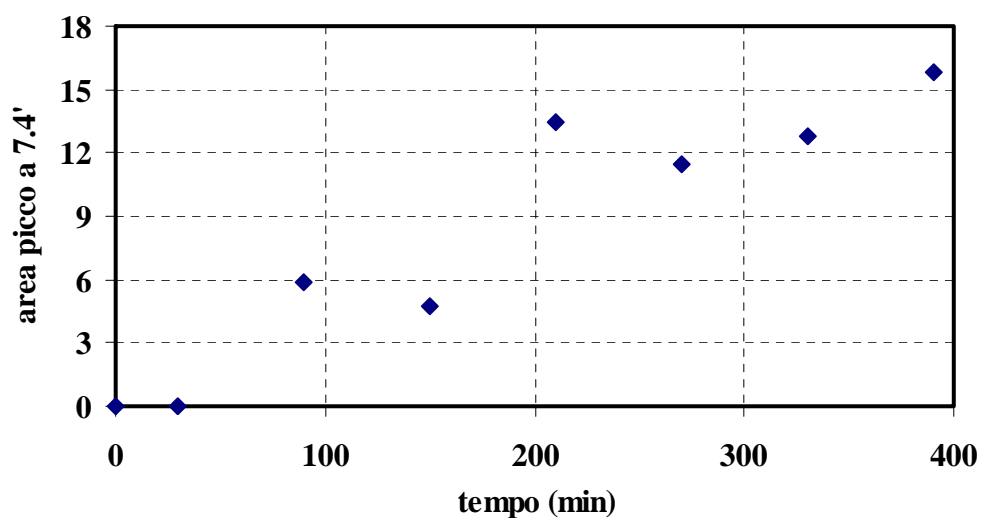
**Tabella 5.1:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 7.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	0.00	0.00
90	3.06	5.89
150	4.02	4.78
210	6.15	13.49
270	4.81	11.46
330	5.32	12.76
390	8.97	15.79

In Figura 5.1 e 5.2 sono riportati gli andamenti nel tempo dell'area dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, rispettivamente.



**Figura 5.1:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 7.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



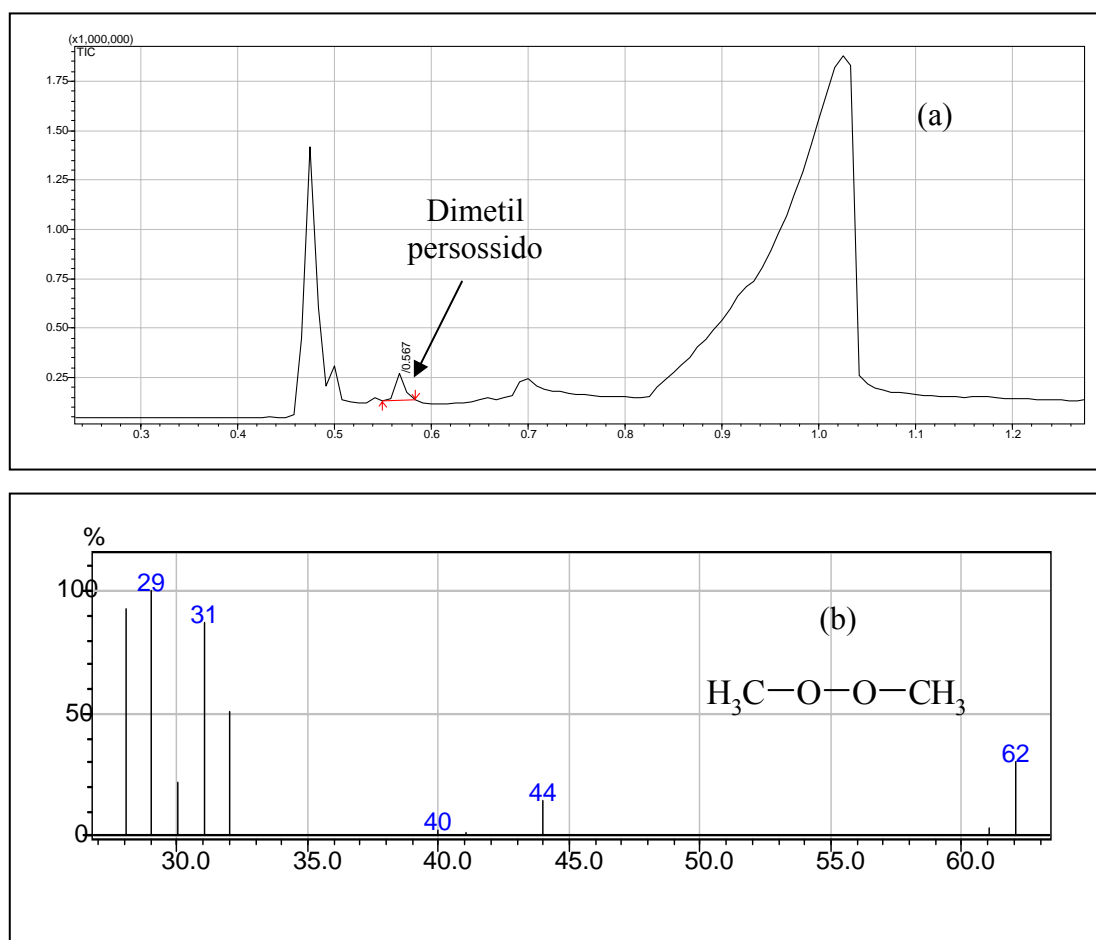
**Figura 5.2:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 7.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Dall'analisi dei dati sperimentali si vede chiaramente come al tempo di 30 minuti non è stata osservata nessuna ossidazione. I picchi con tempi di ritenzione



rispettivamente pari a 7.2 minuti e a 7.4 minuti hanno presentato entrambi andamento crescente nel tempo.

Per individuare il/i composto/i chimico/i corrispondente/i a tali picchi sono state realizzate analisi al GC-MS. I risultati hanno evidenziato la presenza di dimetil perossido ( $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3$ ) quale unico prodotto della reazione di ossidazione parziale del metano (Figura 5.3).



**Figura 5.3:** (a) Cromatogramma relativo alla analisi GC-MS di uno dei campioni prelevati durante le prove di ossidazione del metano e (b) spettro di massa del dimetil perossido.

Per tale prodotto non è stato possibile calibrare il metodo analitico e quindi passare dall'area del picco alla quantità dell'analita corrispondente, in quanto si tratta di un composto commercialmente non disponibile, per cui è impossibile avere delle soluzioni standard. Non è stato possibile inoltre attribuire con esattezza a quale dei due picchi osservati nelle analisi GC, corrisponda il dimetil perossido.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione che porta alla formazione del dimetil perossido si può ipotizzare che il radicale ossidrilico ( $\text{OH}\cdot$ ), che si forma dalla reazione tra il  $\text{Fe}^{2+}$  e l' $\text{H}_2\text{O}_2$  (3.6), attaccando il metano dà origine al radicale metile  $\text{CH}_3\cdot$  secondo la seguente reazione:



Si può facilmente notare come questa reazione non sia altro che la reazione (3.9) riportata in precedenza, specificata nel nostro caso.

Il radicale  $\text{CH}_3\cdot$  reagisce con l'ossigeno presente nell'ambiente di reazione (Neyens e Baeyens, 2003) portando alla formazione del radicale metil perossido (5.2):



Tale radicale potrebbe reagire con un'altra molecola di radicale metile dando origine al dimetil perossido (5.3):



Da questo meccanismo di reazione si vede come ogni molecola di dimetil perossido derivi da due molecole di metano.

Il fatto che il dimetil perossido è nel nostro caso l'unico prodotto ottenuto dall'ossidazione parziale del metano potrebbe essere di interesse considerando i risultati ottenuti in letteratura studiando l'ossidazione parziale del metano in fase liquida. Infatti l'analisi dei lavori sperimentali condotti da vari gruppi di ricerca a livello mondiale al riguardo, riportata nel primo capitolo, ha evidenziato come nessuno di essi abbia ottenuto risultati soddisfacenti in termini di ossidazione parziale diretta del metano a metanolo, che tra i prodotti di ossidazione del metano è certamente quello più desiderabile. In particolare, i prodotti ottenuti in letteratura dalla ossidazione parziale del metano sono: il metil bisolfato (Periana e coll., 2004; Chen e coll., 2006), il metil trifluoroacetato (Yamanaka e coll., 1998; Chepaikin e coll., 2002) ed il metil idroperossido (Süss-Fink e coll., 1998). Il metanolo lo si

ottiene solo dopo l'idrolisi di tali composti, aggiungendo quindi un ulteriore step produttivo che comporta naturalmente dei costi aggiuntivi, perdendo così i vantaggi teorici della ossidazione diretta del metano a metanolo, tra cui la diminuzione dei costi e dell'ingombro delle apparecchiature necessarie al processo. Inoltre, le condizioni operative considerate in tali lavori sono molto più drastiche di quelle utilizzate nel presente lavoro in termini di pressioni operative, temperature di esercizio e di solventi utilizzati, molto più aggressivi rispetto all'acqua con tutte le conseguenze che ciò comporta sui materiali.

Nel nostro caso invece si è riusciti a rompere il legame C-H del metano, caratterizzato da una elevata energia di legame ( $104 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), in condizioni realmente blande ( $T = 25^\circ\text{C}$  e  $P = 4 \text{ bar}$ ) usando l'acqua come solvente di reazione, con tutti i vantaggi in termini di materiali che tale scelta comporta.

Inoltre, il dimetil perossido può essere convertito a metanolo mediante decomposizione termica (Hanst e Calvert, 1959; Batt e Mc Culloch, 1975), fotocatalisi (Toth e Johnston, 1969; Christe e Pilipovich, 1971) o idrogenazione (Schalley e coll., 1997). Questo ulteriore step, rispetto a quelli proposti in letteratura, avrebbe anche il vantaggio che da una mole di dimetil perossido si otterrebbero due moli di metanolo, con i vantaggi in termini di produttività che questo comporterebbe. Lo studio della conversione del dimetil perossido a metanolo va al di là degli obiettivi del presente lavoro di ricerca.

### **5.1.2 Prova catalitica effettuata utilizzando $3.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ di $\text{Fe}^{2+}$**

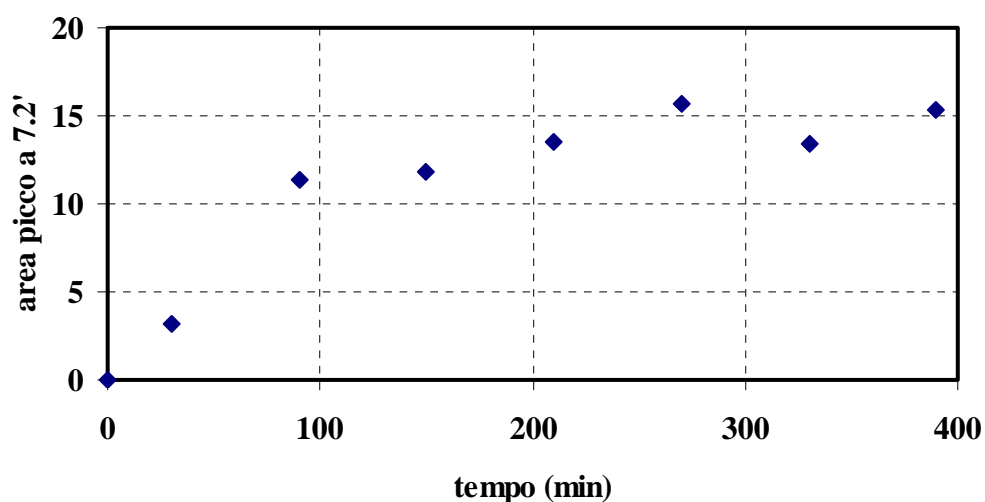
A questo punto, avendo come obiettivo quello di valutare l'influenza della quantità di catalizzatore sulle performance del sistema catalitico, si è deciso di dimezzare la quantità di catalizzatore rispetto alla prova precedente operando quindi con una concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  pari a  $3.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

In Tabella 5.2 per ogni campionamento effettuato, sono riportati i valori delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti.

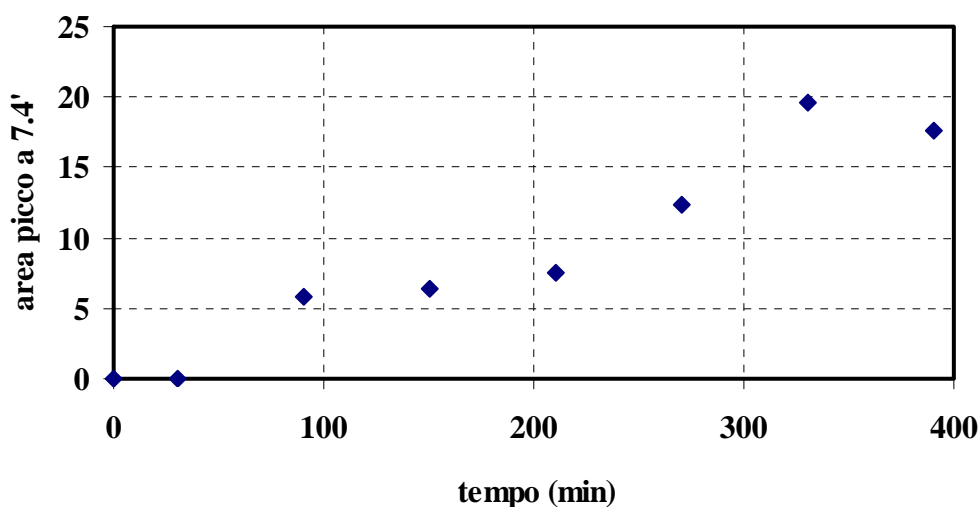
**Tabella 5.2:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, nella prova effettuata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 3.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	3.20	0.00
90	11.32	5.83
150	11.87	6.46
210	13.54	7.55
270	15.69	12.36
330	13.37	19.67
390	15.33	17.66

Nelle Figure 5.4 e 5.5 sono mostrati rispettivamente gli andamenti nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 e a 7.4 minuti.



**Figura 5.4:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 3.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



**Figura 5.5:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 3.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

L'utilizzo di questa concentrazione di catalizzatore ha permesso al sistema di essere attivo, per quanto riguarda il picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti, già dopo 30 minuti dall'inizio della prova, mentre il picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti è comparso dopo 90 minuti e la sua quantità è rimasta più bassa rispetto a quella ottenuta nella prova con quantità doppia di catalizzatore, fino al tempo di 210 minuti, per poi aumentare. Complessivamente in questa prova catalitica l'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti risulta maggiore rispetto a quella ottenuta nella prova precedente in cui è stata utilizzata una quantità doppia di catalizzatore (15.33 vs 8.97); lo stesso si può dire per quanto concerne il picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti (17.66 vs 8.09).

### 5.1.3 Prova catalitica condotta utilizzando $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ di $\text{Fe}^{2+}$

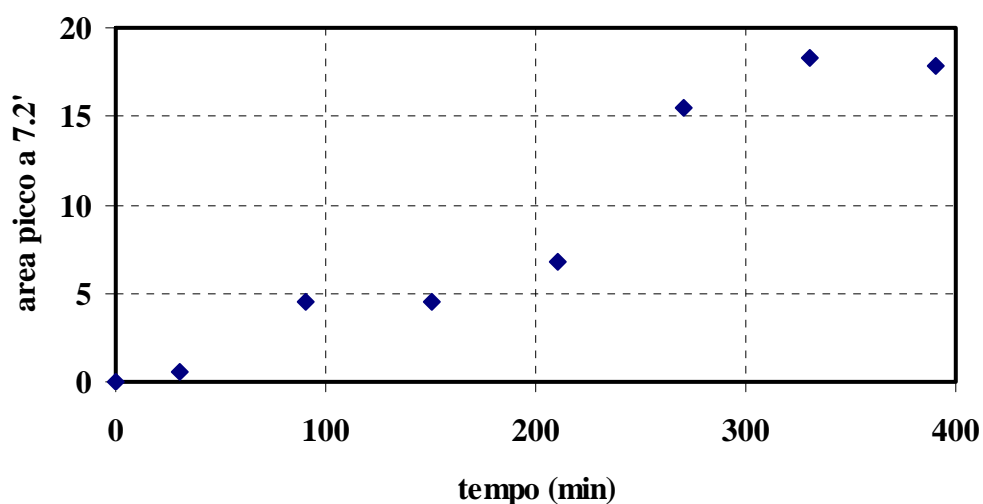
Altra concentrazione di catalizzatore considerata è stata pari a  $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Questa quantità di catalizzatore è stata fissata sulla base di una serie di test fatti in laboratorio (Molinari e coll., 2006) che hanno evidenziato come la quantità ottimale di catalizzatore nel processo Fenton applicato alla sintesi del fenolo, mediante ossidazione parziale del benzene, è pari appunto a  $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . I risultati ottenuti

sono riportati nella Tabella 5.3, in termini di area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti per ogni campionamento effettuato.

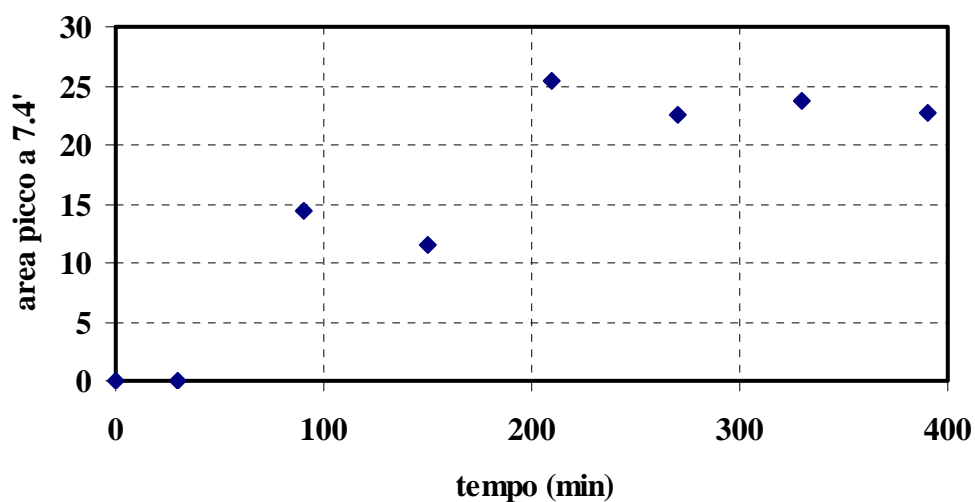
**Tabella 5.3:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, nella prova condotta con  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	0.57	0.00
90	4.50	14.42
150	4.47	11.46
210	6.80	25.38
270	15.50	22.46
330	18.27	23.68
390	17.90	22.78

In Figura 5.6 e 5.7 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, rispettivamente.



**Figura 5.6:** Andamento nel tempo dell'area del picco a 7.2 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



**Figura 5.7:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Come si può notare, l'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti inizia ad aumentare già dopo 30 minuti anche se di pochissimo, mentre il picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti inizia a comparire solo dopo 90 minuti.

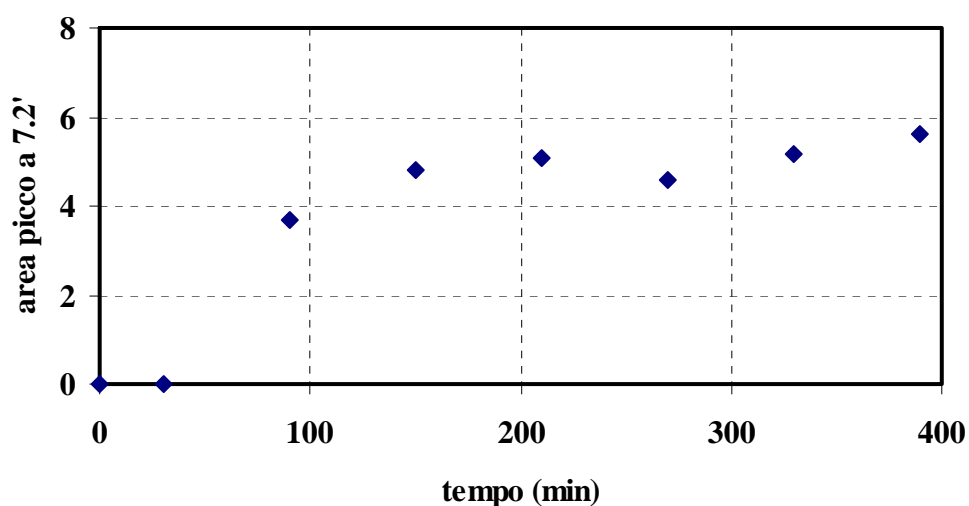
#### 5.1.4 Prova catalitica condotta utilizzando $2.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ di $\text{Fe}^{2+}$

L'ultima concentrazione di catalizzatore considerata è stata  $2.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.4 in termini di area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti.

**Tabella 5.4:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, nella prova condotta con  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

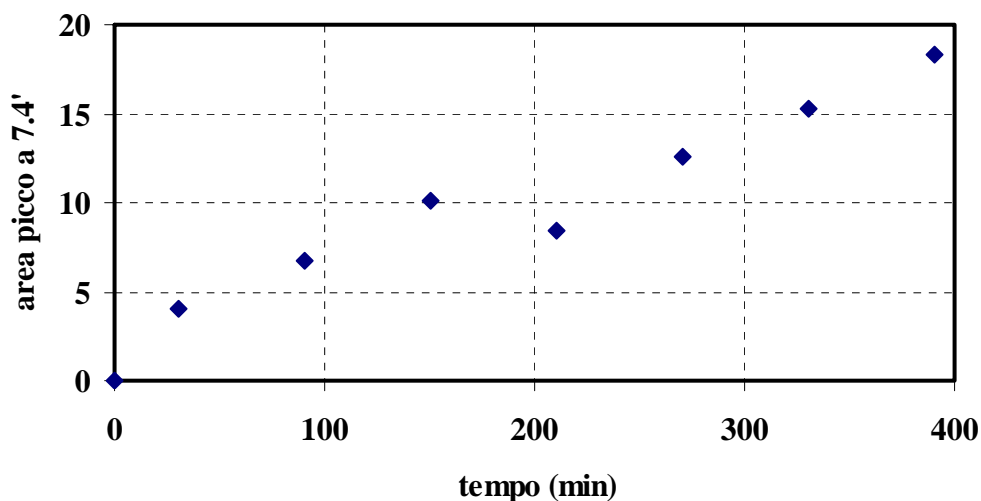
Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	0.00	4.04
90	5.10	6.78
150	3.52	10.09
210	8.15	8.40
270	4.58	12.59
330	5.19	15.33
390	12.00	18.37

Nelle Figure 5.8 e 5.9 sono riportati, rispettivamente, gli andamenti nel tempo del valore dell'area dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti.



**Figura 5.8:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



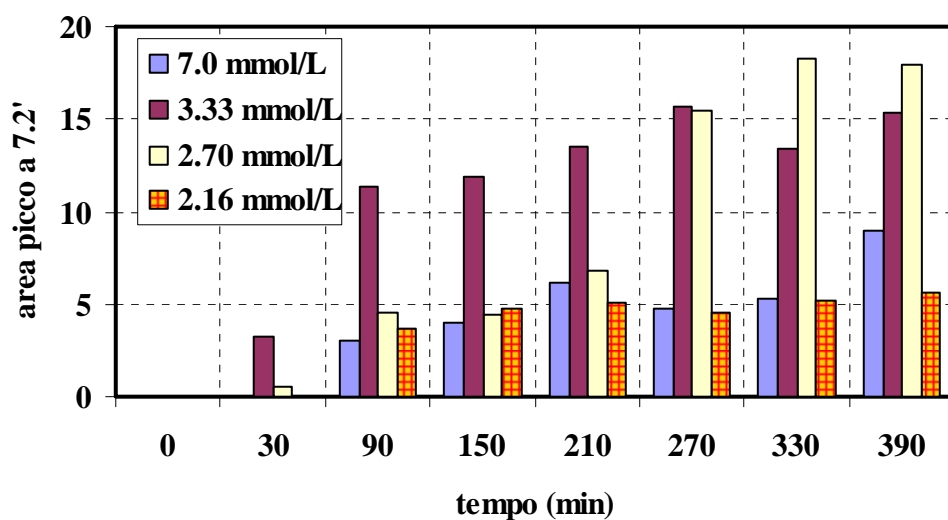


**Figura 5.9:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

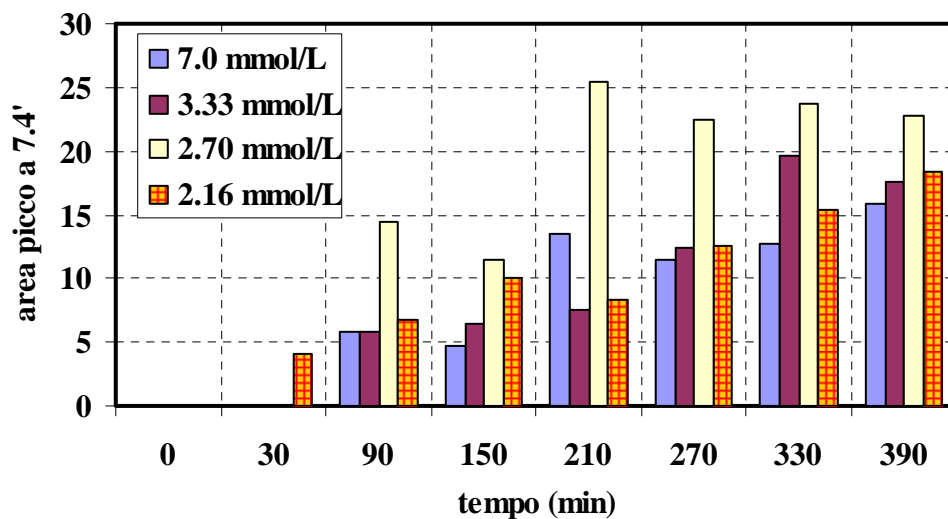
Con questa quantità di catalizzatore, il picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti ha presentato un andamento crescente nel tempo fino ad ottenere il valore massimo dopo 390 minuti dall'inizio della prova, mentre il picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti è iniziato a comparire a 90 minuti. Inoltre, i valori delle aree di tale picco sono risultati inferiori a quelli ottenuti nelle altre prove realizzate con maggiore quantità di catalizzatore.

### 5.1.5 Confronto dei risultati ottenuti a diverse quantità di $\text{Fe}^{2+}$

In Figura 5.10 e 5.11 sono riportati a confronto gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, rispettivamente, utilizzando le diverse concentrazioni di catalizzatore.



**Figura 5.10:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche effettuate a diverse concentrazioni di  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

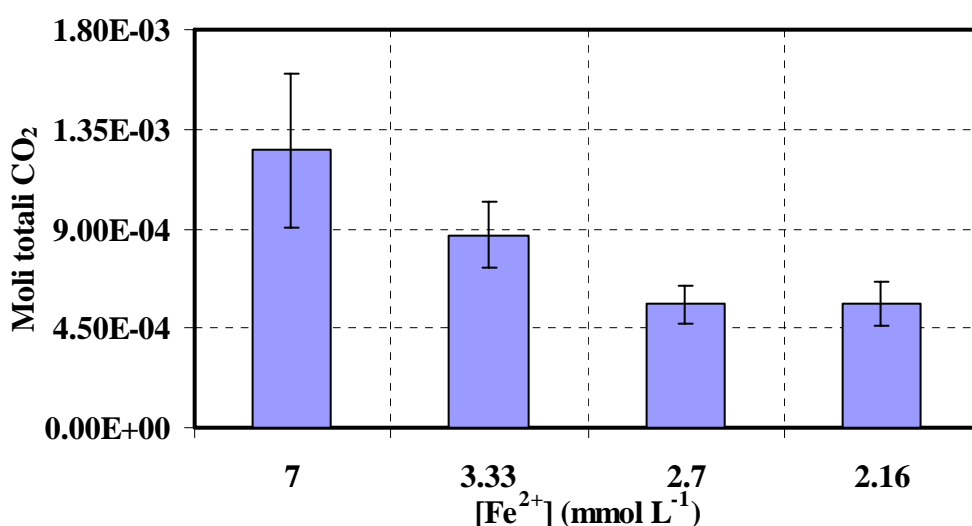


**Figura 5.11:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nelle prove catalitiche condotte a diverse concentrazioni di  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Da tali figure risulta che i valori più alti di area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti sono stati ottenuti utilizzando  $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di catalizzatore, mentre valori più bassi sono stati ottenuti aumentando e diminuendo la concentrazione di catalizzatore. Un identico andamento è stato riscontrato per il picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti.

In Figura 5.12 le prove catalitiche alle diverse concentrazioni di catalizzatore sono confrontate in termini di moli totali di  $\text{CO}_2$  prodotte. I dati ottenuti evidenziano che la produzione di biossido di carbonio tende a diminuire al diminuire della quantità di catalizzatore impiegata. In particolare, la minore quantità di  $\text{CO}_2$  è stata ottenuta utilizzando  $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $2.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di catalizzatore. Tale comportamento, molto probabilmente, è dovuto alla minore quantità di catalizzatore che rende l'ambiente meno ossidante, con conseguente diminuzione della ossidazione totale del metano.

L'andamento della  $\text{CO}_2$  appena descritto, combinato con quello relativo alle aree dei due picchi riportate in precedenza, permette di individuare la concentrazione migliore di catalizzatore pari a  $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Infatti, operando con tale concentrazione il sistema catalitico è più selettivo, nel senso che aumenta il valore dell'area dei due picchi di interesse diminuendo la quantità di substrato organico che viene completamente ossidato a  $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.12:** Confronto della produzione media di  $\text{CO}_2$  nelle prove catalitiche realizzate a diverse concentrazioni di  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Alla luce dei risultati riportati in questa sezione, le successive prove catalitiche sono state effettuate utilizzando la concentrazione di catalizzatore pari a  $2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## **5.2 Prove catalitiche effettuate variando la quantità di ossidante**

Dopo aver determinato la concentrazione migliore di catalizzatore tra quelle testate, il passo successivo è consistito nel valutare l'influenza della concentrazione dell'ossidante sulle performance del sistema catalitico in esame. In particolare, è stato deciso di effettuare le prove utilizzando due concentrazioni di ossidante: una pari alla metà ed una pari al doppio di quella utilizzata nella serie di prove catalitiche precedenti ( $54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), così da valutare se una concentrazione superiore o inferiore di ossidante potesse migliorare le performance catalitiche del sistema.

Tutte le prove effettuate con tale obiettivo, sono state condotte nel reattore batch utilizzando le seguenti condizioni operative:

- $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 2.98);
- temperatura =  $25^\circ \text{ C}$ ;
- pressione di alimentazione del metano = 4 bar;
- volume fase acquosa = 60 mL.

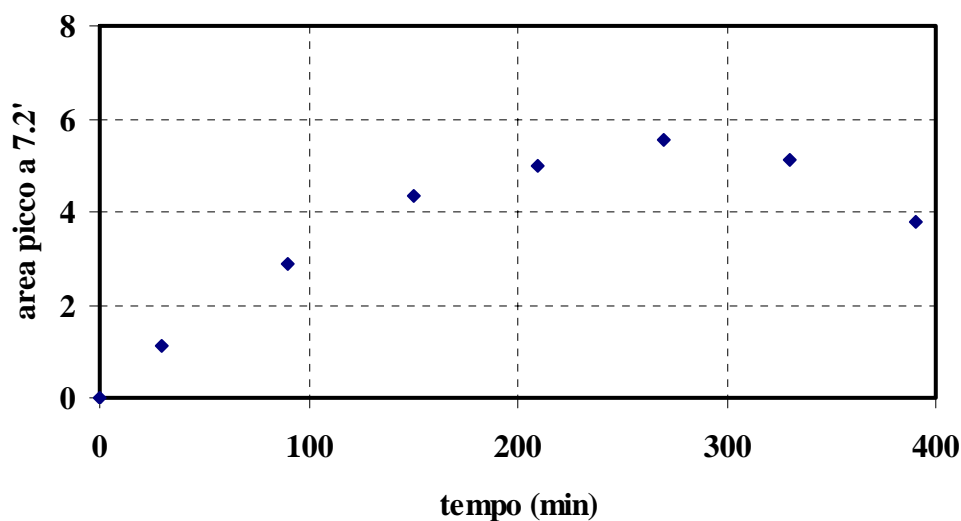
### **5.2.1 Prova catalitica condotta utilizzando $27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ di $\text{H}_2\text{O}_2$**

In Tabella 5.5, sono riportati, per ogni campionamento effettuato, il valore delle aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, ottenuti nella prova di ossidazione realizzata con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

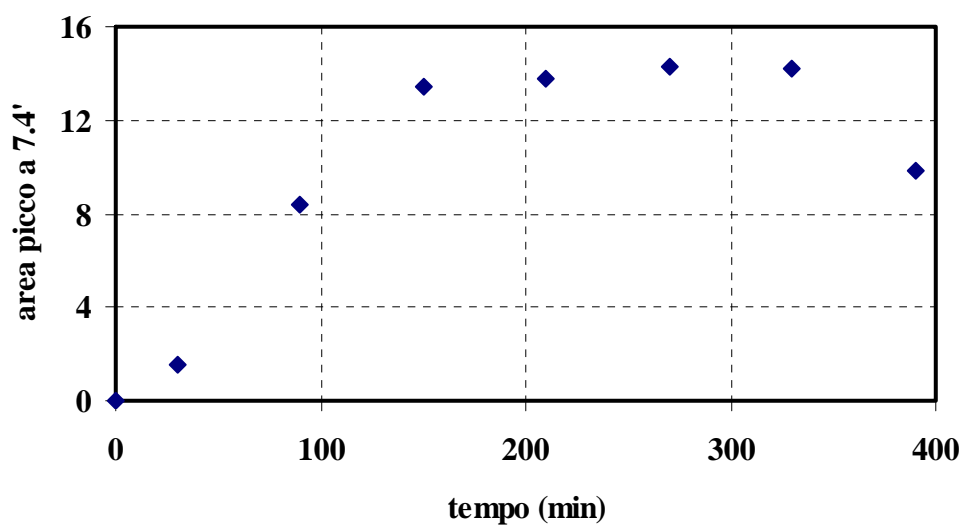
**Tabella 5.5:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova condotta con  $[H_2O_2] = 27 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$  ( $[Fe^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $P_{met} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	1.11	1.50
90	2.87	8.40
150	4.36	13.40
210	5.01	13.80
270	5.56	14.29
330	5.11	14.21
390	3.77	9.80

Nelle Figure 5.13 e 5.14 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, rispettivamente.



**Figura 5.13:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[H_2O_2] = 27 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$  ( $[Fe^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $P_{met} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



**Figura 5.14:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Come si vede, le aree dei due picchi nel tempo seguono andamenti praticamente equivalenti. In particolare, il valore maggiore delle aree dei due picchi è stato ottenuto intorno al tempo di 270 minuti.

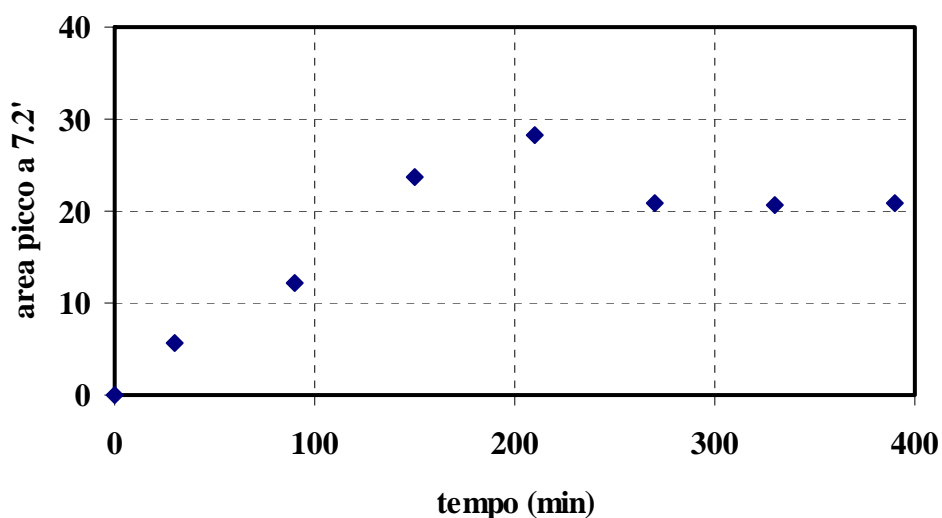
### 5.2.2 Prova catalitica condotta utilizzando $108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ di $\text{H}_2\text{O}_2$

Nella Tabella 5.6 sono riportati, per ogni campionamento effettuato, il valore delle aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, per la prova di ossidazione del metano realizzata con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

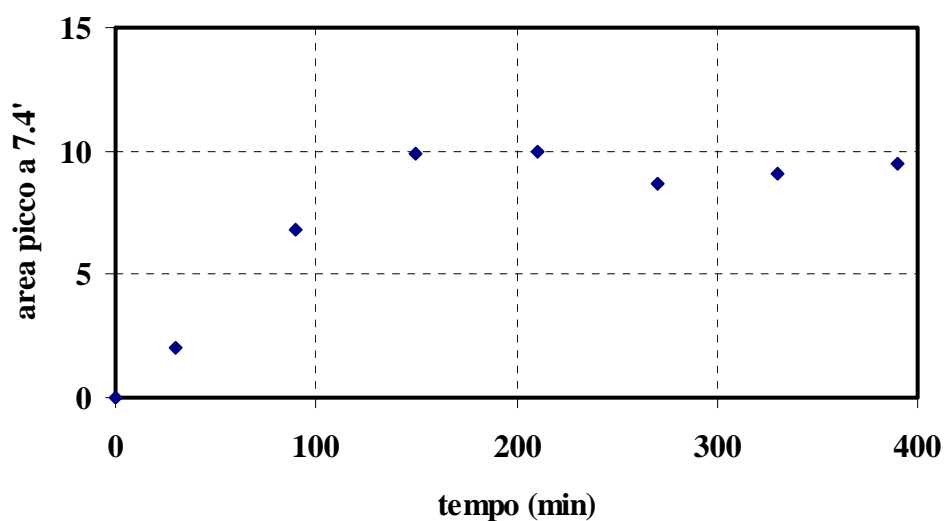
**Tabella 5.6:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova condotta con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco 7.4 min
0	0.00	0.00
30	1.60	2.00
90	3.48	6.80
150	6.80	9.90
210	8.09	10.00
270	5.97	8.70
330	5.90	9.10
390	5.99	9.50

In Figura 5.15 e 5.16 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempi di ritenzione rispettivamente pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, ottenuti nella prova catalitica in esame.



**Figura 5.15:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



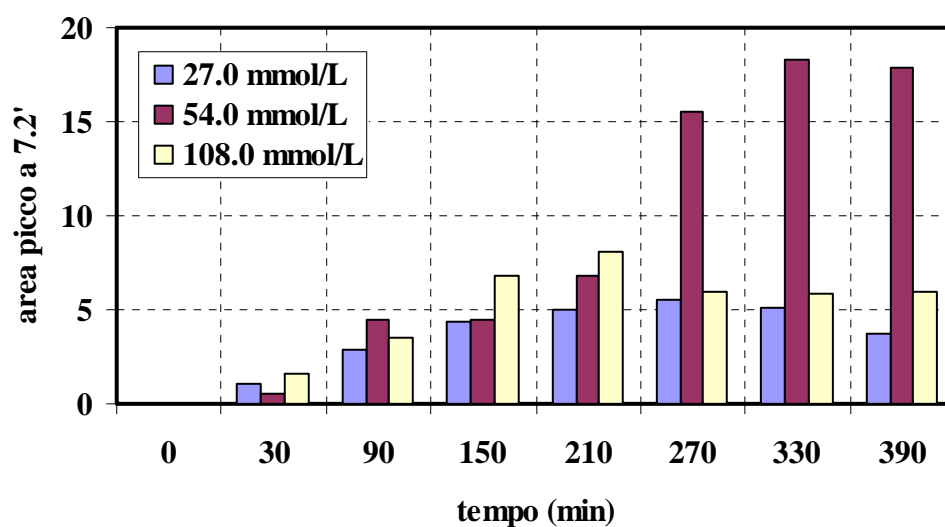
**Figura 5.16:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica realizzata con  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

I risultati ottenuti mostrano che realizzando i test catalitici utilizzando  $108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  l'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti aumenta fino a 210 minuti per poi rimanere costante fino alla conclusione della prova. L'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti segue praticamente lo stesso andamento.

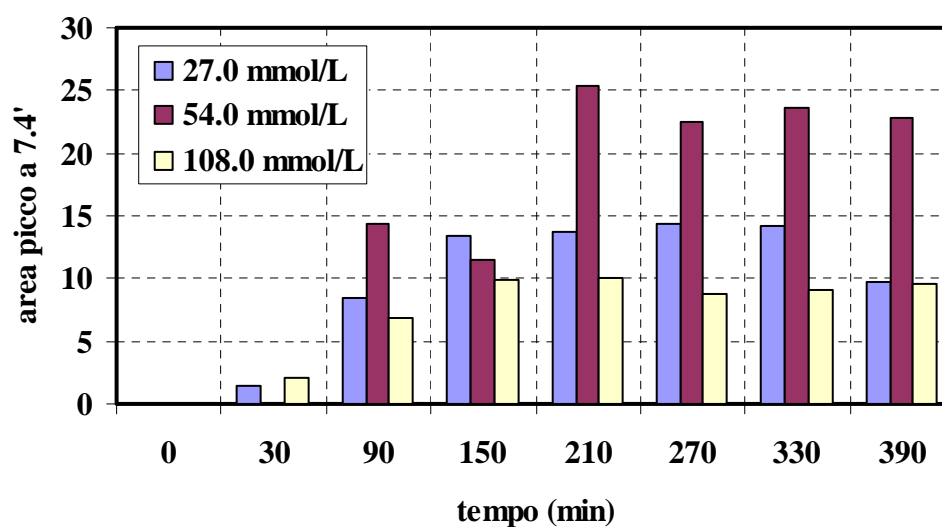
### 5.2.3 Confronto risultati ottenuti a diverse concentrazioni di $\text{H}_2\text{O}_2$

Nelle Figure 5.17 e 5.18 sono messi a confronto gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, rispettivamente, utilizzando le tre diverse concentrazioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  considerate.





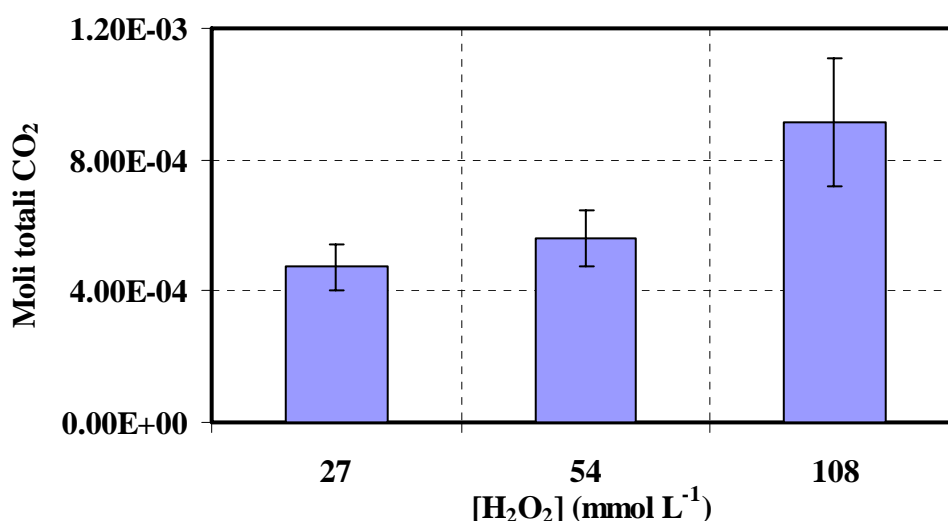
**Figura 5.17:** Confronto andamento nel tempo dei valori delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche effettuate con le tre diverse concentrazioni di ossidante ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4$  bar; volume fase acquosa = 60 mL).



**Figura 5.18:** Confronto andamento nel tempo dei valori delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nelle prove catalitiche effettuate con le tre diverse concentrazioni di ossidante ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4$  bar; volume fase acquosa = 60 mL).

Da tali figure si evince che i valori più alti delle aree dei due picchi di interesse sono stati ottenuti utilizzando la concentrazioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  pari a  $54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Infatti, utilizzando una concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  superiore ( $108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ed inferiore ( $27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) le aree di entrambi i picchi risultano essere più basse.

Utilizzando una concentrazione di ossidante pari a  $108 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  si osserva una maggiore produzione di  $\text{CO}_2$  (Figura 5.19): questo comportamento è probabilmente dovuto all'aumento della reattività del sistema con la concentrazione di ossidante, con conseguente aumento della quantità di metano che viene completamente ossidata a  $\text{CO}_2$  e diminuzione dell'area dei due picchi di interesse. La diminuzione della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al valore di  $27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ha comportato la diminuzione del potere ossidante dell'ambiente di reazione che comporta una minore produzione di  $\text{CO}_2$ , cui si accompagna anche una diminuzione dei valori delle aree dei due picchi.



**Figura 5.19:** Confronto della produzione media di  $\text{CO}_2$  nelle prove catalitiche condotte a diverse concentrazioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Quindi, complessivamente, i risultati sperimentali hanno mostrato che  $54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  è la concentrazione migliore di ossidante tra quelle considerate. Come conseguenza di ciò, i successivi test catalitici sono stati condotti utilizzando le concentrazioni di catalizzatore ed ossidante finora determinate.

### 5.3 Prove catalitiche condotte a diversa temperatura

Dopo aver studiato l'influenza della concentrazione del catalizzatore e della concentrazione dell'agente ossidante sulle performance del sistema catalitico ed averne determinato i valori è stato preso in considerazione il parametro operativo temperatura. In particolare, considerando che le precedenti prove sono state condotte alla temperatura di 25° C, è stato deciso di effettuare due prove catalitiche, una operando ad un valore di temperatura inferiore (15° C) e una ad una temperatura superiore (40° C).

Tutte le prove appartenenti a questo set, sono state condotte utilizzando le seguenti condizioni operative:

- $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 2.98);
- pressione di alimentazione del metano = 4 bar;
- volume fase acquosa = 60 mL.

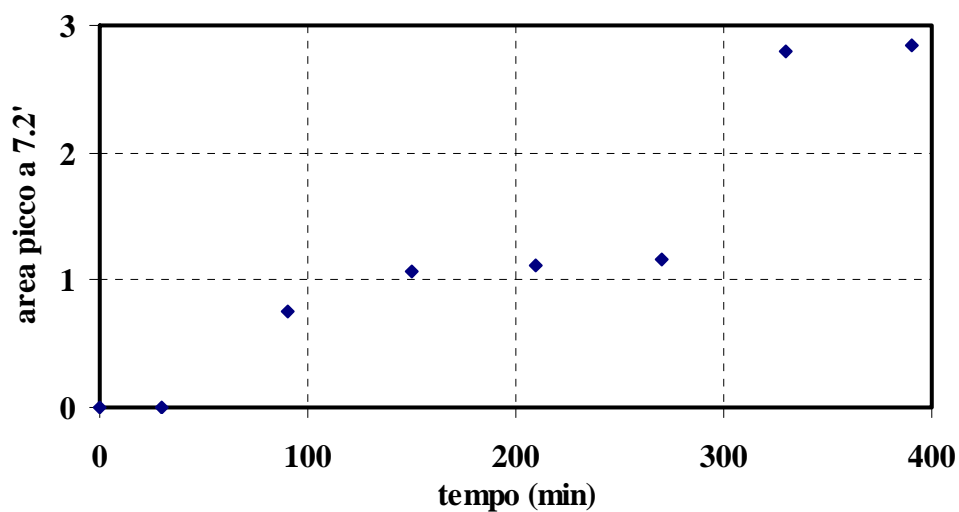
#### 5.3.1 Prova catalitica condotta alla temperatura di 15° C

I valori delle aree dei picchi con tempo di ritenzione rispettivamente pari a 7.2 e 7.4 minuti, ottenuti nella prova catalitica effettuata alla temperatura di 15° C, sono riportati in Tabella 5.7.

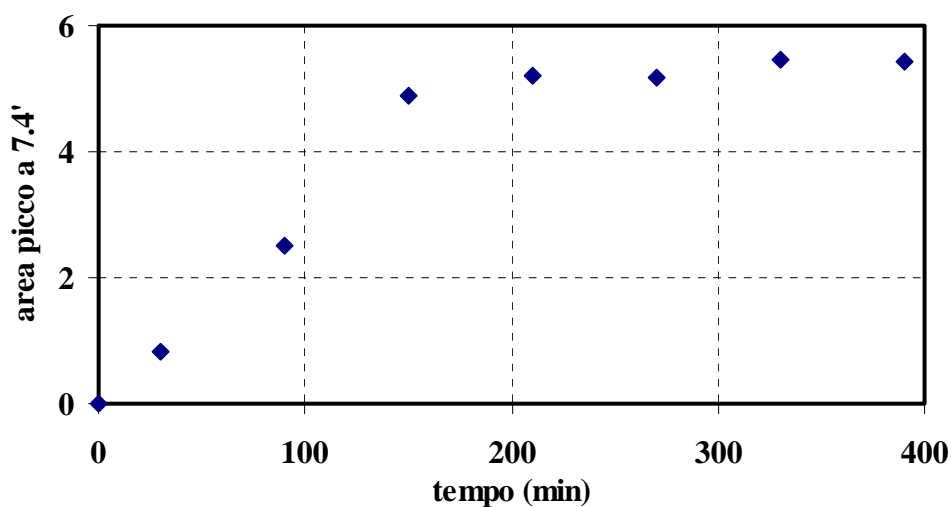
**Tabella 5.7:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova effettuata alla temperatura di 15° C ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	0.00	0.81
90	0.75	2.50
150	1.07	4.88
210	1.12	5.20
270	1.17	5.18
330	2.80	5.46
390	2.84	5.44

Nelle Figure 5.20 e 5.21 sono riportati, rispettivamente, gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti alla temperatura di 15° C.



**Figura 5.20:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica effettuata alla temperatura di 15° C ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



**Figura 5.21:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica effettuata alla temperatura di 15° C ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

I risultati ottenuti mostrano che lavorando alla temperatura di 15° C il sistema catalitico è poco attivo in quanto i valori delle aree di entrambi i picchi sono nettamente inferiori ai valori ottenuti operando alla temperatura di 25° C, addirittura al limite dell'errore sperimentale per quanto concerne il picco a 7.2 minuti.

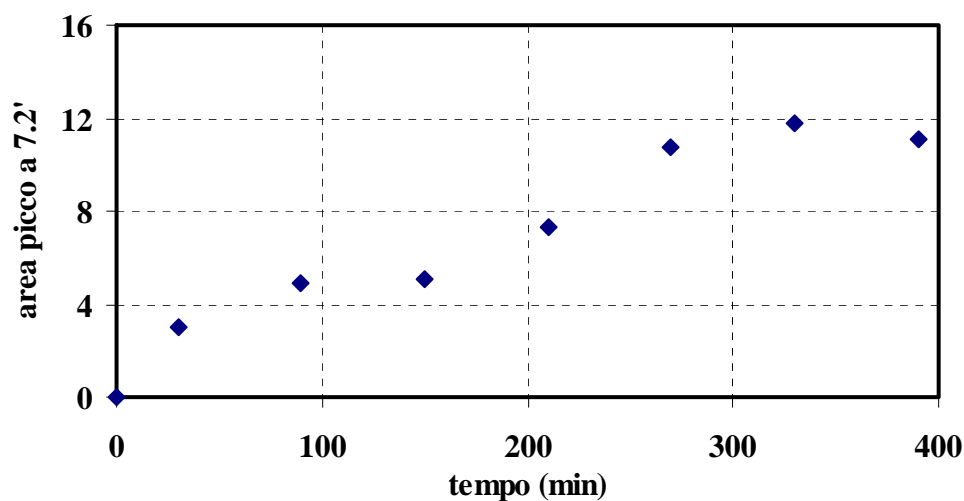
### 5.3.2 Prova catalitica realizzata alla temperatura di 40° C

I valori delle aree dei picchi con tempo di ritenzione rispettivamente pari a 7.2 e 7.4 minuti, ottenuti nella prova catalitica effettuata alla temperatura di 40° C, sono riportati nella Tabella 5.8.

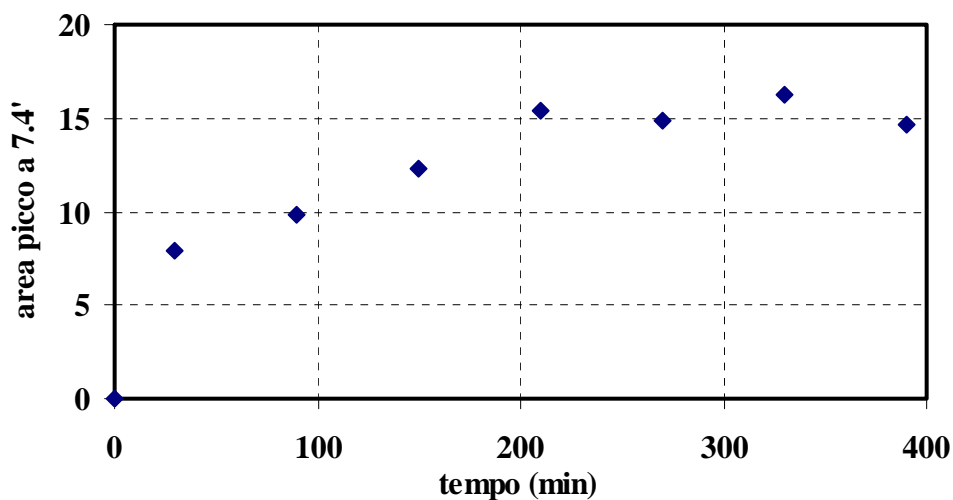
**Tabella 5.8:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova effettuata alla temperatura di 40° C ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	3.02	7.90
90	4.91	16.00
150	5.04	13.20
210	7.30	18.10
270	10.76	15.40
330	11.79	12.40
390	11.70	14.90

Nelle Figure 5.22 e 5.23 sono riportati, rispettivamente, gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti alla temperatura di 40° C.



**Figura 5.22:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova catalitica effettuata alla temperatura di 40° C ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

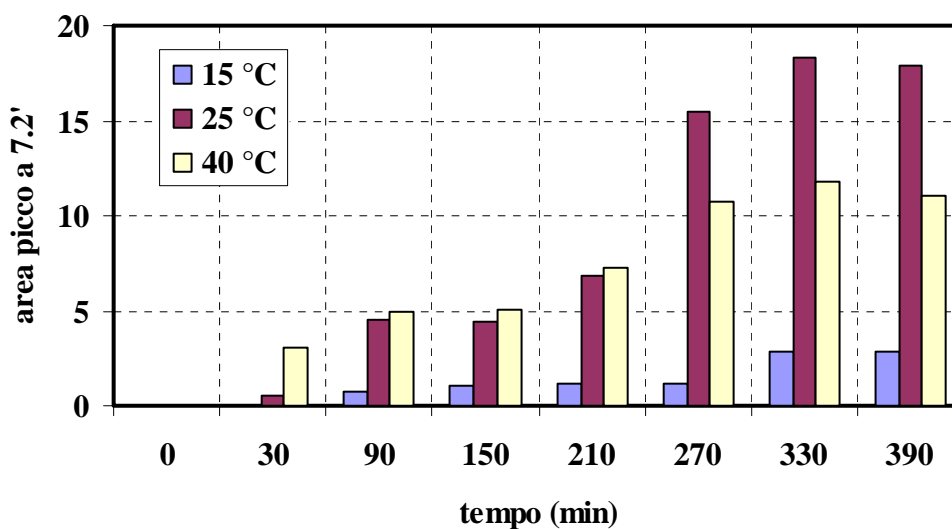


**Figura 5.23:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova catalitica effettuata alla temperatura di 40° C ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

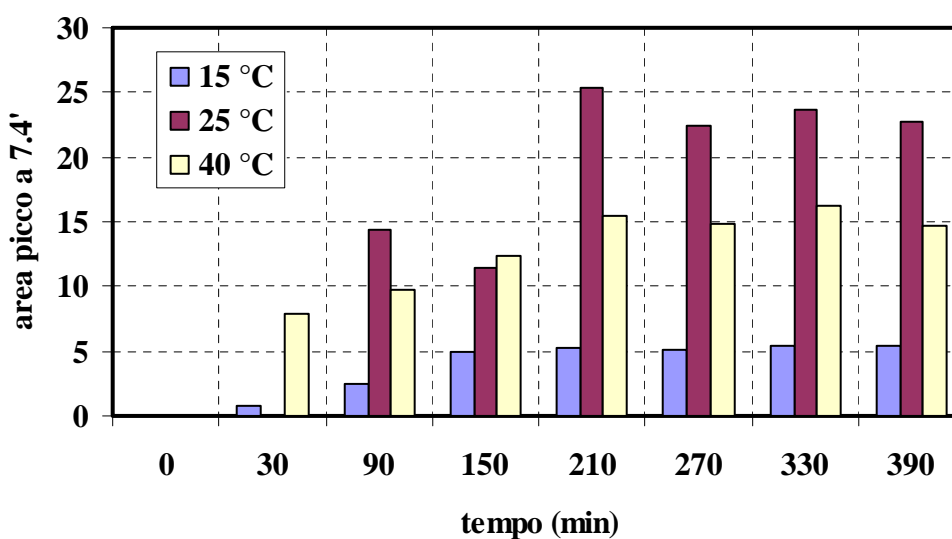
Dall'analisi dei valori sperimentali ottenuti, è stato constatato che la temperatura di esercizio di 40° C ha reso il sistema reattivo già dopo 30 minuti dall'inizio della prova. È inoltre evidente come gli andamenti delle aree dei due picchi sono qualitativamente equivalenti.

### 5.3.3 Confronto risultati ottenuti nei test catalitici realizzati variando la temperatura

Nelle Figure 5.24 e 5.25 sono confrontati gli andamenti nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti alle tre diverse temperature prese in considerazione.



**Figura 5.24:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche condotte alle tre diverse temperature ( $[Fe^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



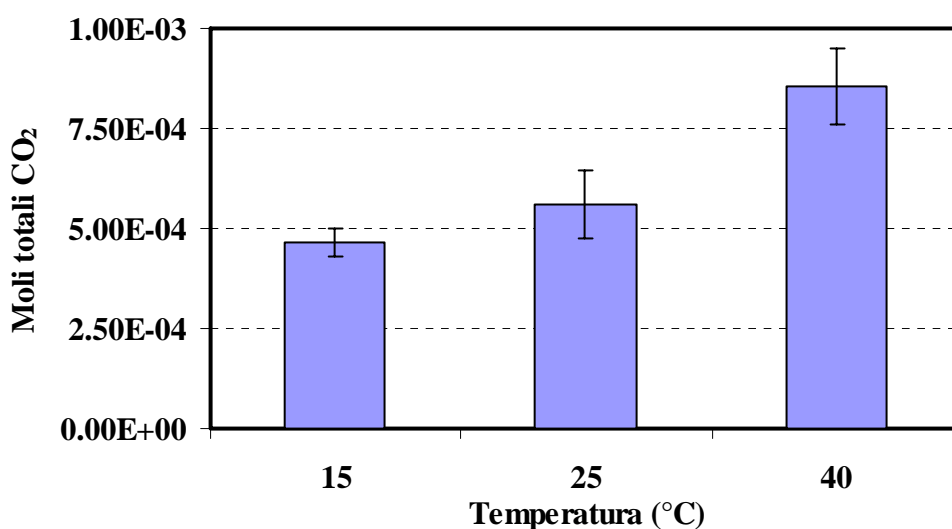
**Figura 5.25:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nelle prove catalitiche effettuate alle tre diverse temperature ( $[Fe^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



Come si può chiaramente vedere, la temperatura influenza le performance catalitiche del sistema in esame. In particolare, dall'analisi dei dati sperimentali ottenuti si può notare la bassa reattività del sistema catalitico operando alla temperatura di 15° C, evidenziata dai valori bassi delle aree dei due picchi rispetto a quelli ottenuti operando a temperature superiori.

Nella prova condotta alla temperatura di 40° C, il sistema catalitico ha mostrato una cinetica iniziale maggiore fino al tempo di 150 minuti, per poi stabilizzarsi a valori di area inferiori rispetto a quelli ottenuti alla temperatura di 25° C. Questo comportamento è con molta probabilità dovuto all'aumento di temperatura che aumenta anche il potere reattivo del sistema. Questo, se da un lato porta benefici nei primi 150 minuti, dall'altro comporta una maggiore tendenza all'ossidazione totale del metano a CO<sub>2</sub>, per cui i valori delle aree dei due picchi a partire dal tempo di 210 minuti sono nettamente inferiori rispetto a quelli ottenuti alla temperatura di 25°C.

L'influenza appena descritta della temperatura sulle prestazioni catalitiche del sistema è confermata anche dalle moli totali di CO<sub>2</sub> prodotte riportate in Figura 5.26, nella quale si vede chiaramente come all'aumento della temperatura aumenti il contributo dell'ossidazione totale del metano a CO<sub>2</sub>.



**Figura 5.26:** Confronto della produzione media di CO<sub>2</sub> nelle prove catalitiche effettuate a alle tre diverse temperature ([Fe<sup>2+</sup>] = 2.70 mmol·L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 54 mmol·L<sup>-1</sup>; [acido acetico] = 30.7 mmol·L<sup>-1</sup>; P<sub>met</sub> = 4 bar; volume fase acquosa = 60 mL).

Concludendo, guardando i risultati sia in termini di aree dei due picchi di nostro interesse, sia di CO<sub>2</sub> prodotta, si può concludere che la temperatura tra quelle considerate, cui corrispondono le migliori performance catalitiche è 25 °C.

## 5.4 Prove catalitiche effettuate a diverso pH

Considerando che il valore di pH e quindi la concentrazione di acido acetico, influenza le prestazioni del sistema catalitico, dopo aver studiato l'influenza della concentrazione di catalizzatore, della concentrazioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e della temperatura sulle performance del sistema catalitico ed averne determinato i valori migliori, è stato preso in considerazione il parametro pH. In particolare, dal momento che le precedenti prove sono state condotte a pH = 2.98 ([acido acetico] = 30.7 mmol·L<sup>-1</sup>), si è deciso di effettuare una serie di prove catalitiche utilizzando una concentrazione di acido acetico pari rispettivamente ad ¼ (7.67 mmol·L<sup>-1</sup>) e a 4 volte (122.67 mmol·L<sup>-1</sup>) quella utilizzata nelle prove precedenti.

Tutte le prove effettuate a diversi valori di pH sono state condotte utilizzando le seguenti condizioni operative:

- [Fe<sup>2+</sup>] = 2.70 mmol·L<sup>-1</sup>;
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 54 mmol·L<sup>-1</sup>;
- Temperatura = 25° C;
- pressione di alimentazione del metano = 4 bar;
- volume fase acquosa = 60 mL.

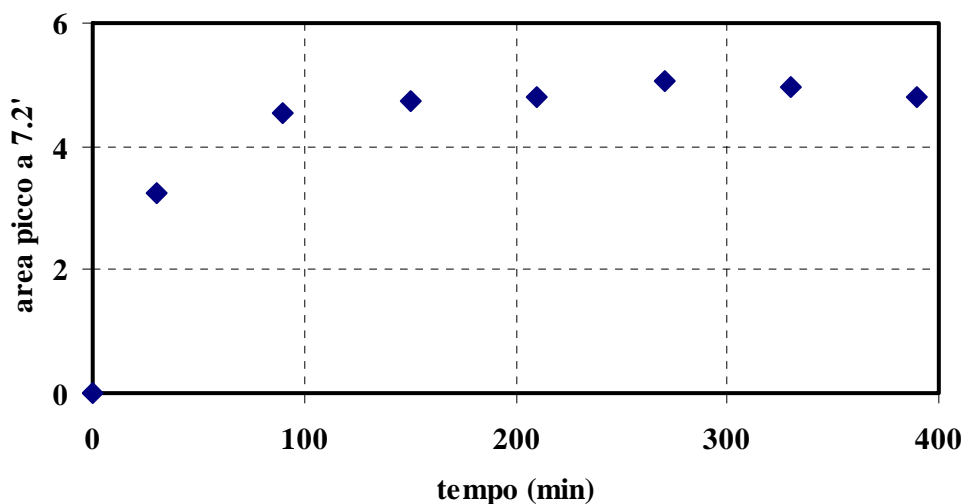
### 5.4.1 Prova catalitica effettuata con [acido acetico] = 7.67 mmol·L<sup>-1</sup> (pH = 3.17)

In Tabella 5.9 sono riportati rispettivamente i valori delle aree del picco con tempo di ritenzione pari 7.2 minuti e 7.4 minuti ottenuti nella prova catalitica condotta con [acido acetico] = 7.67 mmol·L<sup>-1</sup>.

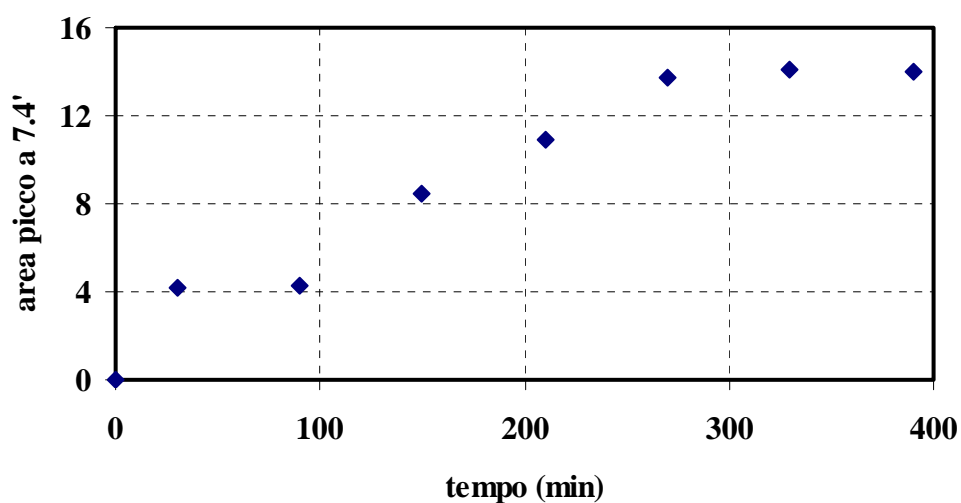
**Tabella 5.9:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, nella prova effettuata con  $[\text{acido acetico}] = 7.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0	0
30	3.25	4.15
90	4.53	4.23
150	4.75	8.42
210	4.80	10.91
270	5.06	13.71
330	4.95	14.05
390	4.80	13.96

In Figura 5.27 e 5.28 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti ottenuti nella prova effettuata con  $[\text{acido acetico}] = 7.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura 5.27:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova effettuata con  $[\text{acido acetico}] = 7.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



**Figura 5.28:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova condotta con  $[\text{acido acetico}] = 7.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Il valore dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti aumenta fino al tempo di 90 minuti raggiungendo il valore di 4.53, per poi rimanere praticamente costante.

Il valore dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti aumenta fino ai 270 minuti, per poi rimanere costante.

Comunque, le aree dei picchi di nostro interesse ottenute utilizzando la concentrazione di acido in oggetto hanno presentato valori più bassi di quelli ottenuti utilizzando la  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

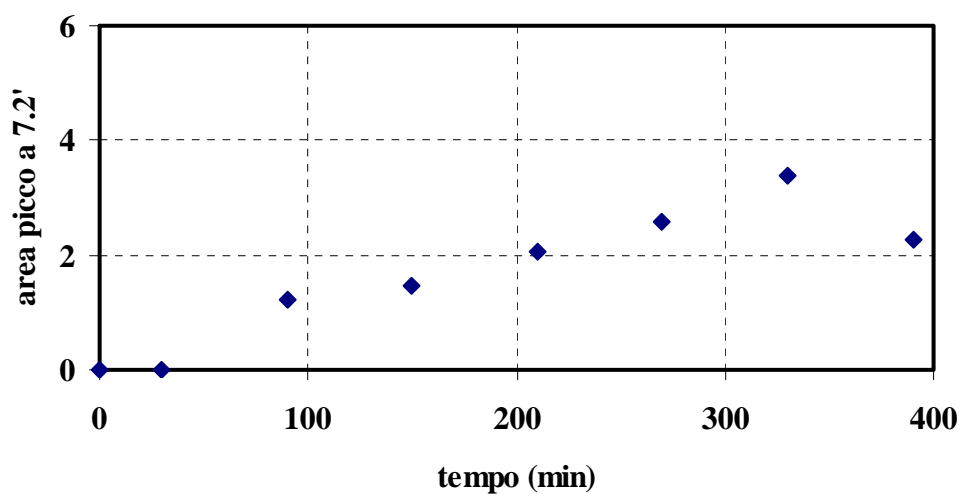
#### 5.4.2 Prova catalitica effettuata con $[\text{acido acetico}] = 122.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH = 2.49)

In Tabella 5.10 sono riportati i valori delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari 7.2 minuti e 7.4 minuti ottenuti nella prova catalitica effettuata utilizzando  $122.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  di acido acetico.

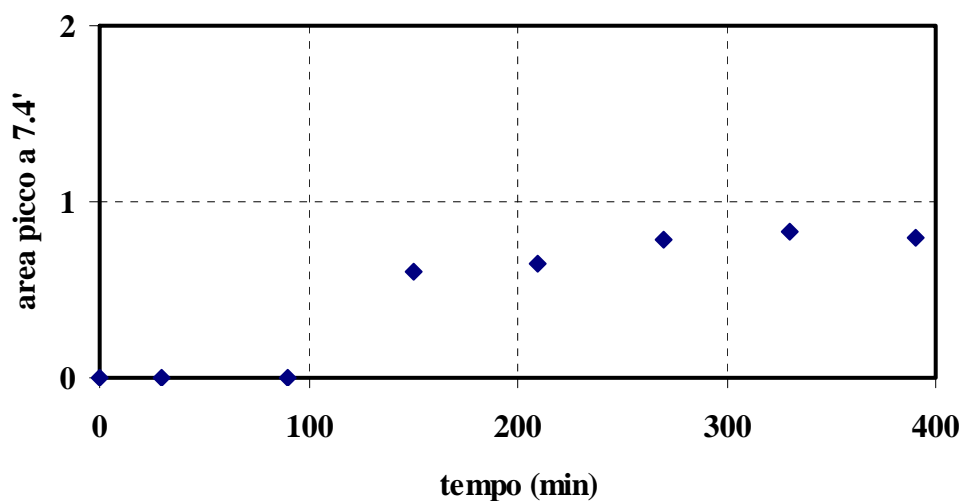
**Tabella 5.10:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova effettuata con  $[\text{acido acetico}] = 122.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0	0
30	0	0
90	1.22	0
150	1.46	0.60
210	2.07	0.65
270	2.58	0.78
330	3.38	0.83
390	2.27	0.80

Nelle Figure 5.29 e 5.30 sono riportati gli andamenti nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti.



**Figura 5.29:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova condotta con  $[\text{acido acetico}] = 122.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

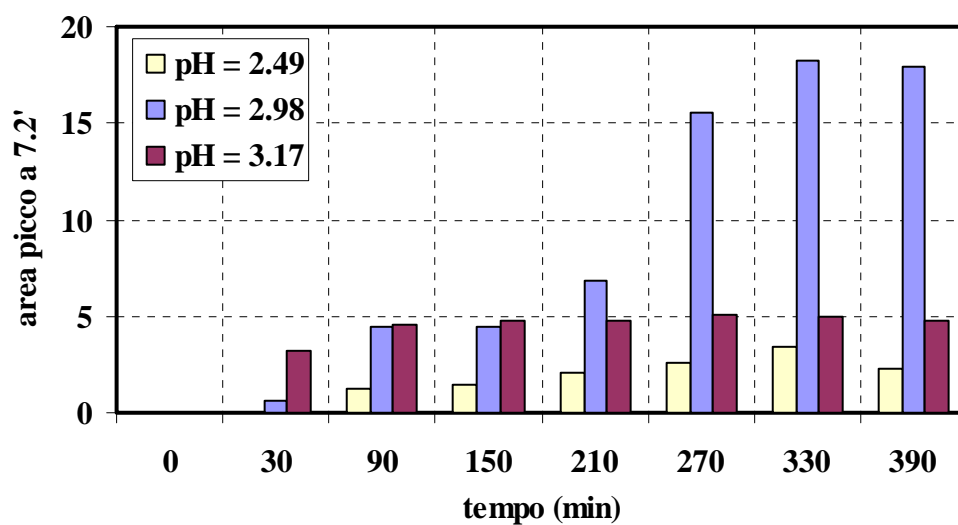


**Figura 5.30:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nella prova effettuata con  $[\text{acido acetico}] = 122.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

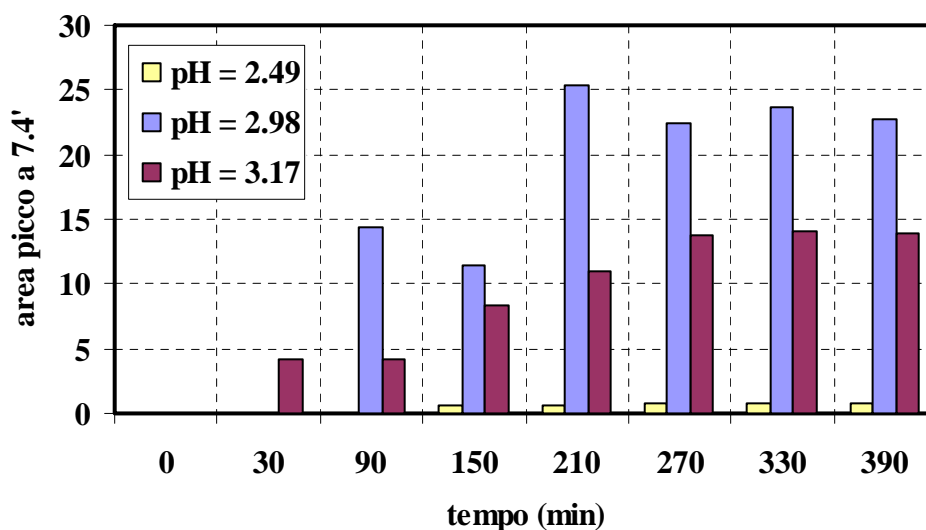
Come si può notare, lavorando a pH 2.49, cioè utilizzando una concentrazione di acido 4 volte superiore a quella utilizzata nei set di prove precedenti, il sistema catalitico è poco attivo. Infatti i valori delle aree dei due picchi sono al limite dell'errore sperimentale.

#### 5.4.3 Confronto prove catalitiche effettuate a diverso pH

Nelle Figure 5.31 e 5.32 sono confrontati gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 e 7.4 minuti, rispettivamente, ottenuti nelle prove catalitiche effettuate a diverso pH.



**Figura 5.31:** Confronto andamento del valore dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche realizzate a diverso pH ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).



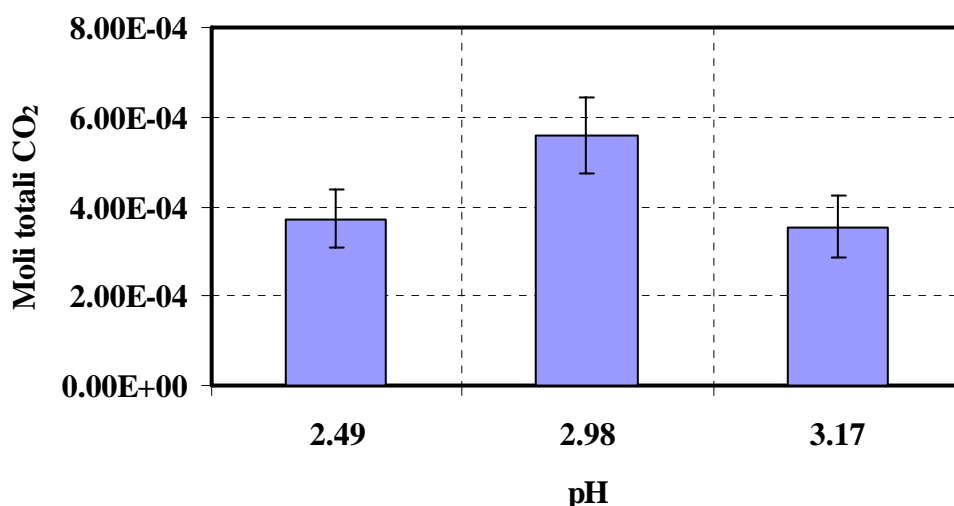
**Figura 5.32:** Confronto andamento del valore dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nelle prove catalitiche realizzate a diverso pH ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura =  $25^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 60 mL).

I dati ottenuti mostrano che l'attività catalitica del sistema è massima utilizzando una concentrazione di acido acetico pari a  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 2.98). Lavorando con una quantità di acido quattro volte inferiore (pH = 3.17) il sistema è ancora attivo ma non

si raggiungono i valori di aree dei picchi ottenuti a pH 2.98. D'altra parte, lavorando a pH inferiori (2.49) il sistema catalitico è poco attivo.

In Figura 5.33 è riportata la produzione di CO<sub>2</sub> nei test catalitici realizzati a diverso pH. In particolare operando a pH 3.17 ed a pH 2.49 è prodotta una quantità di biossido di carbonio inferiore rispetto a quella a pH 2.98.

Considerando complessivamente i risultati il pH migliore tra quelli considerati risulta essere 2.98, nonostante la maggiore produzione di CO<sub>2</sub>, poiché le aree dei due picchi ottenute a tale pH sono di gran lunga maggiori rispetto a quelle ottenute agli altri pH.



**Figura 5.33:** Confronto della produzione media di CO<sub>2</sub> nelle prove catalitiche realizzate a diverso pH ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; temperatura = 25° C;  $P_{\text{met}} = 4$  bar; volume fase acquosa = 60 mL).

Riassumendo, obiettivo delle prove catalitiche riportate finora è stato quello di determinare l'influenza di alcuni parametri operativi sull'attività catalitica del sistema in esame. In particolare è stata considerata l'influenza della concentrazione di catalizzatore ( $\text{Fe}^{2+}$ ), della concentrazione di ossidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), della temperatura operativa ed infine della concentrazione di acido acetico sulle performance catalitiche del sistema, a parità delle altre condizioni operative. Complessivamente, i risultati hanno evidenziato che le condizioni operative migliori, che saranno successivamente utilizzate nel sistema con contattore a membrana, sono:



- $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- Temperatura =  $25^\circ\text{C}$ ;
- $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 2.98).

## 5.5 Utilizzo di catalizzatori diversi dal $\text{Fe}^{2+}$

Dopo aver valutato l'influenza delle condizioni operative sulla reazione di ossidazione del metano utilizzando i reattivi di Fenton, è stato effettuato uno studio in cui sono stati testati una serie di metalli di transizione allo scopo di individuare altri possibili potenziali catalizzatori per la reazione di ossidazione parziale del metano. A tale scopo sono state condotte delle prove di ossidazione parziale del metano, utilizzando le condizioni operative sopra riportate, cambiando semplicemente il catalizzatore.

I catalizzatori testati sono stati:

- acetilacetato di vanadio ( $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{VO}$  (IV));
- vanadiato di sodio ( $\text{NaVO}_3$  (V));
- metiltriossirenio ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (VII));
- cloruro di europio (III) ( $\text{EuCl}_3$ );
- cloruro di rame (I) ( $\text{CuCl}$ );
- ossido di rame (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Nessuno dei catalizzatori considerati, operando con tali condizioni operative, ha portato alla formazione di prodotti di ossidazione.

# CAPITOLO SESTO

## Caratterizzazione dei sistemi con contattore a membrana

Nel presente capitolo sono riportati i risultati che sono stati ottenuti durante la realizzazione di una serie di prove di solubilizzazione aventi lo scopo di valutare se alimentando il metano mediante i tre differenti contattori a membrana descritti nel Capitolo III, la sua solubilizzazione in fase acquosa aumenta. Un miglioramento della solubilizzazione del gas comporterebbe anche una maggiore disponibilità di substrato organico da ossidare e di conseguenza dovrebbero migliorare le performance catalitiche del sistema. A tale proposito deve essere puntualizzato che per miglioramento della solubilizzazione del metano si intende non solo un aumento della sua concentrazione in fase liquida, che comunque già da solo sarebbe un risultato positivo, ma anche un aumento del suo grado di dispersione visto che è un substrato poco solubile. Infatti aumentando il grado di dispersione del metano nella fase liquida, attraverso la formazione di micro bolle, aumenta la superficie di contatto tra il gas stesso, che nel nostro caso deve essere ossidato, e la fase liquida nella quale sono contenuti gli agenti ossidanti, favorendo quindi l'ossidazione parziale del metano.

Tutte le prove di solubilizzazione del metano in fase acquosa nel sistema con i tre diversi contattori a membrana sono state effettuate a 25°C – temperatura migliore determinata nelle prove di ossidazione nel sistema batch – utilizzando la seguente tempistica: il primo campione è stato prelevato dopo 2 minuti dall'avvio della prova; il secondo campione al tempo di 15 minuti e i successivi campionamenti ad intervalli di 15 minuti l'uno dall'altro. Da ogni campione di soluzione (acqua con il metano solubilizzato) è stato prelevato mediante siringa Hamilton un volume pari ad 1  $\mu\text{L}$ , che è stato poi analizzato al GC. Ogni prova è stata interrotta quando il valore della concentrazione del metano in soluzione risultava pressoché costante per almeno tre punti sperimentali successivi.

Per valutare se effettivamente la presenza del contattore a membrana comportava o meno dei vantaggi in termini di solubilizzazione del metano, i risultati ottenuti nel presente capitolo sono stati confrontati con quelli ottenuti nella prova di solubilità del metano nel reattore batch pressurizzato a 4 bar utilizzato nelle prove di ossidazione parziale in batch.

## **6.1 Sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene**

Il primo contattore a membrana considerato è stato quello contenente le fibre in polipropilene descritto precedentemente (par. 3.2.3.1).

Operando con tale sistema, è stata valutata l'influenza di alcuni parametri operativi sulla solubilizzazione del metano nella fase acquosa. In particolare, il primo parametro operativo considerato è stato il numero di giri al secondo ( $\text{giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ) della pompa peristaltica mediante la quale la fase acquosa stessa è stata ricircolata nel sistema con contattore a membrana (vedi Figura 3.4). Questo parametro operativo, influenza la portata della fase acquosa nel sistema complessivo e quindi le condizioni fluido-dinamiche all'interno del contattore a membrana. In particolare, aumentando il numero di  $\text{giri}\cdot\text{s}^{-1}$ , e quindi la portata all'interno del sistema, aumenta anche il flusso tangenziale della fase acquosa nel lumen del contattore a membrana. Come conseguenza di ciò, aumenta anche lo sforzo tangenziale al quale sono sottoposte le bollicine di gas che vanno progressivamente formandosi all'interfaccia membrana/fase acquosa, e quindi è favorito il loro distacco già a dimensioni relativamente basse. L'aumento del numero di  $\text{giri}\cdot\text{s}^{-1}$  potrebbe favorire la formazione di micro bolle di dimensione inferiore nella fase acquosa, con un conseguente miglioramento della solubilizzazione del metano.

È stata in seguito valutata l'influenza della pressione di alimentazione del metano sulla sua solubilizzazione nella fase acquosa. Questo perché secondo la legge di Henry la solubilità di un gas in un liquido è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas nella fase gassosa che lo contiene. Ci si aspetta che, a parità degli altri parametri operativi, all'aumentare della pressione aumenti anche la

solubilizzazione del gas nella fase acquosa. In particolare le pressioni di gas considerate sono state pari a 1 bar, 2.5 bar e 4 bar.

Il volume di fase acquosa necessario a riempire l'intero circuito è pari a 147 mL.

### 6.1.1 Prove di solubilizzazione variando la portata della pompa peristaltica

Le prove di solubilizzazione del metano nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene sono state effettuate fissando il numero di giri·s<sup>-1</sup> della pompa a tre diversi valori: 1.5, 2 e 2.5 giri·s<sup>-1</sup>, operando alla pressione del metano di 1 bar. A tali tre diversi numeri di giri corrispondono tre diverse portate attraverso il sistema con contattore a membrana: 110, 190 e 273 mL·min<sup>-1</sup>.

Per valutare il regime di moto all'interno delle fibre contenute nel contattore a membrana a queste tre diverse portate è stato calcolato il numero di Reynolds (Re), definito come segue:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu} \quad (6.1)$$

dove  $\rho$  e  $\mu$  sono rispettivamente la densità e la viscosità della fase fluida (acqua) che scorre all'interno delle fibre,  $v$  è la velocità media del fluido e  $d$  è il diametro interno delle fibre stesse. Come è noto, per  $Re < 2000$  il regime di moto è laminare, mentre per  $Re > 3000$  il regime di moto è di tipo turbolento.

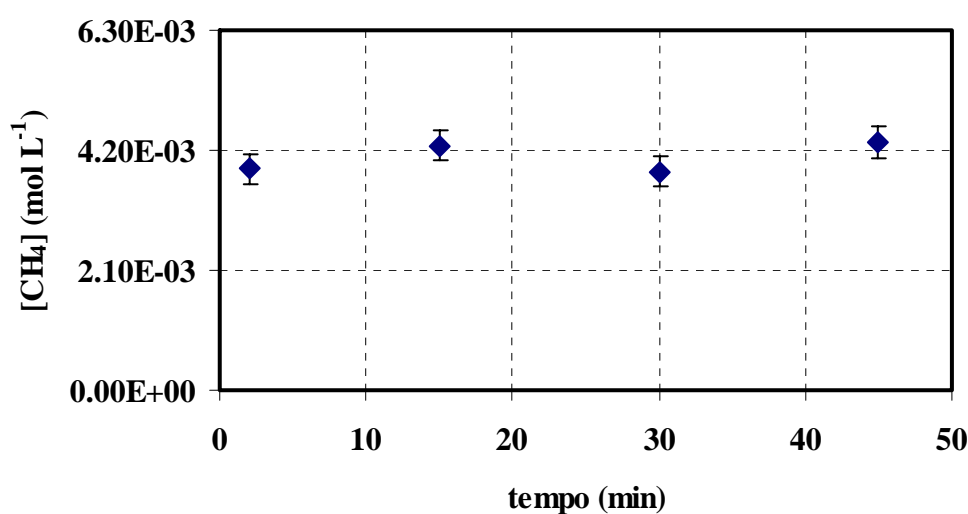
I valori di Re calcolati in questo caso sono stati rispettivamente 326, 563, 808 per le tre differenti portate, evidenziando che nel range considerato il regime di moto resta comunque laminare. Quindi, passando da 1.5 a 2.5 giri·s<sup>-1</sup> non cambia il regime di moto, ma comunque aumenta lo sforzo tangenziale a cui sono sottoposte le bolle di gas che vanno progressivamente formandosi all'interfaccia membrana/fase liquida, che è proprio il parametro di cui si voleva valutare l'influenza.

#### 6.1.1.1 Prova di solubilizzazione a 1.5 giri·s<sup>-1</sup>

I risultati ottenuti fissando la pompa peristaltica a 1.5 giri·s<sup>-1</sup> sono riportati in Tabella 6.1 in termini di moli e concentrazione di metano nella fase acquosa ed in Figura 6.1 in termini di concentrazione di metano nel tempo.

**Tabella 6.1:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione del metano nel sistema col contattore a membrana con le fibre in polipropilene con la pompa regolata a  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2	$3.87\cdot 10^{-9}$	$3.87\cdot 10^{-3}$
15	$4.29\cdot 10^{-9}$	$4.29\cdot 10^{-3}$
30	$3.59\cdot 10^{-9}$	$3.59\cdot 10^{-3}$
45	$4.34\cdot 10^{-9}$	$4.34\cdot 10^{-3}$



**Figura 6.1:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilizzazione nel sistema col contattore a membrana con le fibre in polipropilene fissando la pompa peristaltica a  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

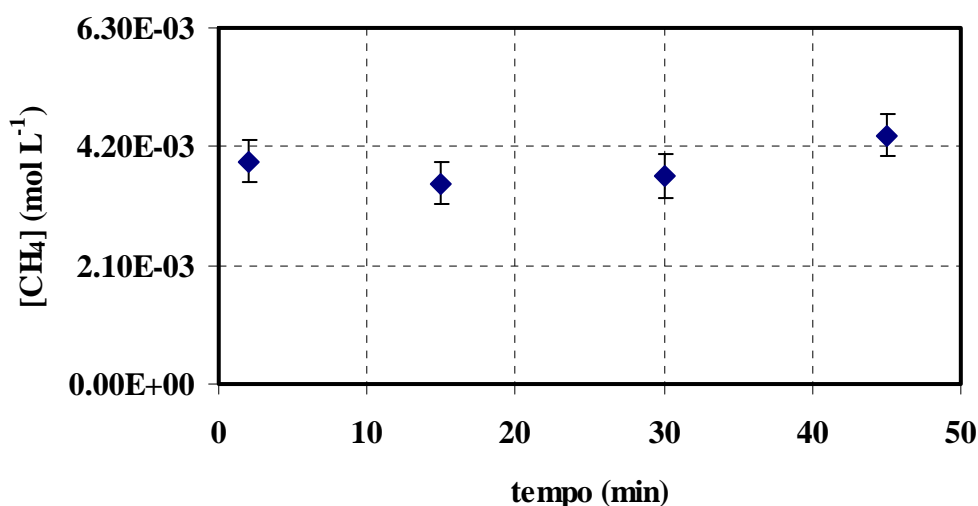
Come si può vedere, la solubilizzazione del metano nella fase acquosa è praticamente istantanea, con il valore di concentrazione al tempo di 2 minuti pari praticamente a quello di regime. I dati ottenuti mostrano che la concentrazione del metano nella soluzione acquosa nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene ed operando con le condizioni operative precedentemente riportate è pari a  $(4.08 \pm 0.27) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 6.1.1.2 Prova di solubilizzazione a $2 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$

I risultati ottenuti fissando il numero di giri della pompa peristaltica pari a  $2 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  sono riportati in Tabella 6.2 come moli e concentrazione di metano in soluzione acquosa, ed in Figura 6.2 in termini di concentrazione di metano nella fase acquosa contro il tempo.

**Tabella 6.2:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con il contattore a membrana con le fibre in polipropilene con la pompa regolata a  $2 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2	$3.94\cdot 10^{-9}$	$3.94\cdot 10^{-3}$
15	$3.55\cdot 10^{-9}$	$3.55\cdot 10^{-3}$
30	$3.69\cdot 10^{-9}$	$3.69\cdot 10^{-3}$
45	$4.41\cdot 10^{-9}$	$4.41\cdot 10^{-3}$



**Figura 6.2:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilizzazione nel sistema con il contattore a membrana con le fibre in polipropilene fissando la pompa peristaltica a  $2.0 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Anche in questo caso i dati ottenuti evidenziano che la solubilizzazione del metano nella fase acquosa è praticamente istantanea, poiché il valore di concentrazione ottenuto dopo 2 minuti è già praticamente quello di regime. In particolare, la

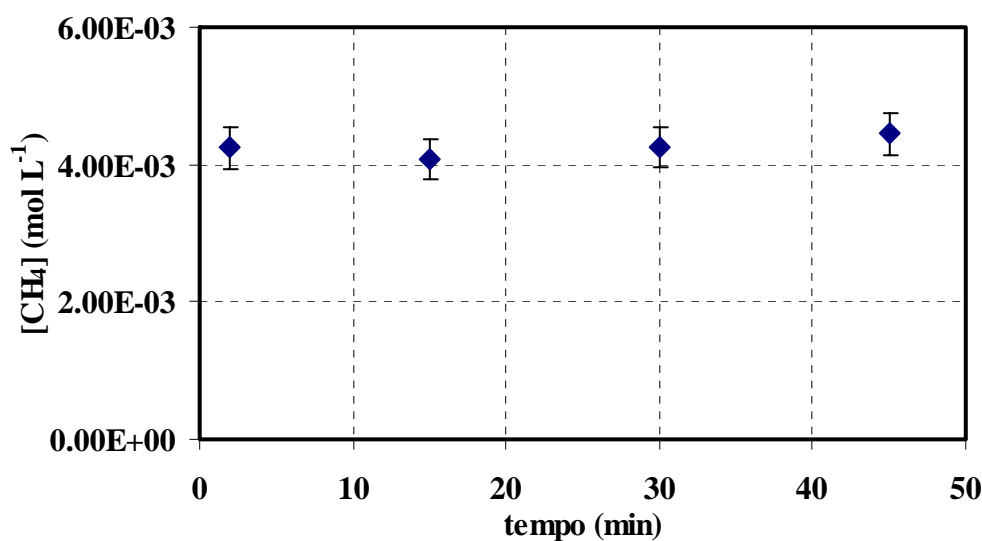
concentrazione misurata di metano nella soluzione acquosa in questo caso è pari a  $(3.90 \pm 0.38) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 6.1.1.3 Prova di solubilizzazione a $2.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$

I risultati ottenuti con la pompa peristaltica regolata a  $2.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  sono riportati in Tabella 6.3 ed in Figura 6.3.

**Tabella 6.3:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con il contattore a membrana con le fibre in polipropilene con la pompa regolata a  $2.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$
2	$4.24 \cdot 10^{-9}$	$4.24 \cdot 10^{-3}$
15	$4.09 \cdot 10^{-9}$	$4.09 \cdot 10^{-3}$
30	$4.25 \cdot 10^{-9}$	$4.25 \cdot 10^{-3}$
45	$4.45 \cdot 10^{-9}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$

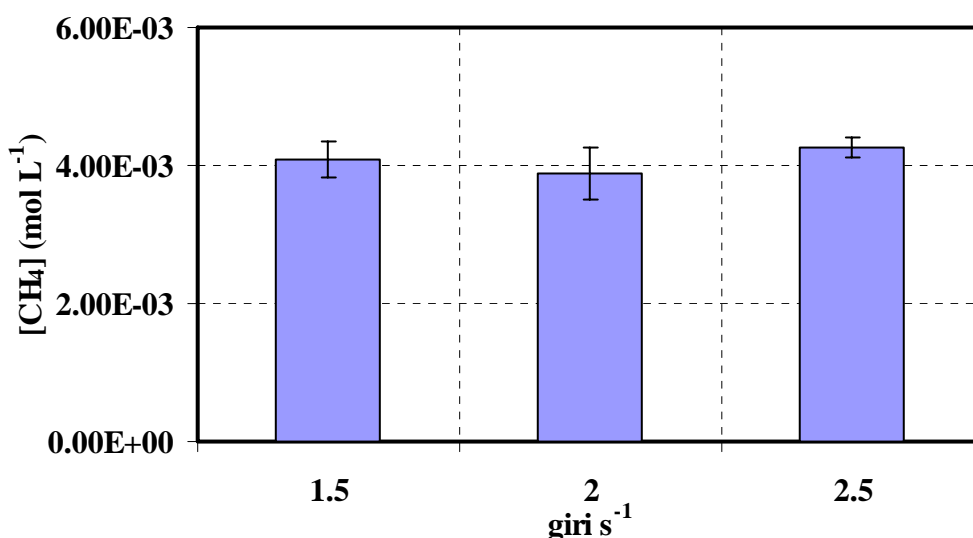


**Figura 6.3:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilizzazione nel sistema con il contattore a membrana con le fibre in polipropilene fissando la pompa peristaltica a  $2.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Ancora una volta la solubilizzazione del metano nella fase acquosa è stata praticamente istantanea. La concentrazione del metano in soluzione misurata in questo caso è pari a  $(4.26 \pm 0.15) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 6.1.1.4 Confronto delle prove di solubilizzazione a diversi numeri di giri della pompa

In Figura 6.4 sono messi a confronto i valori della concentrazione di metano nelle prove effettuate variando il numero di giri al secondo della pompa peristaltica, a parità di tutti gli altri parametri operativi.



**Figura 6.4:** Confronto della concentrazione di metano nel tempo nelle prove di solubilizzazione nel sistema con il contattore a membrana con fibre in polipropilene a diversi numeri di giri al secondo della pompa peristaltica ( $P_{\text{met}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Come evidenziano i dati sperimentali, variando il numero di giri della pompa praticamente non si riscontra variazione della concentrazione di metano in fase acquosa.

Alla luce di questi risultati, si è deciso nelle successive prove di solubilizzazione di operare fissando il numero di giri della pompa peristaltica a  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ , valutando l'influenza che la pressione di alimentazione ha sulla solubilizzazione del metano. È stato scelto il più basso del parametro  $\text{giri}\cdot\text{s}^{-1}$  poiché operare a valori più alti non



produce alcun vantaggio in termini di solubilizzazione del metano, ma comporta una maggiore sollecitazione meccanica del tubo contro il rotore della pompa, che può causare la rottura del tubo stesso.

Confrontando questi risultati con quelli ottenuti nella prova equivalente con il sistema batch operando però alla pressione di 4 bar, per il quale era stata ottenuta una concentrazione pari a  $(4.58 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , si nota come il contattore a membrana abbia permesso di ottenere una concentrazione di metano in fase acquosa molto simile operando però a pressione molto inferiore (1 bar), cioè operando in condizioni più blande. Quanto osservato conferma le nostre aspettative, cioè che alimentando il metano mediante il contattore a membrana la sua solubilizzazione migliora: infatti il metano esce dai pori delle membrane del contattore sottoforma di bollicine, che meglio si solubilizzano nella fase liquida rispetto al battente di gas che insiste sulla fase liquida nel caso del sistema batch. Praticamente, la presenza del contattore a membrana favorisce il raggiungimento di una condizione di sovrassaturazione: infatti, la concentrazione ottenuta con questo contattore  $((4.08 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  è praticamente il doppio del valore ottenuto nelle prove di solubilità (paragrafo 4.1.2) a parità di pressione  $((2.03 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ .

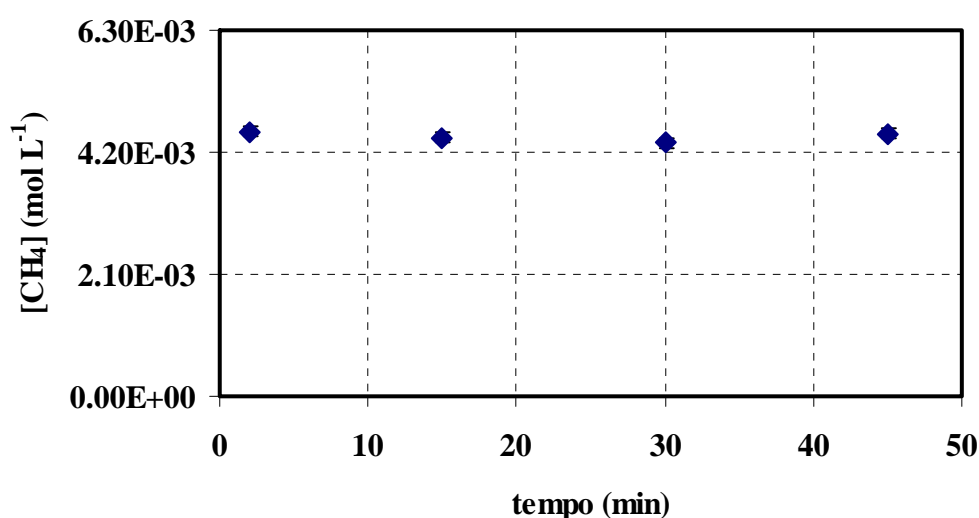
## **6.1.2 Prove di solubilizzazione effettuate variando la pressione di alimentazione del metano**

### *6.1.2.1 Prova di solubilizzazione a 2.5 bar*

I risultati ottenuti nella prova di solubilizzazione operando alla pressione di alimentazione del metano di 2.5 bar sono riportati in Tabella 6.4, in termini di moli di metano e concentrazione del gas in fase acquosa e in Figura 6.5 come concentrazione di metano in soluzione contro il tempo.

**Tabella 6.4:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con le fibre in polipropilene operando alla pressione di alimentazione del metano di 2.5 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 147 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	4.55·10 <sup>-9</sup>	4.55·10 <sup>-3</sup>
15	4.45·10 <sup>-9</sup>	4.45·10 <sup>-3</sup>
30	4.36·10 <sup>-9</sup>	4.36·10 <sup>-3</sup>
45	4.52·10 <sup>-9</sup>	4.52·10 <sup>-3</sup>



**Figura 6.5:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di 2.5 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 147 mL).

I dati ottenuti mostrano come, anche operando con una pressione di metano pari a 2.5 bar, la solubilizzazione del metano nella fase acquosa è praticamente istantanea. Il valore di concentrazione del metano in soluzione raggiunto è pari a  $(4.47 \pm 0.08) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 6.1.2.2 Prova di solubilizzazione a 4 bar

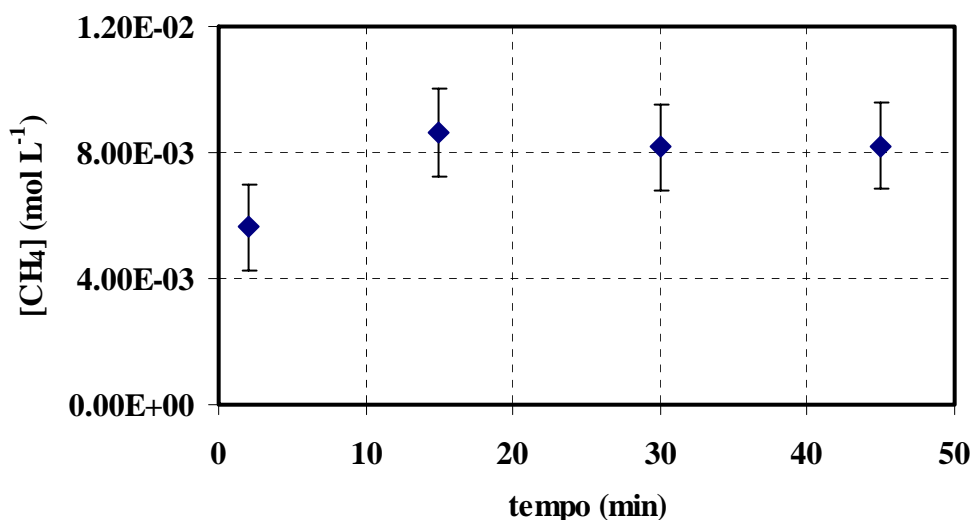
L'ultimo valore di pressione di alimentazione del metano testato è stato pari a 4 bar, che tra l'altro è il valore di pressione utilizzato nelle prove catalitiche effettuate nel

sistema batch. Appare quindi interessante valutare la solubilizzazione del metano nel sistema con contattore a membrana operando a tale pressione.

I risultati ottenuti per ogni campione prelevato sono riportati in Tabella 6.5 in termini di moli solubilizzate e concentrazione del metano in fase acquosa e in Figura 6.6 in termini di concentrazione di metano in soluzione contro il tempo.

**Tabella 6.5:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con le fibre in polipropilene operando alla pressione di 4 bar ( $n$  giri pompa =  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
2	$5.63\cdot 10^{-9}$	$5.63\cdot 10^{-3}$
15	$8.63\cdot 10^{-9}$	$8.63\cdot 10^{-3}$
30	$8.18\cdot 10^{-9}$	$8.18\cdot 10^{-3}$
45	$8.21\cdot 10^{-9}$	$8.21\cdot 10^{-3}$



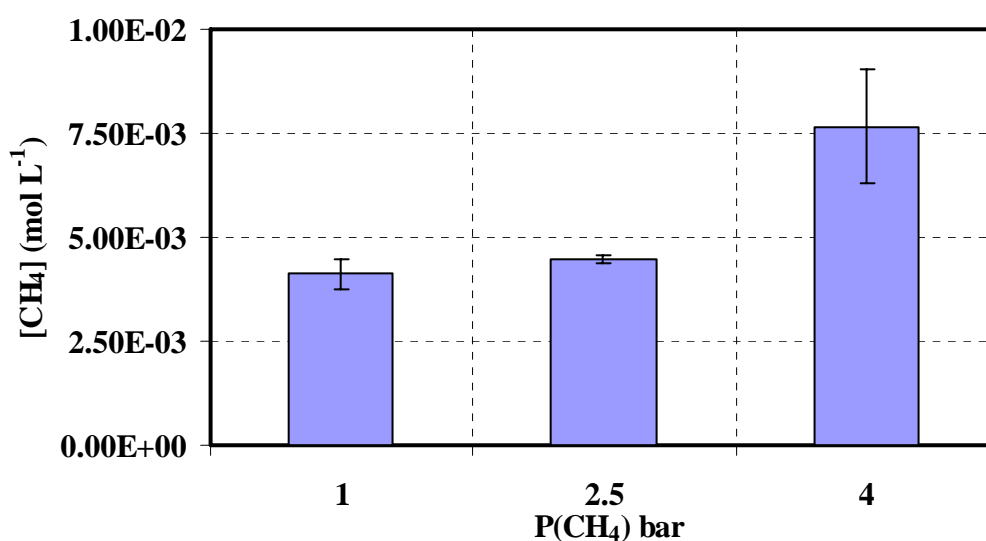
**Figura 6.6:** Andamento della concentrazione di metano nel tempo nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene operando alla pressione di 4 bar ( $n$  giri peristaltica =  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Operando a tale pressione di alimentazione del metano già la concentrazione misurata dopo 2 minuti è superiore rispetto a quella di regime delle prove precedenti. Il valore di regime della concentrazione di metano nella fase acquosa è raggiunto

dopo 15 minuti. I risultati evidenziano che operando a 4 bar con il contattore a membrana la concentrazione del metano in soluzione è  $(7.66 \pm 1.37) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 6.1.2.3 Confronto prove di solubilizzazione a diversa pressione di alimentazione del metano

In Figura 6.7 è riportato il confronto tra i valori della concentrazione del metano nelle prove di solubilizzazione effettuate alle tre diverse pressioni.

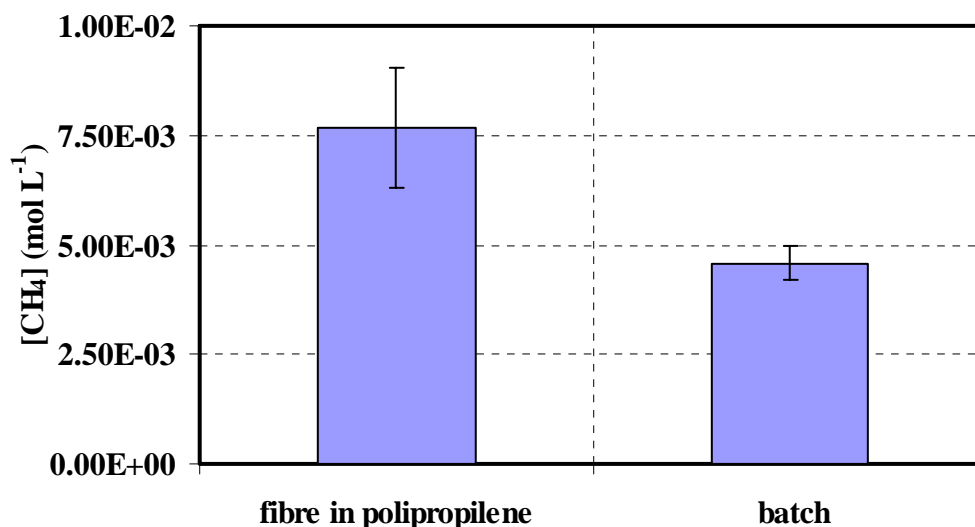


**Figura 6.7:** Confronto della concentrazione di metano nelle prove di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alle tre diverse pressioni di alimentazione del metano ( $n$  giri pompa =  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Come ci si poteva aspettare, lavorando a 4 bar si ottiene il valore massimo di concentrazione del metano in fase acquosa.

#### 6.1.2.4 Confronto prove di solubilizzazione nel contattore a membrana con fibre in polipropilene e nel reattore batch alla pressione di 4 bar

In Figura 6.8 sono messi a confronto i valori della concentrazione di metano in fase acquosa nelle prove di solubilizzazione effettuate nel sistema con contattore a membrana e nel reattore batch alla pressione di 4 bar.



**Figura 6.8:** Confronto della concentrazione di metano nelle prove di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene e nel reattore batch alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 147 mL nel reattore a membrana; 60 mL nel reattore batch).

È evidente che la presenza del contattore a membrana migliora la solubilizzazione del metano in fase acquosa. Infatti, il valore di concentrazione ottenuto a 4 bar con il contattore a membrana in esame ( $(7.66 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) è quasi il doppio di quello ottenuto alla stessa pressione con il reattore batch ( $(4.58 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Quindi, i risultati ottenuti confermano quelle che erano le nostre aspettative, e cioè che la presenza del contattore a membrana migliora la solubilizzazione del metano nella fase acquosa rispetto al sistema in batch. Infatti, operando con il contattore a membrana il gas viene disperso nella fase liquida sotto forma di micro bolle, favorendo in questo modo il raggiungimento di una condizione di sovrassaturazione. Quanto appena detto è confermato dall'immagine fotografica riportata in Figura 6.9,

nella quale si vedono chiaramente le micro bolle di gas disperse nella soluzione acquosa.



**Figura 6.9:** Immagine fotografica della soluzione uscente dal contattore a membrane con le fibre in polipropilene durante le prove di solubilizzazione del metano ( $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

## 6.2 Sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene

Il secondo contattore a membrana considerato nel presente lavoro sperimentale è stato quello realizzato con al suo interno 4 membrane capillari in polipropilene, le cui caratteristiche sono riportate nel terzo capitolo.

Il valore del numero di Reynolds (Re) è in questo caso pari a 345, valore molto simile a quello ottenuto operando con la stessa portata col contattore a membrana con le fibre (326), il che dimostra che tali due contattori, pur nella loro diversità sono caratterizzati da una fluidodinamica simile.

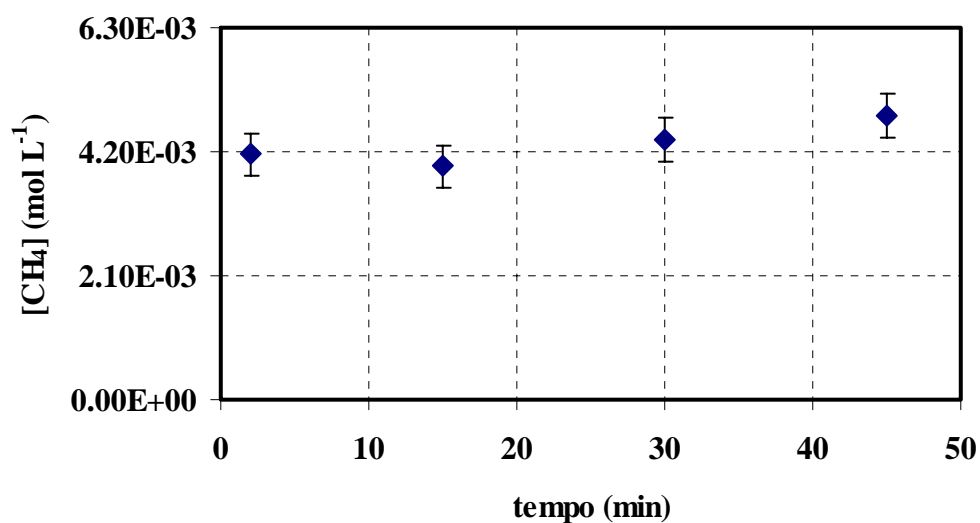
Il volume della fase acquosa necessario a riempire il circuito in questo caso è stato pari a 120 mL.

### 6.2.1 Prova di solubilizzazione a 1 bar

I risultati ottenuti lavorando alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar sono riportati in Tabella 6.6 in termini di moli solubilizzate e concentrazione del metano in fase acquosa e in Figura 6.10 in termini di concentrazione di metano in soluzione contro il tempo.

**Tabella 6.6:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con le membrane capillari in polipropilene operando alla pressione di 1 bar ( $n$  giri pompa =  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL).

Tempo (min)	Moli $\text{CH}_4$	$[\text{CH}_4]$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2	$4.15\cdot 10^{-9}$	$4.15\cdot 10^{-3}$
15	$3.95\cdot 10^{-9}$	$3.95\cdot 10^{-3}$
30	$4.40\cdot 10^{-9}$	$4.40\cdot 10^{-3}$
45	$4.80\cdot 10^{-9}$	$4.80\cdot 10^{-3}$



**Figura 6.10:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene alla pressione di 1 bar ( $n$  giri pompa =  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL).

L'andamento della concentrazione di metano in fase acquosa nel tempo evidenzia come anche operando con questo contattore a membrana la solubilizzazione del metano nella fase acquosa è praticamente istantanea; in particolare il valore di concentrazione del metano in fase acquosa alla pressione di 1 bar è pari a  $(4.33 \pm 0.37) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

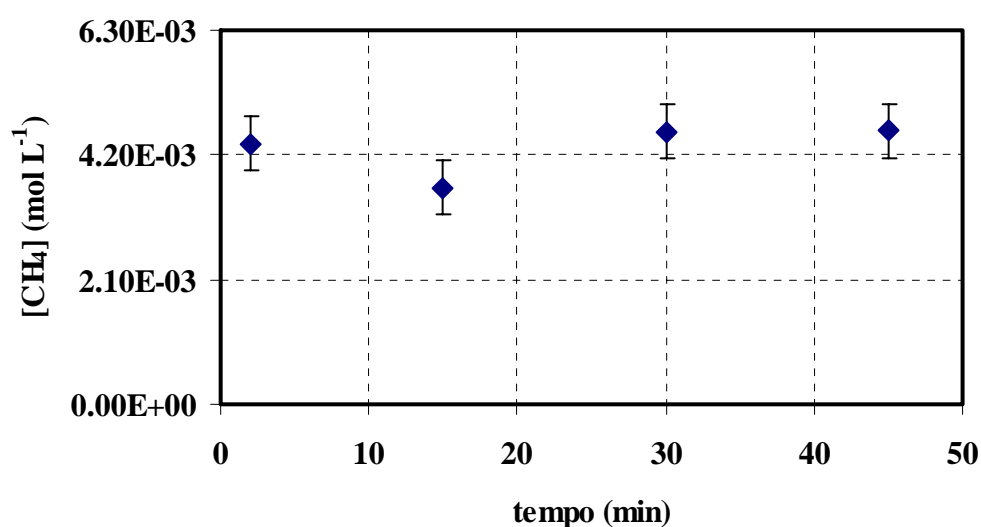
### 6.2.2 Prova di solubilizzazione a 2.5 bar

I risultati ottenuti nella prova di solubilizzazione a 2.5 bar sono riportati in Tabella 6.7 in termini di moli solubilizzate e concentrazione del metano in fase acquosa e in Figura 6.11 in termini di concentrazione in soluzione del metano contro il tempo.



**Tabella 6.7:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene operando alla pressione di 2.5 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 120 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	4.39·10 <sup>-9</sup>	4.39·10 <sup>-3</sup>
15	3.64·10 <sup>-9</sup>	3.64·10 <sup>-3</sup>
30	4.59·10 <sup>-9</sup>	4.59·10 <sup>-3</sup>
45	4.60·10 <sup>-9</sup>	4.60·10 <sup>-3</sup>



**Figura 6.11:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene alla pressione di 2.5 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 120 mL).

Ancora una volta la concentrazione riscontrata all'interno della fase acquosa dopo 2 minuti è praticamente quella di regime. Il valore della concentrazione di metano nella fase acquosa è pari a  $(4.31 \pm 0.45) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

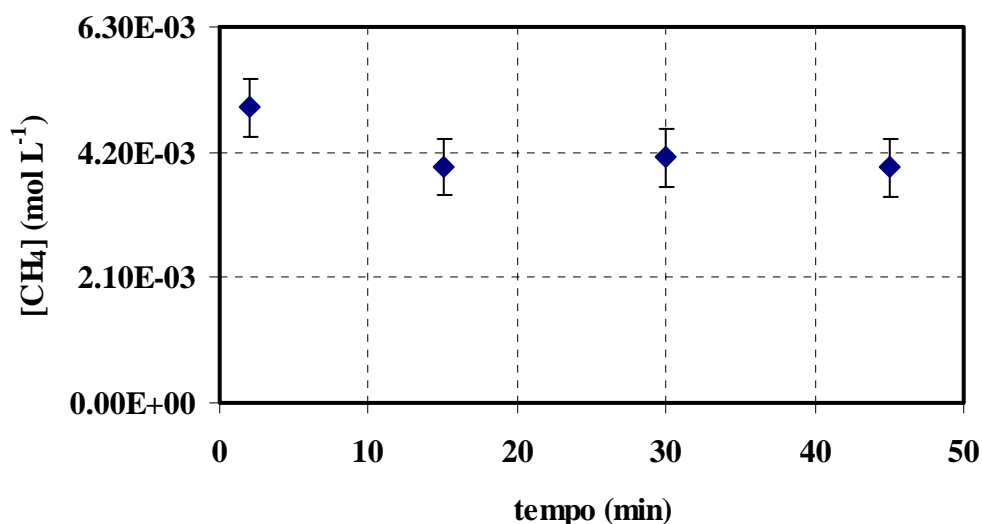
### 6.2.3 Prova di solubilizzazione a 4 bar

I risultati ottenuti nella prova di solubilizzazione realizzata alla pressione di alimentazione di metano pari a 4 bar sono riportati in Tabella 6.8 come moli

solubilizzate e concentrazione di metano in fase acquosa, ed in Figura 6.12 è riportato l'andamento della concentrazione di metano in soluzione nel tempo.

**Tabella 6.8:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene operando alla pressione di 4 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 120 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	4.95·10 <sup>-9</sup>	4.95·10 <sup>-3</sup>
15	3.95·10 <sup>-9</sup>	3.95·10 <sup>-3</sup>
30	4.12·10 <sup>-9</sup>	4.12·10 <sup>-3</sup>
45	3.94·10 <sup>-9</sup>	3.94·10 <sup>-3</sup>

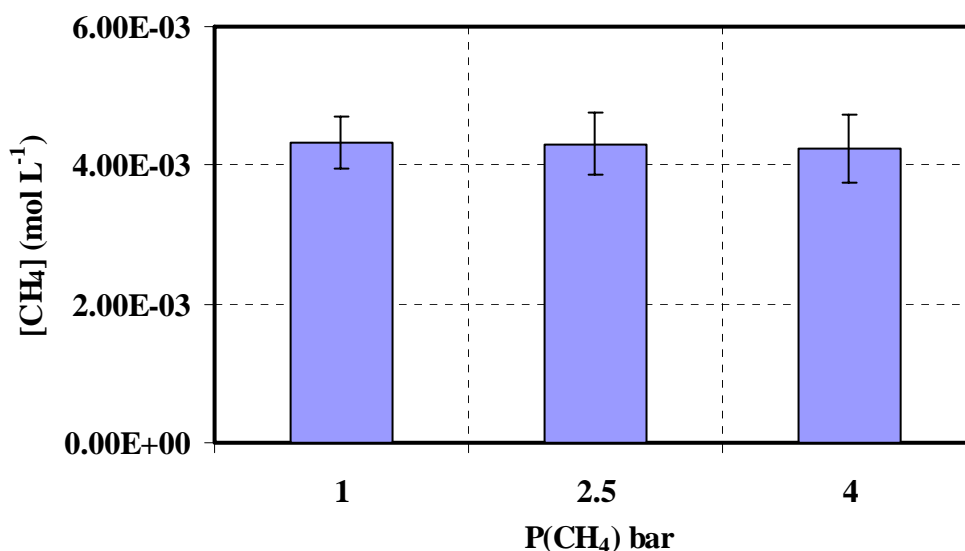


**Figura 6.12:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene alla pressione di 4 bar (pompa peristaltica = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 120 mL).

Il valore di concentrazione del metano in soluzione raggiunto in quest'ultimo caso è simile ai valori ottenuti operando con il contattore a membrana in esame ed alle altre due pressioni operative:  $(4.24 \pm 0.48) \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 6.2.4 Confronto prove di solubilizzazione a diversa pressione di alimentazione del metano

In Figura 6.12 sono messi a confronto i valori della concentrazione del metano alle tre diverse pressioni di alimentazione.



**Figura 6.12:** Confronto della concentrazione di metano nelle prove di solubilizzazione nel sistema con contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene variando la pressione di alimentazione del metano (pompa peristaltica =  $1.5 \text{ giri}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL).

I risultati mostrano chiaramente come in questo tipo di contattore a membrana, a differenza di quello testato precedentemente, la variazione della pressione di alimentazione del metano non comporta alcuna variazione della sua concentrazione in fase acquosa. Infatti le concentrazioni di metano in fase acquosa in questo set di prove variano in un range compreso tra  $4.24\cdot 10^{-3}$  e  $4.33\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ : valori molto simili a quelli misurati nel reattore batch alla pressione di 4 bar.

Quindi i risultati qui riportati evidenziano complessivamente che il contattore a membrana con membrane capillari in polipropilene non aumenta la concentrazione del metano nella fase acquosa.

Comunque, la presenza del contattore a membrane capillari migliora la solubilizzazione del metano rispetto a quella in batch, intesa come dispersione del

gas nella fase acquosa. In pratica, a parità di moli di metano disciolte in fase liquida per unità di volume, nel sistema con contattore a membrana le moli di metano risultano più finemente disperse nella fase gassosa. Come conseguenza di ciò aumenta la superficie di contatto gas/liquido, come risulta evidente dall'immagine fotografica riportata in Figura 6.13, nella quale si vedono le bollicine contenute nella soluzione uscente dal contattore a membrane capillari.



**Figura 6.13:** Immagine fotografica della soluzione uscente dal contattore a membrane con le fibre in polipropilene durante le prove di solubilizzazione del metano ( $P_{\text{met}} = 4$  bar;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

### 6.3 Sistema con contattore a membrana con membrana tubolare ceramica

L'ultimo sistema a membrana considerato è stato quello realizzato con la membrana tubolare ceramica nel modulo metallico Membralox®.

Il valore del numero di Reynolds (Re) è in questo caso pari a 335, valore molto simile a quelli ottenuti operando con la stessa portata con i due contattori precedenti, il che dimostra che i tre contattori utilizzati nel presente lavoro sono caratterizzati da una fluidodinamica simile.

Il volume della fase acquosa necessario a riempire il circuito con questo contattore a membrana è stato pari a 133 mL.

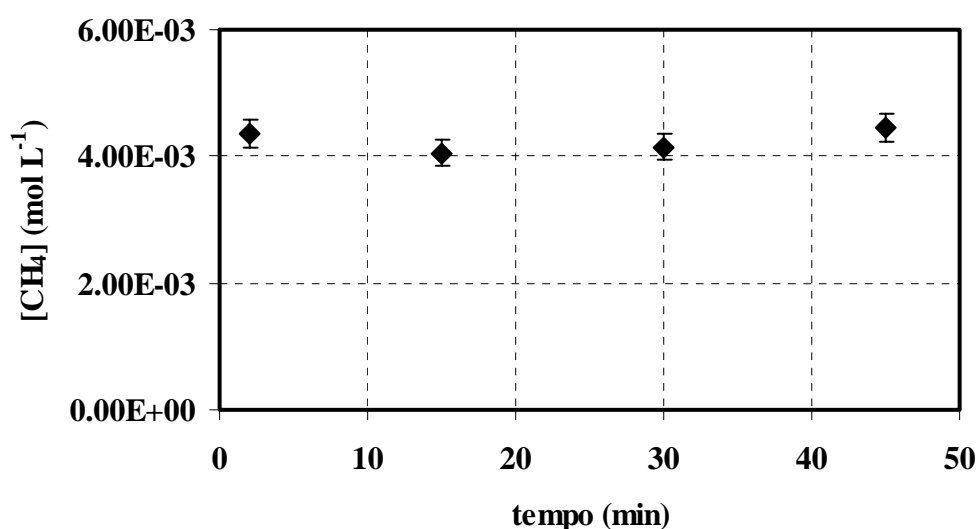
#### 6.3.1 Prova di solubilizzazione a 1 bar

Come nelle prove realizzate con gli altri due contattori a membrana, il primo valore di pressione considerato è stato pari a 1 bar. In Tabella 6.9 sono riportate le moli del metano solubilizzate e la concentrazione del metano in fase acquosa per ogni campione prelevato.

**Tabella 6.9:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore con membrana ceramica operando alla pressione di 1 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	4.25·10 <sup>-9</sup>	4.25·10 <sup>-3</sup>
15	4.05·10 <sup>-9</sup>	4.05·10 <sup>-3</sup>
30	4.15·10 <sup>-9</sup>	4.15·10 <sup>-3</sup>
45	4.45·10 <sup>-9</sup>	4.45·10 <sup>-3</sup>

In Figura 6.14 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in soluzione.



**Figura 6.14:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con membrana tubolare ceramica alla pressione di 1 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

Alla pressione di 1 bar, per il sistema con contattore con la membrana ceramica la concentrazione di metano in fase acquosa è  $(4.25 \pm 0.18) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

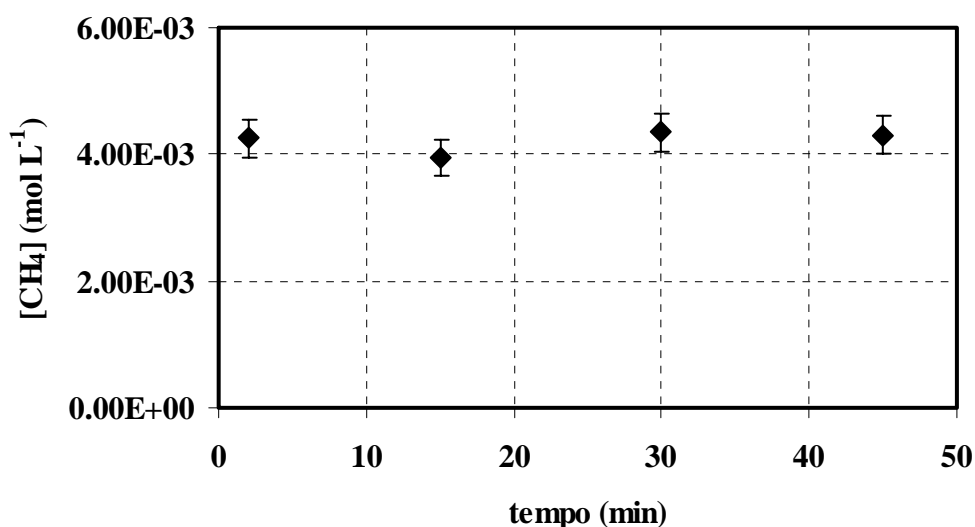
### 6.3.2 Prova di solubilizzazione a 2.5 bar

In Tabella 6.10 sono riportate le moli del metano solubilizzate e la concentrazione del metano in fase acquosa per ogni campione prelevato nella prova di solubilizzazione del metano effettuata alla pressione di alimentazione di 2.5 bar.

**Tabella 6.10:** Moli solubilizzate e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione nel sistema con contattore con membrana ceramica operando alla pressione di 2.5 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	$4.25 \cdot 10^{-9}$	$4.25 \cdot 10^{-3}$
15	$3.95 \cdot 10^{-9}$	$3.95 \cdot 10^{-3}$
30	$4.35 \cdot 10^{-9}$	$4.35 \cdot 10^{-3}$
45	$4.30 \cdot 10^{-9}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$

In Figura 6.15 è riportato l'andamento nel tempo della concentrazione del metano in soluzione.



**Figura 6.15:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con membrana tubolare ceramica alla pressione di 2.5 bar (n giri peristaltica = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

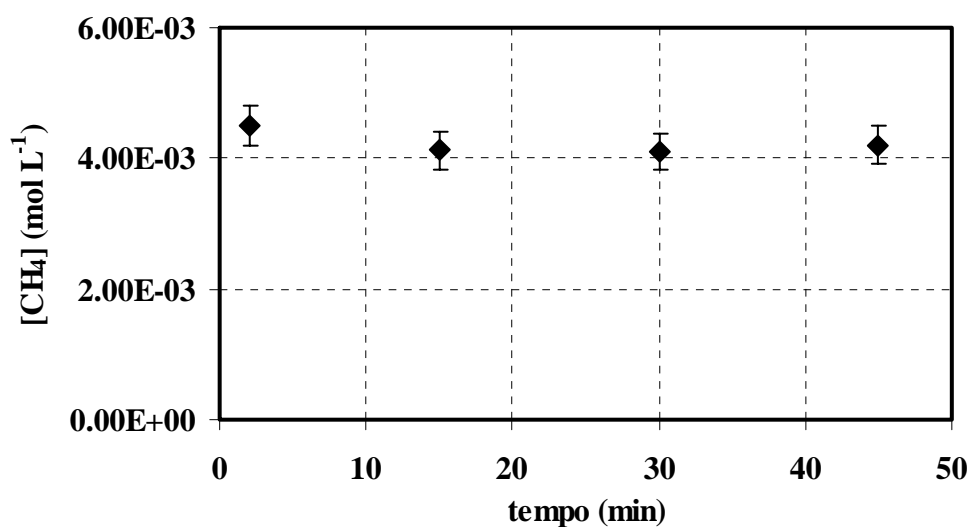
In questo secondo caso la concentrazione del metano in fase acquosa è pari a  $(4.21 \pm 0.18) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 6.3.3 Prova di solubilizzazione a 4 bar

I risultati ottenuti nella prova di solubilizzazione effettuata lavorando alla pressione di 4 bar sono riportati in Tabella 6.11 in termini di moli di metano solubilizzate e di concentrazione del metano in fase acquosa ed in Figura 6.16 in termini di concentrazione del gas in funzione del tempo.

**Tabella 6.11:** Moli e concentrazione di metano nella fase acquosa nella prova di solubilizzazione con il sistema con contattore con membrana ceramica operando alla pressione di 4 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

Tempo (min)	Moli CH <sub>4</sub>	[CH <sub>4</sub> ] (mol·L <sup>-1</sup> )
2	$4.50 \cdot 10^{-9}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$
15	$4.13 \cdot 10^{-9}$	$4.13 \cdot 10^{-3}$
30	$4.10 \cdot 10^{-9}$	$4.10 \cdot 10^{-3}$
45	$4.20 \cdot 10^{-9}$	$4.20 \cdot 10^{-3}$



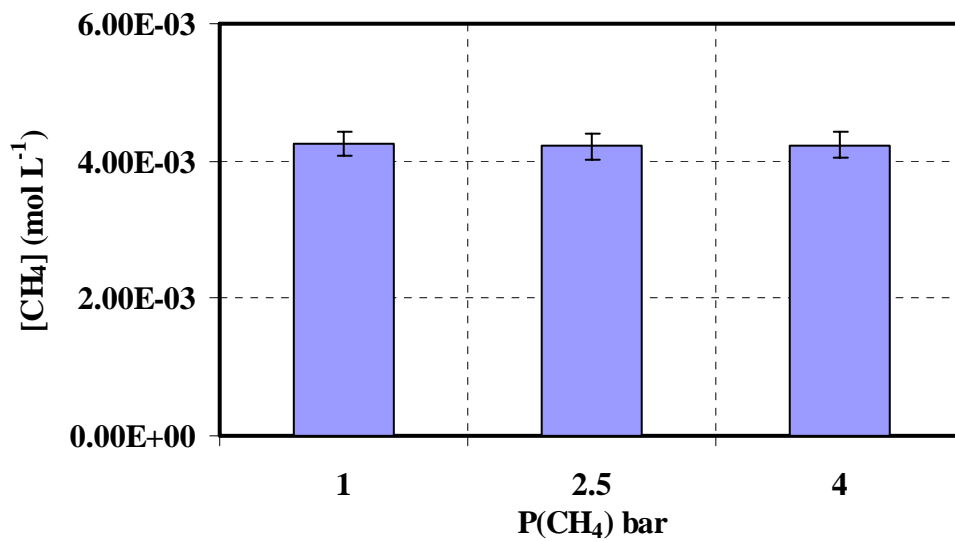
**Figura 6.16:** Andamento nel tempo della concentrazione di metano nella prova di solubilizzazione nel sistema con membrana tubolare ceramica alla pressione di 4 bar (n giri pompa = 1.5 giri·s<sup>-1</sup>; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

Quindi, alimentando il metano mediante il contattore con la membrana ceramica alla pressione di 4 bar la concentrazione di metano solubilizzata nella fase acquosa è  $(4.23 \pm 0.18) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 6.3.4 Confronto prove di solubilizzazione nel sistema con contattore con membrana ceramica a diverse pressioni di alimentazione del metano

In Figura 6.17 sono messi a confronto i valori della concentrazione del metano in fase acquosa nelle prove di solubilizzazione nel sistema con contattore con la membrana ceramica effettuate alle tre diverse pressioni di alimentazione di metano.



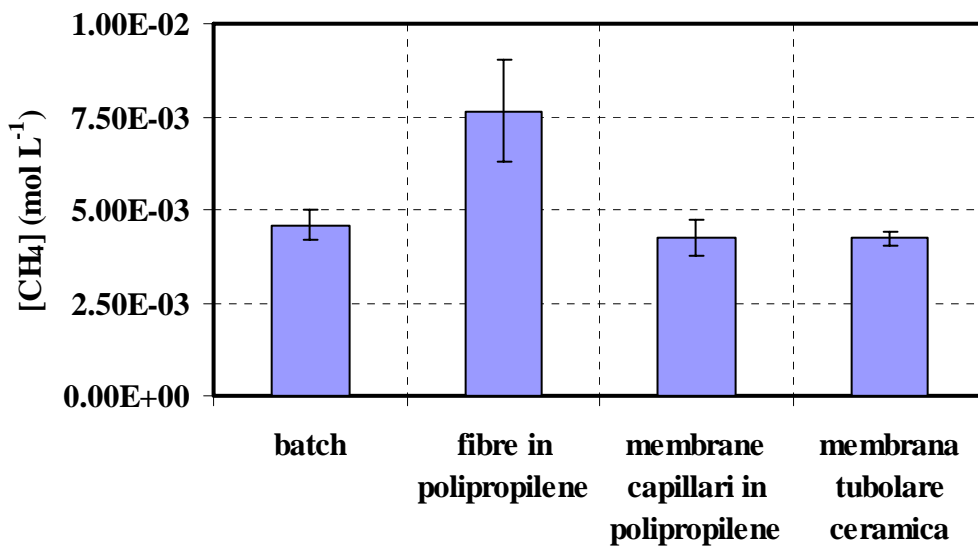


**Figura 6.17:** Confronto della concentrazione di metano nelle prove di solubilizzazione nel sistema a membrana tubolare ceramica variando la pressione di alimentazione del metano (n giri pompa = 1.5 giri; T = 25°C; volume fase acquosa = 133 mL).

Come si può notare dai dati sperimentali, così come è avvenuto utilizzando il contattore a membrana con membrane capillari di polipropilene, anche nel caso del sistema con contattore con la membrana tubolare ceramica la concentrazione del metano in fase acquosa non aumenta all'aumentare della pressione di alimentazione del gas.

#### **6.4 Confronto prove di solubilizzazione nei sistemi con i tre contattori a membrana e nel reattore batch alla pressione di 4 bar**

In Figura 6.18 sono messi a confronto i valori della concentrazione del metano in fase acquosa ottenuti nei sistemi con i tre diversi contattori a membrana e nel reattore batch alla pressione di alimentazione di metano pari a 4 bar.



**Figura 6.18:** Confronto della concentrazione di metano in fase acquosa nelle prove di solubilizzazione effettuate nei sistemi con i tre contattori a membrana testati e nel reattore batch lavorando alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar (n giri pompa = 1.5 giri; T = 25°C).

Dall'analisi dei dati sperimentali riportati in Figura 6.18 risulta che, per il sistema con contattore a membrana costituito dalle membrane capillari in polipropilene e per il sistema con contattore contenente la membrana ceramica la concentrazione di metano nella fase acquosa a 4 bar è praticamente la stessa di quella ottenuta nel reattore batch, mentre nel caso del sistema con fibre in polipropilene il valore di solubilità è quasi il doppio. In pratica operando con le fibre in polipropilene si ottiene una soluzione sovrasatura di metano, mentre con gli altri due contattori non si riesce ad andare oltre la condizione di saturazione. Questo risultato può dipendere dalle diverse dimensioni dei pori delle fibre rispetto agli altri due sistemi a membrana. Infatti la dimensione dei pori delle fibre in polipropilene è di 0.03  $\mu\text{m}$ , un ordine di grandezza più piccolo rispetto al valore di 0.2  $\mu\text{m}$  che è la dimensione dei pori presenti nelle membrane capillari in polipropilene e nella membrana tubolare ceramica. La minore dimensione dei pori favorisce la formazione di bolle di metano di dimensione inferiore (micro bolle), come risulta evidente dal confronto delle immagini fotografiche riportate nelle Figure 6.9 e 6.13. Queste micro bolle si disperdono nella fase acquosa, migliorando la solubilizzazione fino all'ottenimento di una soluzione sovrasatura. Come detto all'inizio del presente capitolo, come

conseguenza dell'aumento della concentrazione di metano e del suo grado di dispersione in fase acquosa, è lecito aspettarsi una maggiore produttività del sistema catalitico, sia perché aumenta la quantità di substrato disponibile all'ossidazione, sia perché aumenta la superficie di contatto gas/liquido.

Nel caso dei contattori a membrana con le membrane capillari in polipropilene e con la membrana tubolare ceramica le bolle di gas che comunque si formano e si disperdono nella fase liquida hanno dimensioni maggiori di quelle ottenute con le fibre. Comunque, nonostante non si riesca ad andare oltre la condizione di saturazione, anche questi due contattori migliorano la solubilizzazione del metano in fase acquosa, nel senso che a parità di moli di metano disciolte per unità di volume, nel sistema con tali contattori a membrana le moli di metano risultano più finemente disperse nella fase liquida. Questa migliore dispersione di gas permette l'ottenimento di una superficie di contatto tra la fase gassosa che rappresenta il substrato da ossidare e quella acquosa che contiene gli agenti ossidanti maggiore rispetto a quella presente nel reattore batch. Infatti, nel reattore batch la superficie di contatto è semplicemente quella che separa i 60 mL di fase acquosa dai 30 mL di fase gassosa (sezione del reattore), mentre utilizzando i contattori a membrana la superficie di contatto è la sommatoria delle superfici di contatto tra ogni singola bolla e la fase acquosa in cui essa è dispersa. Quindi, anche operando con tali contattori a membrana è lecito aspettarsi un miglioramento delle performance catalitiche del sistema in esame.

# CAPITOLO SETTIMO

## Prove di ossidazione parziale del metano nei sistemi con contattore a membrana

Dopo la caratterizzazione dei sistemi con contattore a membrana mediante le prove di solubilizzazione del metano in fase acquosa riportate nel capitolo precedente, si è proceduto alla realizzazione delle prove di ossidazione parziale del metano operando in tali sistemi. Quello che ci si aspetta come conseguenza dell'introduzione del contattore a membrana, che effettivamente migliora la solubilizzazione del substrato organico da ossidare in fase acquosa, è che vi sia un aumento delle performance del sistema catalitico considerato.

Le condizioni operative utilizzate in questa serie di prove sono state quelle determinate nelle prove catalitiche nel reattore batch:

- $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- temperatura:  $25^\circ\text{C}$ ;
- $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH = 2.98).

Il campionamento è stato effettuato con la stessa tempistica delle prove di ossidazione in batch, in modo da poter confrontare in modo diretto i risultati ottenuti in batch con quelli ottenuti nei sistemi con contattore a membrana. In particolare il primo campione è stato prelevato dopo 30 minuti dall'inizio della prova; i successivi campionamenti sono stati condotti ad intervalli di 60 minuti l'uno dall'altro. Tutte le prove catalitiche hanno avuto una durata complessiva di 390 minuti. Ogni campione prelevato è stato immediatamente pretrattato mediante la tecnica SPME e analizzato al GC.

Analisi di alcuni campioni al GC-MS hanno evidenziato che in tutte le prove di ossidazione del metano nei sistemi con contattori a membrana non sono stati riscontrati prodotti di ossidazione del metano diversi da quelli rilevati nei test catalitici in batch.

## 7.1 Prove catalitiche condotte nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene

Il primo sistema considerato è stato quello nel quale il metano è alimentato nella fase acquosa mediante il contattore a membrana con le fibre in polipropilene.

Il volume della soluzione acquosa necessario al riempimento del sistema è stato pari a 147 mL, che è anche il volume totale dell'ambiente di reazione.

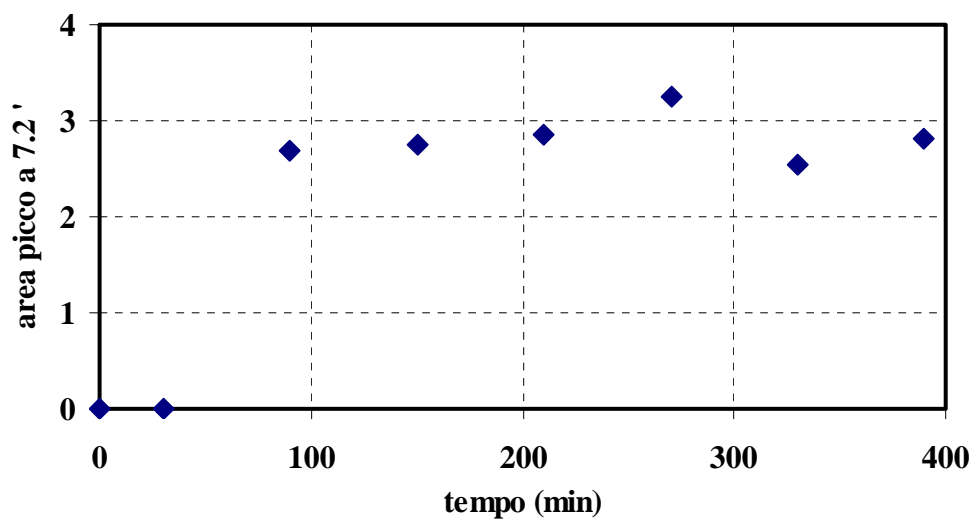
Dal momento che le prove di caratterizzazione hanno evidenziato una maggiore solubilizzazione del metano in fase acquosa, rispetto al batch, già alla pressione di alimentazione di 1 bar, si è deciso inizialmente di testare l'attività catalitica del sistema con contattore a membrana con le fibre a tale pressione.

### 7.1.1 Prova catalitica effettuata alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar

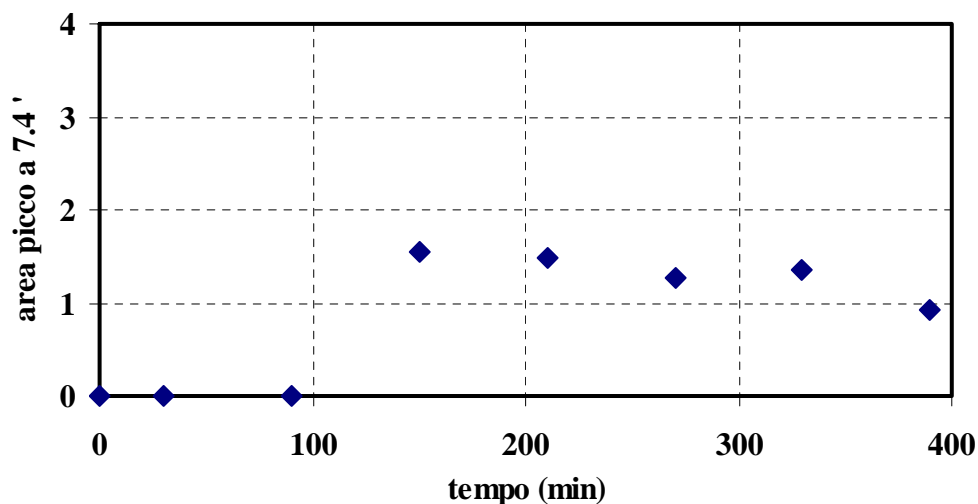
I risultati ottenuti nelle prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrana con le fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar sono riportati in Tabella 7.1 in termini di aree dei picchi con RT pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, e nelle Figure 7.1 e 7.2 come andamento nel tempo delle aree di tali picchi.

**Tabella 7.1:** Aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	0.00	0.00
90	2.69	0.00
150	2.74	1.54
210	2.85	1.49
270	3.26	1.27
330	2.55	1.35
390	2.82	0.92



**Figura 7.1:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.2 minuti nella prova effettuata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).



**Figura 7.2:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 1 bar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

I dati mostrano come lavorando alla pressione di 1 bar i valori delle aree dei due picchi sono molto piccoli, praticamente al limite dell'errore sperimentale.

Si è deciso quindi di realizzare la prova catalitica con le stesse condizioni operative a meno della pressione di alimentazione del metano, che è stata fissata al valore di 4 bar.

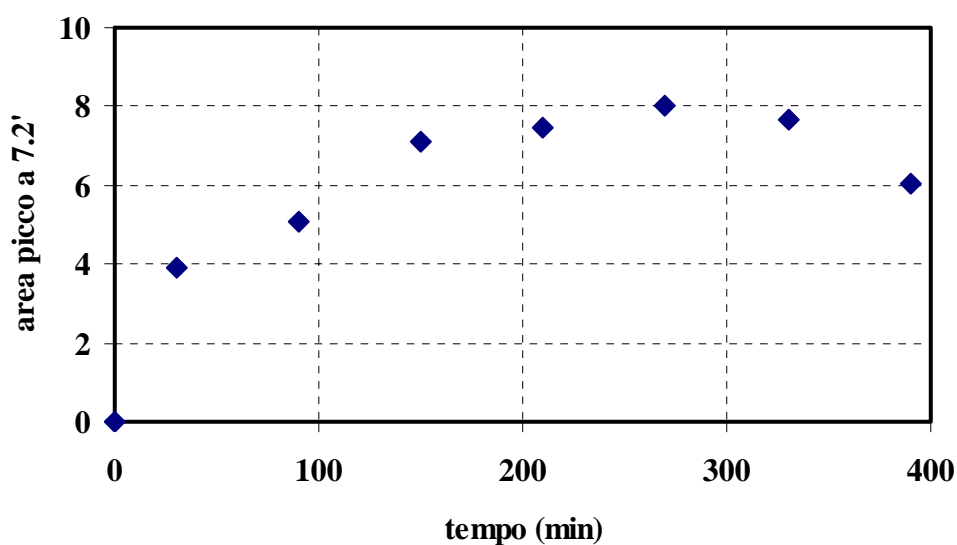
### **7.1.2 Prova catalitica effettuata alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar**

In Tabella 7.2 sono riportati i valori delle aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti per la prova catalitica realizzata lavorando con la pressione di alimentazione del metano pari a 4 bar.

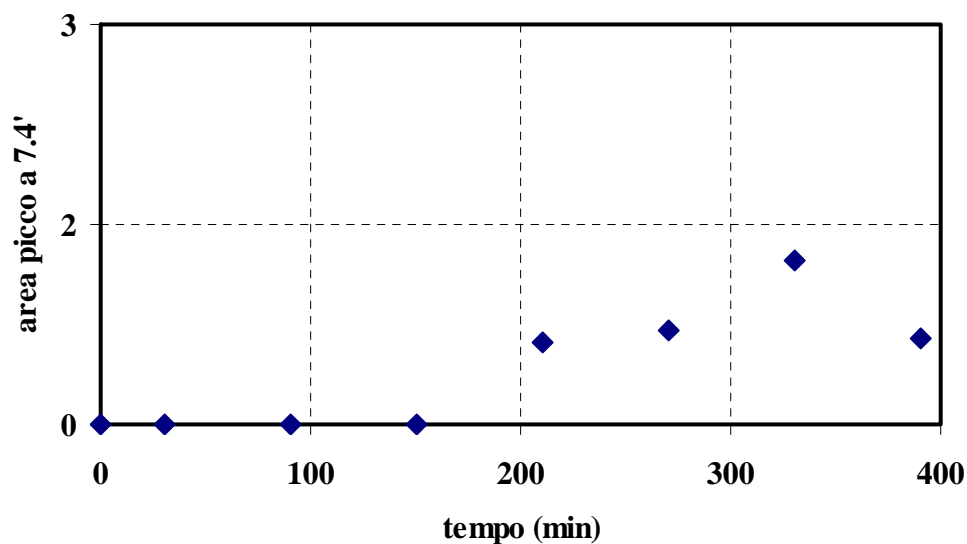
**Tabella 7.2:** Aree dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).

<b>Tempo (min)</b>	<b>Area picco a 7.2 min</b>	<b>Area picco a 7.4 min</b>
0	0.00	0.00
30	3.89	0.00
90	5.06	0.00
150	7.11	0.00
210	7.48	0.61
270	8.01	0.70
330	7.68	1.23
390	6.02	0.65

In Figura 7.3 e 7.4 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti.



**Figura 7.3:** Andamento nel tempo dell'area del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).



**Figura 7.4:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL).



I risultati ottenuti mostrano che effettuando la prova catalitica a questa pressione di alimentazione del metano, il sistema è più attivo rispetto a quanto osservato operando alla pressione di 1 bar. In particolare il valore massimo dell'area raggiunto nel caso del picco a 7.2 minuti è 8.01 a 270 minuti, valore che comunque è sensibilmente inferiore a quello registrato lavorando in batch (18.27 dopo 330 minuti). I valori delle aree del picco con RT pari a 7.4 minuti sono invece ancora al limite dell'errore sperimentale.

La minore attività catalitica del sistema con contattore a membrana rispetto a quello operante in batch potrebbe essere dovuta alla presenza del filtro carta riportato in Figura 3.4, che durante la prova sperimentale si è progressivamente ingiallito, evidenziando quindi una massiva deposizione del catalizzatore su di esso. Il filtro carta, come detto in precedenza, è stato introdotto in linea nel sistema con contattore a membrana con le fibre in polipropilene allo scopo di evitare, o quantomeno limitare, i fenomeni di intasamento dovuti alla precipitazione e/o al bloccaggio di agglomerati di catalizzatore all'interno delle fibre cave. La rimozione degli agglomerati di catalizzatore dalla soluzione ricircolata nel sistema, se da un lato risolve i problemi di sporco, dall'altro potrebbe essere la causa dei bassi valori delle aree dei due picchi osservati. Infatti, la deposizione massiva del catalizzatore all'interno del filtro carta causa la diminuzione della concentrazione di catalizzatore nella fase acquosa, con conseguente diminuzione della attività catalitica del sistema. Alla luce di questa ipotesi, si è deciso di testare l'attività catalitica del sistema con contattore a membrana con le fibre lavorando in assenza del filtro carta.

### **7.1.3 Prova catalitica effettuata alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar senza filtro in linea**

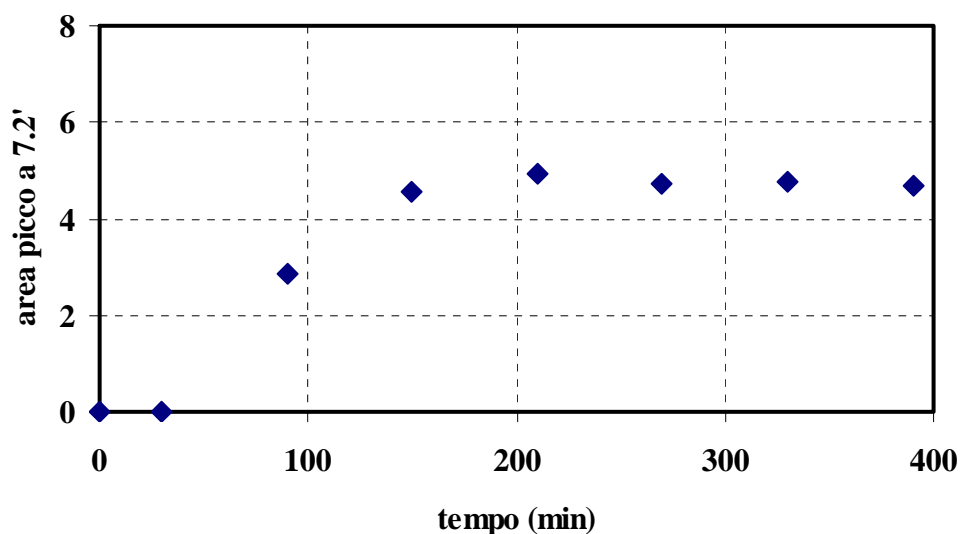
Operando senza filtro carta il volume della soluzione acquosa necessario a riempire l'intero sistema sperimentale è stato pari a 115 mL. Inoltre, con l'obiettivo di limitare la precipitazione di aggregati di catalizzatore che potessero intasare le fibre, si è deciso di operare con una concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  pari alla metà ( $1.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) della concentrazione finora utilizzata.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 7.3 in termini di aree dei picchi con RT pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti.

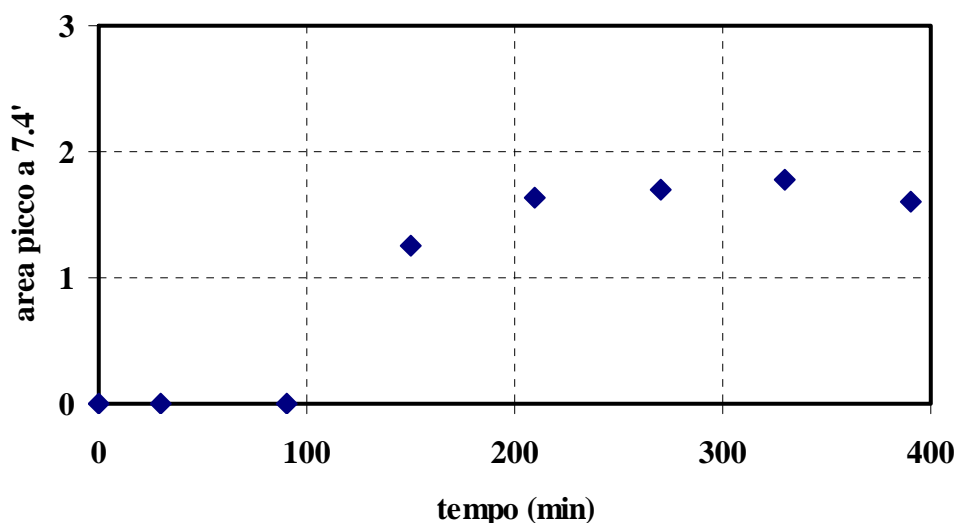
**Tabella 7.3:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar senza filtro in linea ( $[\text{Fe}^{2+}] = 1.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 115 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	0.00	0.00
90	2.87	0.00
150	4.54	1.25
210	4.93	1.63
270	4.74	1.70
330	4.75	1.78
390	4.70	1.60

In Figura 7.5 e 7.6 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree di tali due picchi.



**Figura 7.5:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.2 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar senza filtro in linea ( $[\text{Fe}^{2+}] = 1.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 115 mL).

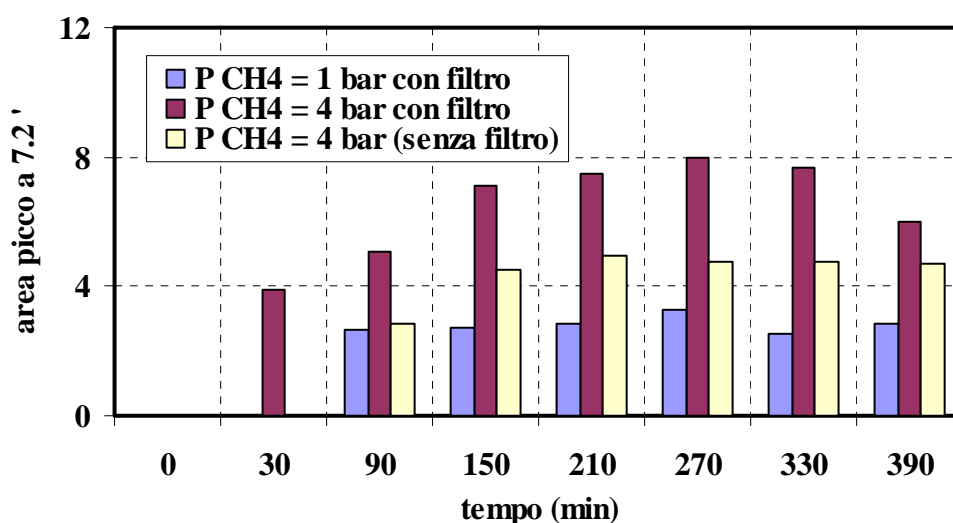


**Figura 7.6:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alla pressione di alimentazione del metano di 4 bar senza filtro in linea ( $[\text{Fe}^{2+}] = 1.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 115 mL).

I risultati ottenuti mostrano che lavorando senza filtro carta in linea e con una concentrazione di catalizzatore inferiore a quella determinata in batch, i valori delle aree del picco a 7.2 sono inferiori a quelli ottenuti nella prova catalitica precedente (valore massimo 4.93 vs. 8.01). Nel caso del picco a 7.4 minuti ancora una volta i valori delle aree sono al limite dell'errore sperimentale.

#### **7.1.4 Confronto prove catalitiche effettuate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene**

In Figura 7.7 sono confrontati gli andamenti nel tempo dell'area dei picchi con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche effettuate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene alle due pressioni operative considerate e con e senza il filtro carta. Gli andamenti del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti non sono considerati nel confronto poiché come detto nella descrizione dei risultati delle singole prove, le aree di tale picco sono al limite dell'errore sperimentale.

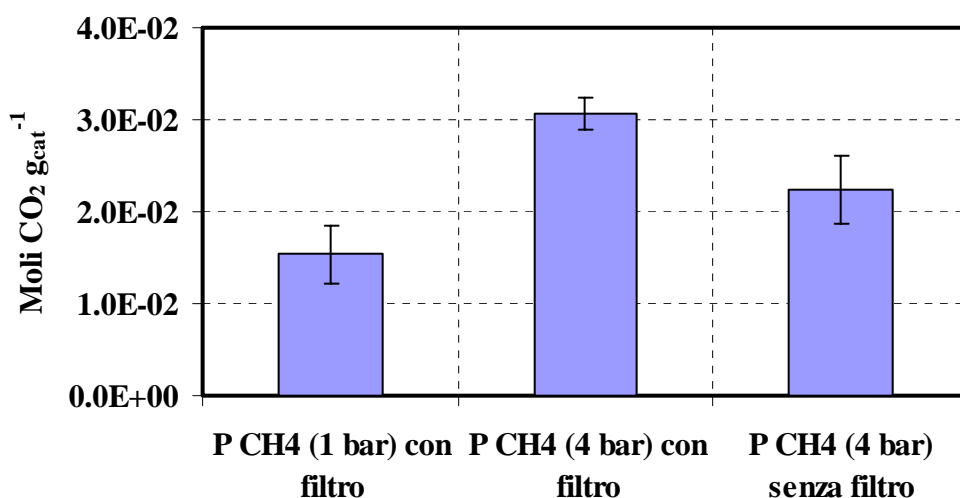


**Figura 7.7:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70$  e  $1.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  nelle prove con e senza filtro carta, rispettivamente;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 e 115 mL nelle prove con e senza filtro, rispettivamente).

Dal confronto risulta chiaro che l'attività catalitica è maggiore lavorando con una pressione di alimentazione del metano di 4 bar. L'assenza del filtro in linea non migliora le prestazioni del sistema, poiché si è costretti a lavorare con una concentrazione di catalizzatore più bassa per evitare problemi legati allo sporco e al successivo intasamento delle fibre.

In Figura 7.8 sono riportate le moli totali di  $\text{CO}_2$  per grammo di catalizzatore prodotte nelle prove in esame.

Globalmente le migliori performance del sistema con contattore a membrana con le fibre sono state ottenute operando a 4 bar con filtro, nonostante la maggiore produzione di  $\text{CO}_2$ , poiché le aree dei due picchi ottenute operando in tal modo sono di gran lunga maggiori rispetto a quelle ottenute ad 1 bar e a 4 bar senza il filtro.



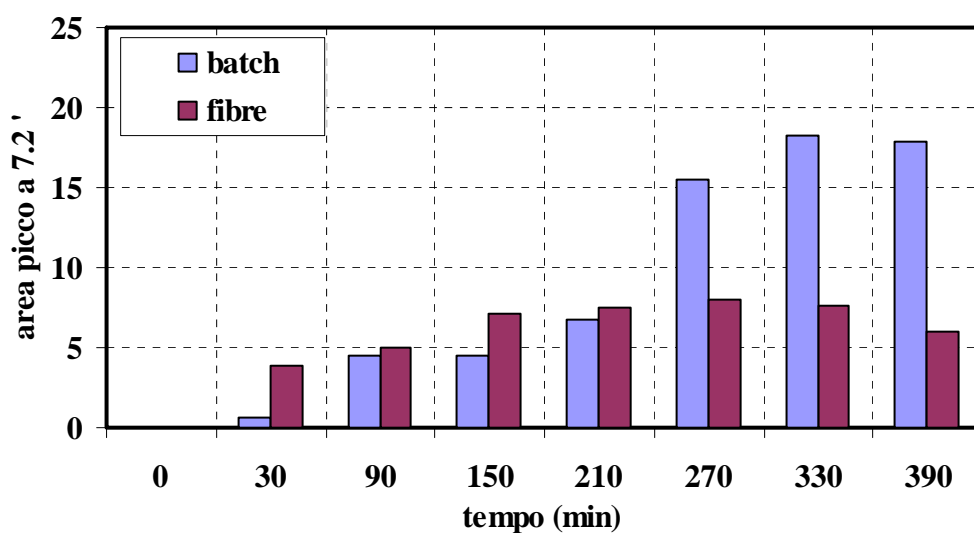
**Figura 7.8:** Confronto delle moli di CO<sub>2</sub> per grammo di catalizzatore prodotte nelle prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene ([Fe<sup>2+</sup>] = 2.70 e 1.33 mmol·L<sup>-1</sup> nelle prove con e senza filtro carta, rispettivamente; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 54.0 mmol·L<sup>-1</sup>; [acido acetico] = 30.7 mmol·L<sup>-1</sup>; T = 25° C; volume fase acquosa = 147 e 115 mL nelle prove con e senza filtro, rispettivamente).

### 7.1.5 Confronto prove catalitiche effettuate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene e nel sistema in batch

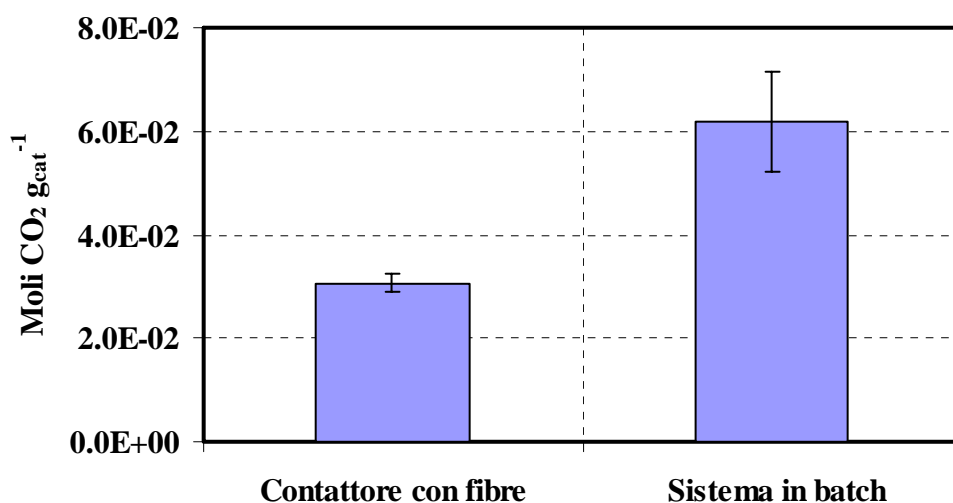
In Figura 7.9 ed in Figura 7.10 sono confrontati i risultati ottenuti nel sistema con contattore a membrana con le fibre operando alla pressione di alimentazione del metano pari a 4 bar con il filtro con quelli ottenuti in batch in termini di area del picco a 7.2 minuti e di produzione di CO<sub>2</sub> per grammo di catalizzatore.

Tali confronti mostrano che la performance catalitica del sistema con contattore a membrana è inferiore a causa della deposizione massiva del catalizzatore sulla superficie del filtro carta, che porta alla diminuzione della concentrazione di catalizzatore in soluzione. Infatti, nonostante il valore delle moli totali di biossido di carbonio per grammo di catalizzatore prodotte nel sistema con contattore a membrana con le fibre ( $3.06 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) sia inferiore rispetto a quello ottenuto nel sistema in batch ( $6.18 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), i valori dell'area del picco a 7.2 ottenuti sono tanto inferiori da poter individuare una performance del sistema con contattore a membrana peggiore di quella ottenuta operando in batch. Quanto appena detto risulta

ancora più evidente considerando che oltre al picco a 7.2 minuti (riportato in Figura 7.9) sarebbe da considerare anche quello a 7.4 minuti che nel caso del contattore a membrana con le fibre è al limite dell'errore sperimentale (in batch aveva raggiunto valori di area relativamente alti).



**Figura 7.9:** Confronto andamento delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nel tempo nelle prove catalitiche condotte in batch e nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL nel sistema a membrana e 60 mL nel sistema in batch).



**Figura 7.10:** Confronto delle moli totali di CO<sub>2</sub> per grammo di catalizzatore prodotte nelle prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrana con fibre in polipropilene e nel sistema in batch ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 147 mL nel sistema a membrana e 60 mL nel sistema in batch).

Quindi, relativamente all'utilizzo del sistema con contattore a membrana con le fibre, si può concludere che tale sistema, pur presentando i vantaggi in termini di solubilizzazione rispetto al batch evidenziati nel capitolo precedente, ha il limite legato alla precipitazione al suo interno del catalizzatore. Per limitare tale fenomeno è stato necessario introdurre il filtro carta sul quale però il catalizzatore si deposita limitando così notevolmente l'attività catalitica del sistema. Nel tentativo di risolvere tale problema si è tentato di lavorare senza filtro carta, con una concentrazione di catalizzatore più bassa rispetto a quella fissata in batch per evitare la precipitazione delle particelle di catalizzatore all'interno delle fibre. Comunque si verifica una diminuzione delle performance del sistema con contattore a membrana con le fibre rispetto a quello operante in batch. Per ovviare a tale problema si è deciso di utilizzare nella realizzazione del contattore a membrana delle membrane con diametro maggiore, che quindi permettessero di lavorare in assenza dei fenomeni di intasamento delle fibre che avevano imposto l'utilizzo del filtro in linea.

## 7.2 Prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrane capillari in polipropilene

Alla luce di quanto detto alla fine del paragrafo precedente, il secondo sistema con contattore a membrana testato è stato quello realizzato con membrane capillari in polipropilene, cioè membrane a geometria cilindrica appartenenti alla categoria successiva (in termini di diametro) a quella delle fibre. In particolare, il diametro interno (lumen) delle membrane utilizzate in questo secondo contattore è pari a 1.7 mm, contro 0.40 mm delle fibre utilizzate nelle prove precedenti.

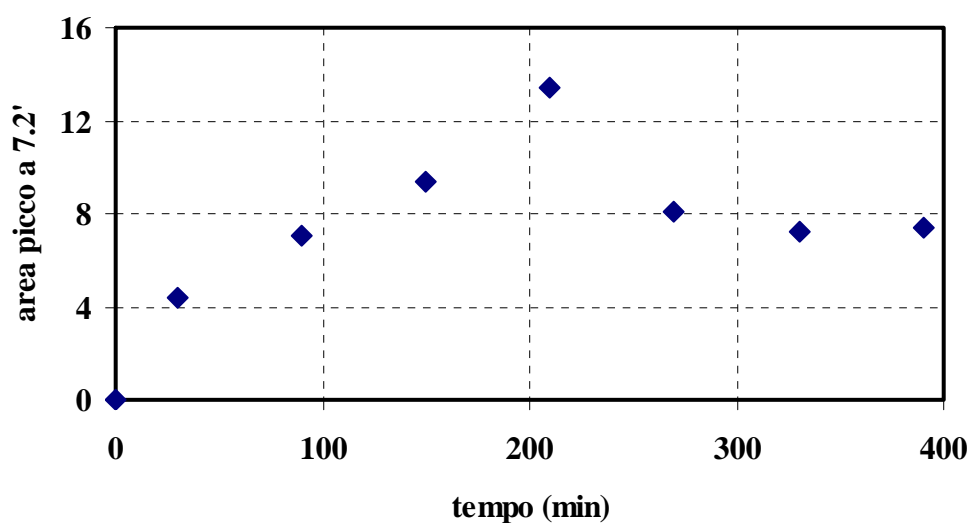
Dal momento che nel sistema con contattore a membrana realizzato con le fibre a parità delle altre condizioni operative le performance catalitiche migliori sono state ottenute alla pressione di alimentazione del metano pari a 4 bar, con questo secondo tipo di contattore a membrana si è deciso di lavorare direttamente a tale pressione.

I risultati ottenuti nelle prove catalitiche alimentando il metano mediante il contattore a membrana con le membrane capillari sono riportati in Tabella 7.4 in termini di aree dei picchi con RT pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, ed in Figura 7.11 e 7.12 come andamenti nel tempo delle aree di tali due picchi.

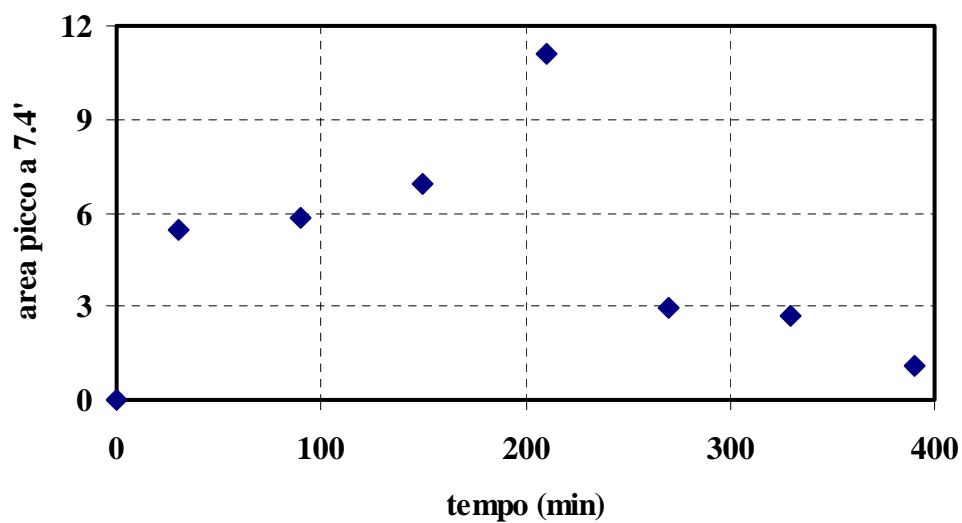
**Tabella 7.4:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti ottenuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrane capillari ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0	0
30	4.39	5.48
90	7.04	5.87
150	9.40	6.94
210	13.45	11.09
270	8.10	2.94
330	7.24	2.70
390	7.43	1.10





**Figura 7.11:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.2 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrane capillari ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ).

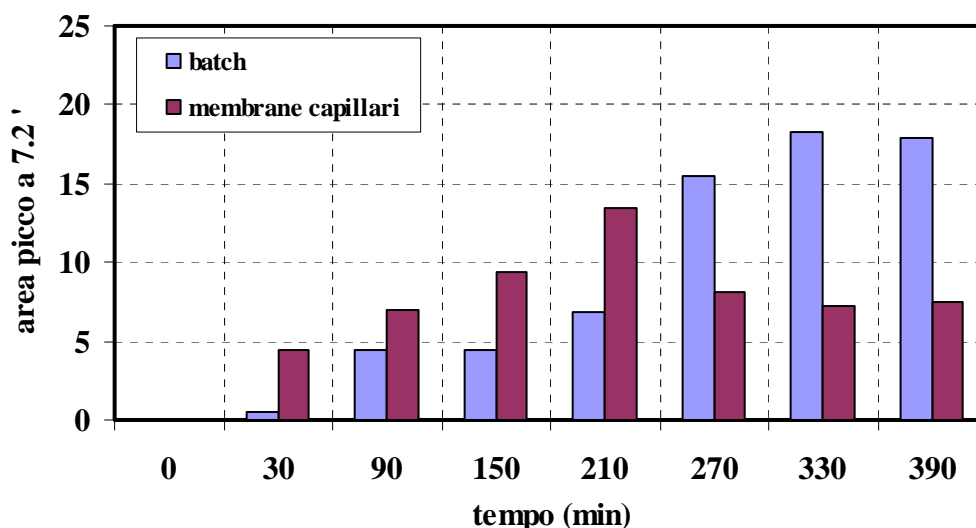


**Figura 7.12:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrane capillari ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ).

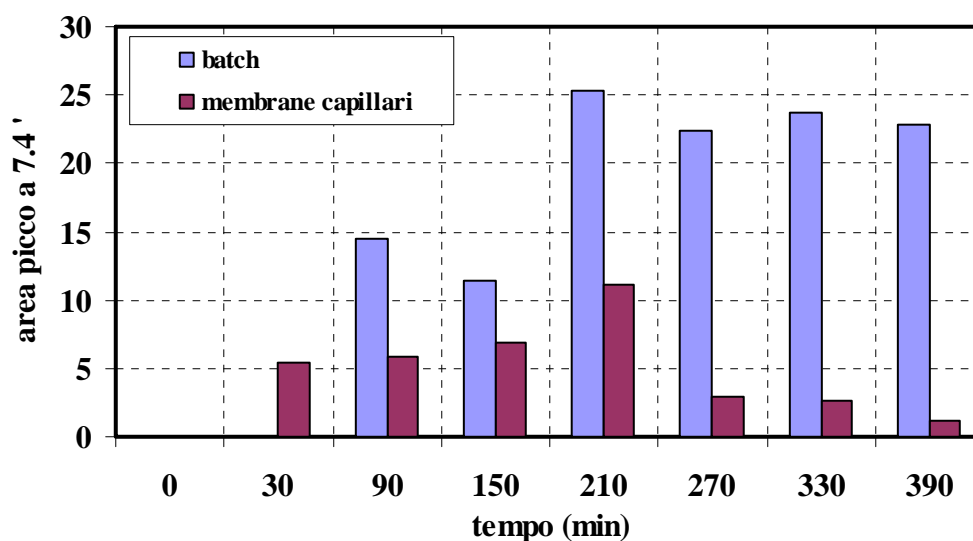
I risultati ottenuti mostrano come operando nel sistema con contattore a membrane capillari in polipropilene i valori delle aree dei due picchi mostrano lo stesso andamento nel tempo. Infatti i valori delle aree di ambedue i picchi di nostro interesse crescono fino a raggiungere un valore massimo al tempo di 210 minuti dall'inizio della prova, per poi diminuire molto probabilmente a causa delle successive ossidazioni.

I risultati ottenuti operando con questo sistema con contattore a membrane capillari mostrano chiaramente che in questo caso l'attività catalitica del sistema è migliore rispetto a quella ottenuta con il sistema con il contattore con le fibre: infatti il valore massimo raggiunto dall'area del picco a 7.2 minuti è maggiore (13.45 vs 8.01). Lo stesso si può dire relativamente al confronto delle aree del picco con RT pari a 7.4 minuti.

In Figura 7.13 e 7.14 sono messi a confronto gli andamenti nel tempo dell'area del picco a 7.2 minuti e a 7.4 minuti nella prova realizzata nel reattore batch e nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrane capillari.



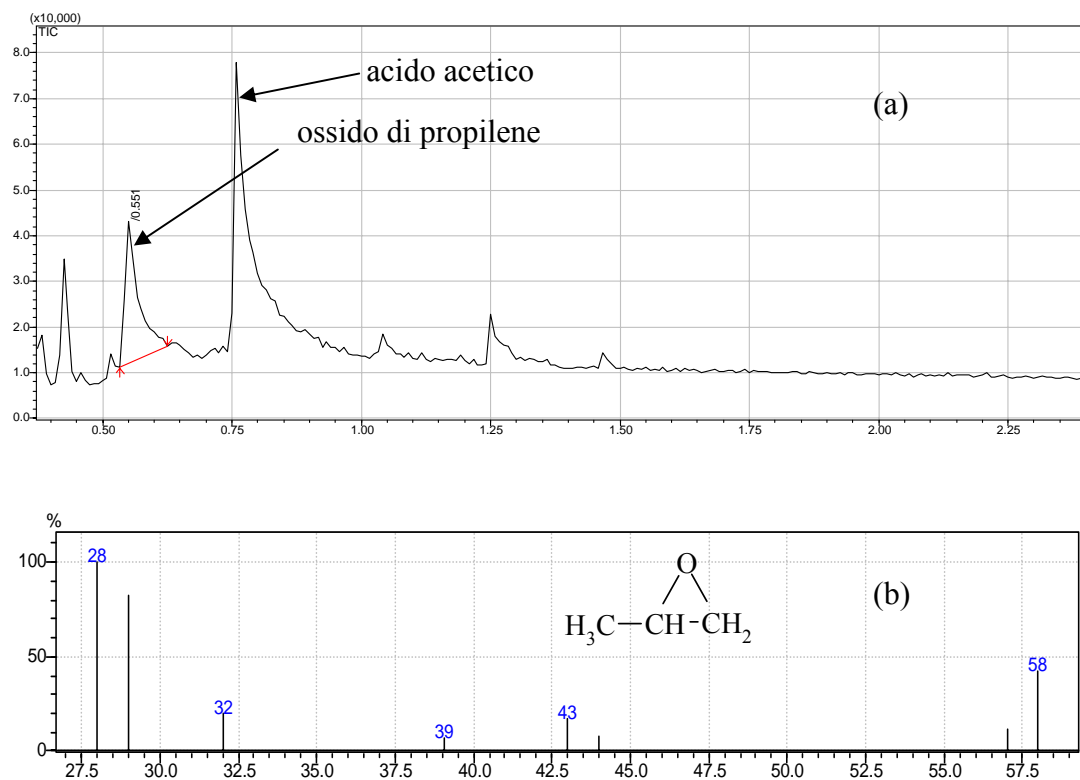
**Figura 7.13:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche condotte in batch e nel sistema con contattore a membrane capillari ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa pari a 120 e 60 mL nel sistema a membrana e nel reattore batch, rispettivamente).



**Figura 7.14:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nelle prove catalitiche condotte in batch e nel sistema con contattore a membrane capillari ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa pari a 120 e 60 mL nel sistema a membrana e nel reattore batch, rispettivamente).

Come si evince dai risultati riportati nelle Figure 7.13 e 7.14, nonostante il sistema a membrana con questo tipo di contattore abbia mostrato un'attività catalitica superiore rispetto al sistema precedente, non si raggiungono i valori delle aree dei picchi ottenute nel sistema batch. Nella Figura 7.13 si nota, comunque, una cinetica iniziale del picco a 7.2 minuti maggiore nelle membrane capillari rispetto al batch.

Analisi GC-MS di alcuni campioni di soluzione della prova di ossidazione parziale del metano nel sistema con membrane tubolari in polipropilene hanno evidenziato, oltre alla presenza del dimetil perossido come prodotto di ossidazione del metano, anche la presenza di ossido di propilene (Figura 7.15). Tale composto probabilmente si forma come conseguenza dell'attacco delle membrane costituenti il contattore da parte dei reagenti ossidanti presenti nell'ambiente di reazione. Nel caso del contattore con le fibre tali problemi non sono stati riscontrati (se non in tracce) probabilmente a causa della minore concentrazione di catalizzatore in soluzione conseguente alla deposizione massiva sul filtro.



**Figura 7.15:** (a) Cromatogramma relativo alla analisi GC-MS di un campione prelevato nella prova di ossidazione del metano nel contattore a membrane capillari al tempo di 300 minuti e (b) spettro di massa dell'ossido di propilene ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ; volume fase acquosa = 120 mL;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ).

La presenza di tale processo ossidativo secondario può giustificare:

- 1) i valori delle aree dei due picchi inferiori rispetto a quelli del batch;
- 2) l'andamento del picco a 7.2 minuti: infatti dalla Figura 7.13 risulta evidente che il sistema con contattore è inizialmente più veloce rispetto a quello in batch. Raggiunto il valore massimo dell'area del picco dopo 210 minuti, la performance del sistema a membrana crolla, cosa che invece non accade in batch.

In particolare, parte dei radicali  $\text{OH}\cdot$  generati dal meccanismo di Fenton, anziché attaccare il substrato organico di nostro interesse, attaccano il polimero che costituisce le membrane. Come conseguenza di ciò il sistema parte più velocemente in quanto è migliore la solubilizzazione del metano, ma mano a mano che gli agenti ossidanti si consumano nell'attacco della matrice polimerica, l'ambiente di reazione

diviene progressivamente più debole. In queste condizioni il contributo della reazione di ossidazione del metano va diminuendo, mentre le ossidazioni successive (termodinamicamente favorite) seguono il loro corso.

I dati relativi alla produzione di CO<sub>2</sub> ottenuti operando con questo sistema non sono riportati poiché non è possibile escludere che parte del biossido di carbonio prodotto non derivi dalla degradazione completa del polimero.

Come conseguenza di quanto descritto si è andati a cercare, per la realizzazione dei test catalitici nel sistema con contattore, una membrana costituita da un materiale che fosse inerte nei confronti dell'ambiente di reazione. Per questo motivo i test catalitici successivi sono stati realizzati nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica (Membralox®) descritto in precedenza.

### **7.3 Prove catalitiche condotte nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica**

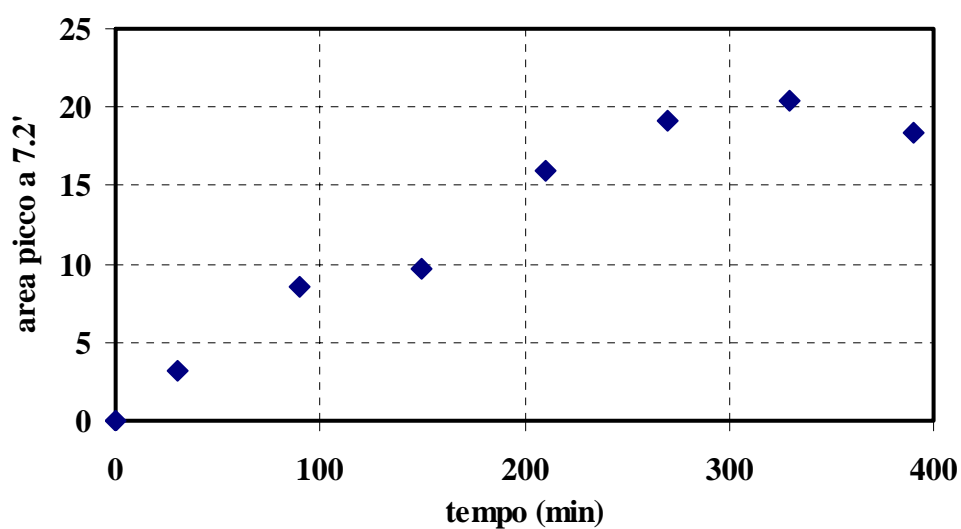
Il volume della soluzione acquosa necessario a riempire l'intero circuito in questo caso è stato pari a 133 mL.

Come già fatto nel sistema con contattore a membrane capillari, anche in questo caso i test catalitici sono stati realizzati alla pressione di alimentazione del metano pari a 4 bar.

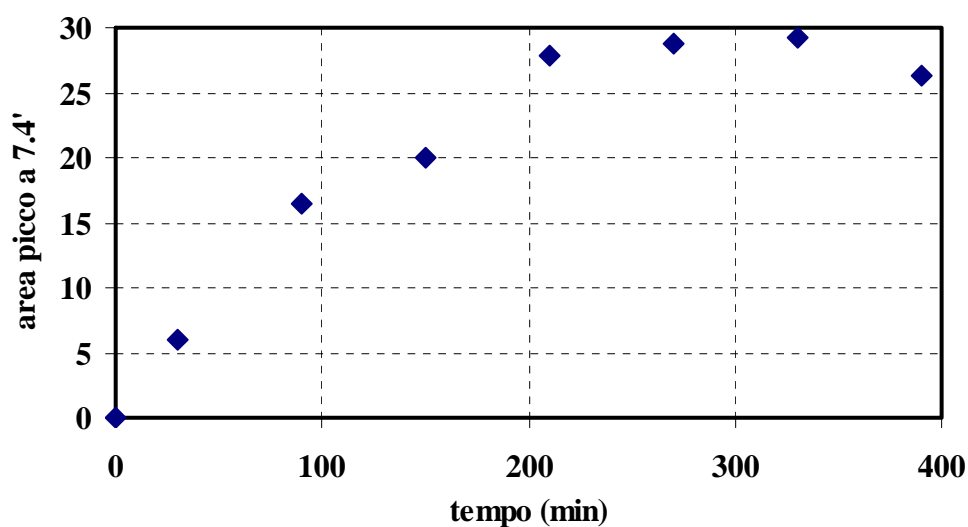
I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 7.5 in termini di valori delle aree dei picchi con RT pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti, mentre nelle Figure 7.16 e 7.17 sono riportati gli andamenti nel tempo delle aree di tali picchi.

**Tabella 7.5:** Aree dei picchi con tempi di ritenzione pari a 7.2 minuti e 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana ceramica ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 133 mL).

Tempo (min)	Area picco a 7.2 min	Area picco a 7.4 min
0	0.00	0.00
30	3.25	6.02
90	8.60	16.45
150	9.71	19.95
210	15.92	27.88
270	19.13	28.76
330	20.45	29.22
390	18.41	26.28

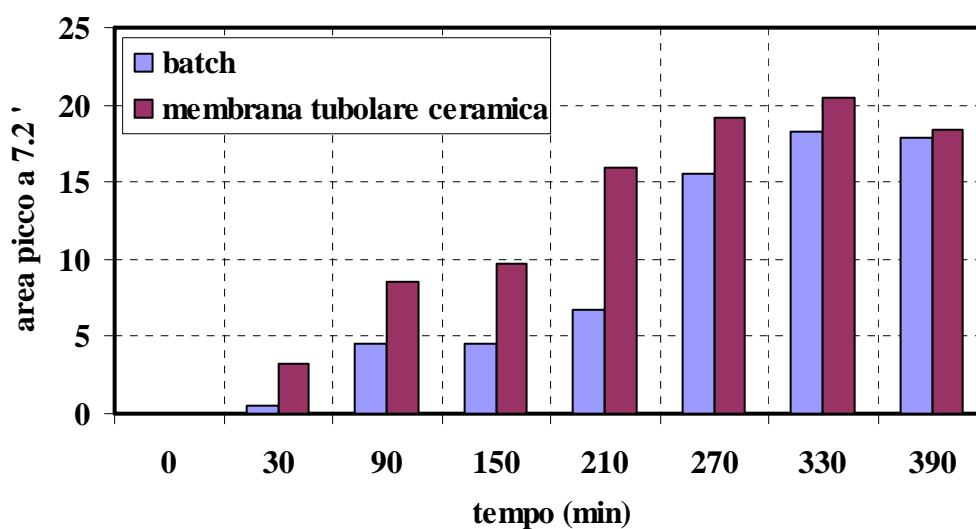


**Figura 7.16:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.2 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 133 mL).

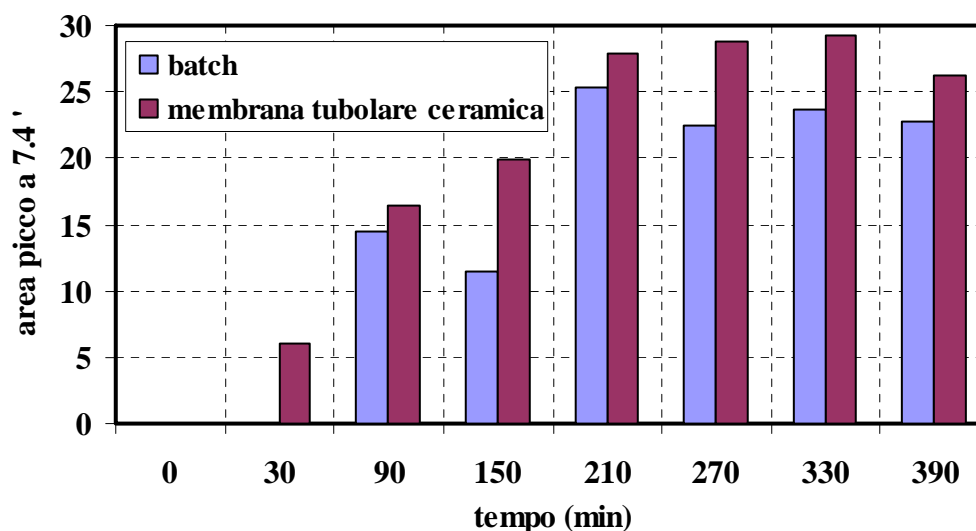


**Figura 7.17:** Andamento nel tempo dell'area del picco con RT pari a 7.4 minuti nella prova realizzata nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{acido acetico}] = 30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa = 133 mL).

Il sistema contenente la membrana ceramica è, fra quelli testati, il migliore in termini di area dei due picchi di interesse, addirittura superiore al batch, come mostrato nelle Figure 7.18 e 7.19 dove sono messi a confronto gli andamenti nel tempo dell'area dei picchi a 7.2 e a 7.4 minuti tra la prova realizzata nel reattore batch e la prova realizzata nel sistema con contattore a membrana ceramica.



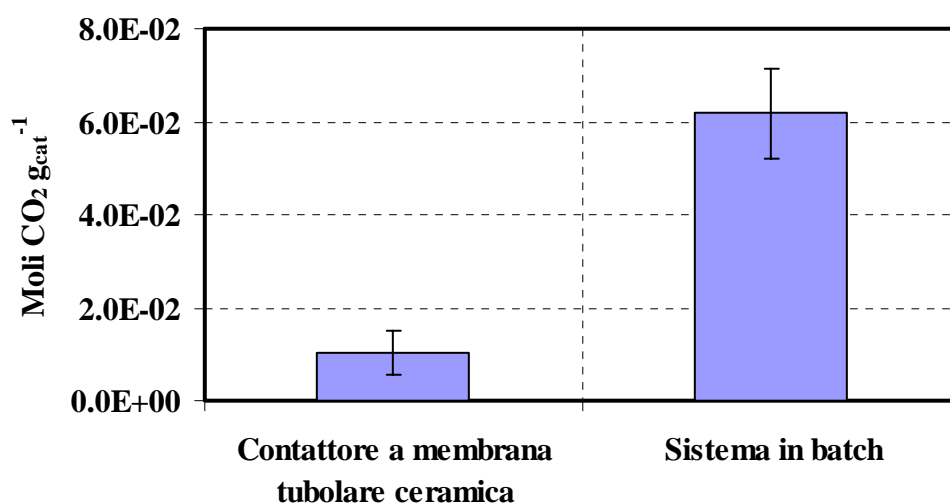
**Figura 7.18:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.2 minuti nelle prove catalitiche effettuate in batch e nel sistema con contattore a membrana ceramica ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa pari a 133 e 60 mL nel sistema con contattore a membrana ceramica e nel reattore batch, rispettivamente).



**Figura 7.19:** Confronto andamento nel tempo delle aree del picco con tempo di ritenzione pari a 7.4 minuti nelle prove catalitiche realizzate in batch e nel sistema con contattore a membrana ceramica ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $P_{\text{met}} = 4 \text{ bar}$ ; volume fase acquosa pari a 133 e 60 mL nel sistema con contattore a membrana ceramica e nel reattore batch, rispettivamente).



La migliore performance del sistema catalitico risulta ancora più evidente considerando le moli di CO<sub>2</sub> per grammo di catalizzatore prodotte (Figura 7.20). In particolare operando con il contattore a membrana tubolare ceramica è stata ottenuta una produzione di biossido di carbonio minore rispetto al sistema in batch. Questo dato, combinato con quello relativo alle aree dei due picchi riportate in precedenza, indica che questo sistema è più selettivo rispetto al sistema operante in batch, nel senso che con il contattore a membrana tubolare ceramica migliora la performance del sistema diminuendo la quantità di substrato organico che viene completamente ossidato a CO<sub>2</sub>.



**Figura 7.20:** Confronto delle moli totali di CO<sub>2</sub> per grammo di catalizzatore prodotte nelle prove catalitiche realizzate nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica e nel sistema in batch ([Fe<sup>2+</sup>] = 2.70 mmol·L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 54.0 mmol·L<sup>-1</sup>; [acido acetico] = 30.7 mmol·L<sup>-1</sup>; T = 25° C; volume fase acquosa pari a 133 e 60 mL nel sistema a membrana e nel sistema in batch, rispettivamente).

Questa maggiore selettività è con molta probabilità dovuta al fatto che il contattore a membrana tubolare, pur non aumentando la concentrazione di substrato solubilizzato rispetto al sistema in batch, migliora la solubilizzazione intesa come dispersione del gas nella fase liquida. Come conseguenza di ciò aumenta la superficie di contatto gas/liquido, parametro di sistema che influenza in modo notevole i processi di catalisi simili a quello oggetto del presente lavoro, e aumenta anche la probabilità

che i radicali disciolti in fase liquida vadano ad attaccare il metano e non i suoi prodotti di ossidazione parziale.

Riassumendo, obiettivo del seguente capitolo era quello di valutare se l'introduzione di un contattore a membrana, migliorando la solubilizzazione del metano nell'ambiente di reazione, migliorasse la performance del sistema catalitico oggetto del presente lavoro.

Dall'analisi dei risultati delle prove catalitiche nei sistemi con i tre diversi tipi di contattore a membrana riportati nel presente capitolo è emerso che:

- i) nelle prove catalitiche nel sistema con contattore a membrana con le fibre, nonostante tale sistema sia il migliore in termini di solubilizzazione del metano al punto da raggiungere condizioni di sovrassaturazione, la maggiore concentrazione di gas in fase acquosa non si traduce in un aumento dell'attività catalitica del sistema, a causa della necessità di operare con un filtro in linea per limitare i fenomeni di aggregazione del catalizzatore all'interno delle fibre, con conseguente ostruzione del modulo stesso. Infatti la presenza di tale filtro provoca la deposizione del catalizzatore su di esso, diminuendo in questo modo la quantità di catalizzatore in soluzione e quindi l'attività catalitica del sistema.
- ii) Nelle prove catalitiche nel sistema con contattore a membrane capillari, pur evitando la precipitazione di aggregati di catalizzatore nelle membrane, e quindi preservando l'attività catalitica del sistema, non sono state raggiunte le performance ottenute operando in batch. Questo fenomeno è con molta probabilità dovuto al consumo di parte degli agenti ossidanti nell'attacco del polimero che costituisce le membrane capillari (polipropilene), come evidenziato dalla presenza di ossido di propilene come sottoprodotto del processo di ossidazione. Da qui l'esigenza di operare con membrane che resistano all'ambiente fortemente ossidante necessario all'ossidazione oggetto del presente lavoro.
- iii) I risultati ottenuti nelle prove di ossidazione parziale del metano realizzate nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica hanno evidenziato questo sistema come il migliore tra quelli considerati nel presente lavoro. Infatti, le aree di ambedue i picchi di interesse raggiungono i valori massimi registrati. Inoltre,

la bassa produzione di CO<sub>2</sub> per grammo di catalizzatore evidenzia come questo tipo di sistema combini una buona attività catalitica con una buona selettività.

Concludendo, i risultati ottenuti con il sistema a membrana tubolare ceramica hanno mostrato che la presenza di un contattore a membrana, favorendo la dispersione del metano (substrato da ossidare) nella fase acquosa contenente gli agenti ossidanti, migliora le performance catalitiche del sistema.

## Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro è stato quello di implementare e studiare un sistema catalitico integrato a membrana per l'ossidazione parziale del metano in fase liquida in condizioni di reazione blande (basse temperature, basse pressioni, ambiente di reazione non aggressivo sui materiali). Questo tipo di reazione è di difficile realizzazione in quanto è caratterizzata da una selettività potenzialmente bassa, poiché i prodotti di ossidazione sono più reattivi del metano – caratterizzato da una elevata stabilità chimica – e quindi subiscono ulteriori ossidazioni, fino all'ossidazione completa a CO<sub>2</sub>.

Nella prima fase del lavoro sperimentale l'attenzione è stata rivolta allo studio ed alla messa a punto del metodo analitico per la determinazione delle concentrazioni di metano, metanolo, biossido di carbonio e degli altri eventuali prodotti di ossidazione del metano, in particolare formaldeide ed acido formico. In particolare, per rilevare tali prodotti di ossidazione in fase acquosa a concentrazioni relativamente basse ottenute durante le prove catalitiche, è stata scelta l'analisi gascromatografica (GC) pretrattando il campione mediante la tecnica di microestrazione in fase solida (SPME) con spazio di testa, mediante una fibra in Carboxen-PDMS.

Dopo aver ottimizzato il metodo analitico, è stato condotto uno studio avente lo scopo di individuare il miglior solvente nel quale far avvenire l'ossidazione parziale del metano, inteso come solvente nel quale il metano si solubilizza meglio. Questo perché ad una maggiore disponibilità di metano in fase liquida con molta probabilità corrisponde una maggiore capacità del sistema catalitico di ossidarlo.

Sono state condotte una serie di prove di solubilità del metano in vari solventi organici ed in acqua. Le concentrazioni di metano in fase liquida ottenute sono state pari a 12.66, 9.66, 11.23, 10.93, 5.57 volte quella ottenuta in fase acquosa per esano, cicloesano, dietilere, acido acetico e acetonitrile, rispettivamente. Esano e cicloesano sono stati esclusi poiché prove di stabilità chimica hanno evidenziato una loro degradazione nelle condizioni di reazione. Il dietilere è stato scartato poiché fortemente volatile. L'acido acetico pone una serie non trascurabile di problemi in

termini di materiali. Infine l'acetonitrile nelle condizioni necessarie per l'ossidazione del metano si ossida dando origine a prodotti che possono interferire con quelli dell'ossidazione stessa del metano. Quindi, alla luce di tutto ciò si è deciso di operare in fase acquosa aumentando la concentrazione di metano solubilizzato operando a modesta pressione (4 bar) e successivamente integrando il sistema catalitico con contattori a membrana che migliorassero la solubilizzazione in fase acquosa.

A questo punto sono state condotte una serie di prove catalitiche in batch utilizzando come sistema reagente il sistema Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Obiettivo di tali prove è stato quello di valutare l'influenza delle condizioni operative sulle performance del sistema catalitico. I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando le seguenti condizioni operative:

- $[\text{Fe}^{2+}] = 2.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 54.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- Temperatura =  $25^\circ\text{C}$ ;
- pH = 2.98 ([acido acetico] =  $30.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Analisi GC-MS dei campioni delle prove catalitiche hanno evidenziato la presenza di dimetil perossido ( $\text{H}_3\text{C-O-O-CH}_3$ ) quale unico prodotto della reazione di ossidazione parziale del metano. Questo prodotto può essere convertito a metanolo, che è sicuramente più attraente dal punto di vista applicativo, mediante processi quali la decomposizione termica, la fotocatalisi o l'idrogenazione, ottenendo potenzialmente due moli di metanolo per ogni mole di dimetil perossido convertita.

Sono state in seguito realizzate una serie di prove di solubilizzazione del metano in diversi sistemi con contattore a membrana. In particolare sono stati considerati tre differenti contattori a membrana: i) uno contenente 18 fibre in polipropilene ( $d_p = 0.03 \mu\text{m}$ ); ii) uno contenente 4 membrane capillari in polipropilene ( $d_p = 0.2 \mu\text{m}$ ); iii) uno contenente una membrana tubolare ceramica ( $d_p = 0.2 \mu\text{m}$ ). I migliori risultati sono stati ottenuti operando con il contattore a membrana con le fibre: in particolare operando alla pressione di 4 bar è stata ottenuta la sovrassaturazione della fase acquosa, con una concentrazione di metano pari praticamente a 2 volte quella misurata in batch. Operando con gli altri due contattori (caratterizzati da una differente dimensione dei pori delle membrane) la concentrazione del metano in fase acquosa non è aumentata, ma comunque è stata osservata una maggiore dispersione

del metano nella fase acquosa – evidenziata dalla presenza di bolle di gas disperse – che implica una maggiore superficie di contatto tra la fase gassosa e quella liquida.

Sono state condotte, infine, delle prove di ossidazione parziale del metano nei tre sistemi con contattore a membrana, utilizzando le condizioni operative determinate nelle prove in batch. I risultati ottenuti hanno mostrato che:

- iv) nelle prove catalitiche nel sistema con contattore a membrana con le fibre la maggiore concentrazione di gas in fase acquosa non si traduce in un aumento dell'attività catalitica del sistema, poiché si è costretti ad operare con un filtro in linea sul quale si ha la deposizione degli aggregati di catalizzatore. Così si ha una minore quantità di catalizzatore in soluzione, da cui la scarsa attività catalitica osservata.
- v) Lavorando con il contattore a membrane capillari è stata ottenuta una scarsa attività catalitica, inferiore di quella ottenuta operando in batch. Questo risultato è con molta probabilità dovuto alla degradazione della membrana con formazione di ossido di propilene, processo che entra in competizione con l'ossidazione del metano.
- vi) I risultati migliori sono stati ottenuti operando nel sistema con contattore a membrana tubolare ceramica. Infatti tale sistema non presentando problemi di sporco e degradazione, presenta la migliore attività catalitica osservata nel presente lavoro, minimizzando l'ossidazione completa a CO<sub>2</sub>.

Quindi, complessivamente, i risultati di questo studio esplorativo evidenziano come sia possibile realizzare l'ossidazione parziale del metano in fase acquosa in condizioni blande, ottenendo un prodotto (dimetil perossido) che ha la potenzialità di essere convertito a metanolo. Inoltre, è stato dimostrato l'effetto positivo legato all'utilizzo di un opportuno sistema con contattore a membrana nella fase di solubilizzazione in fase acquosa del substrato da ossidare.

Nonostante i risultati incoraggianti ulteriori studi sono necessari per realizzare in futuro un sistema a membrana competitivo da un punto di vista tecnico ed economico a livello industriale. Per esempio, l'utilizzo di membrane differenti per materiale e/o morfologia nella realizzazione del contattore ed impiego di catalizzatori specifici potrebbero migliorare le performance catalitiche del sistema.

## Bibliografia

Abe T., Shono M., Kodama T., Kita Y., Fukagawa M., Akizawa T., Extracorporeal albumin dialysis. *Therapeutic Apheresis and Dialysis*, 8 (2004) 217-222.

Albrecht W., Hilke R., Kneifel K., Weigel Th. Peinemann K.V., Selection of microporous hydrophobic membranes for use in gas/liquid contactors: an experimental approach. *Journal of Membrane Science*, 263 (2005) 66-76-

Amado F.D.R., Gondran E., Ferreira J.Z., Rodrigues M.A.S., Ferreira C.A., Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 234 (2004) 139-145.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.

Arthur C.I., Pawliszyn J., Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62 (1990) 2145-2148.

Atcharyawut S., Feng C., Wang R., Jiraratananon R., Liang D.T., Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 272-281.

Atcharyawut S., Phattaranawik J., Leiknes T., Jiraratananon R., Application of ozonation membrane contacting system for dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 66 (2009) 153-158.

Avila M.A.S., Breiter R., Estimating the PDMS-coated, SPME-fibre/water-and fibre/gas-partition coefficients of chlorinated ethenes by Headspace-SPME. *Chromatographia*, 66 (2007) 369-376.

Ayala M., Torres E., Enzymatic activation of alkanes: constraints and prospective. *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) 1-13.

Baik M.H., Newcomb M., Friesner R.A., Lippard S.J., Mechanistic studies on the hydroxylation of methane by methane monooxygenase. *Chemical Reviews*, 103 (2003) 2385-2420.

Batt L. McCulloch R.D. Pyrolysis of dimethyl peroxide. *International Journal of Chemical Kinetics*, 8 (1975) 491-500.

Bélafi-Bakó K., Koroknai B., Enhanced water flux in fruit juice concentration: coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 269 (2006) 187-193.

Blau H.H., Nielsen H.H., The infrared absorption spectrum of formaldehyde vapor. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1 (1-4) (1957) 124-132.

Brown M.J., Parkyn, N.D., Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde. *Catalysis Today*, 8 (1991) 305-335.

Casey P.S., McAllister T., Foger K., Selective oxidation of methane to methanol at high pressures. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 1120-1125.

Chae S., Yamamura H., Ikeda K., Watanabe Y., Comparison of fouling characteristics of two different poly-vinylidene fluoride microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using pre-coagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination. *Water Research*, 42 (2008) 2029-2042.



Chai M., Pawliszyn J., Analysis of environmental air samples by solid-phase microextraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 29 (1995) 693-701.

Chen H., Juang S., Extraction of surfactin from fermentation broth with *n*-hexane in microporous PVDF hollow fibers: significance of membrane adsorption. *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 599-604.

Chen L., Yang B., Zhang X., Dong W., Cao K., Zhang X., Methane oxidation over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in the liquid phase. *Energy & Fuels*, 20 (2006) 915-918.

Chen Y., Pawliszyn J., Solid-phase microextraction field sampler. *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 6823-6828.

Cheng H., Hu Y., Luo J., Sabatini D.A., Multipass membrane air-stripping (MAS) for removing volatile organic compounds (VOCs) from surfactant micellar solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 1070-1078.

Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Homogeneous Rhodium-Copper-Halide catalytic systems for the oxidation and oxidative carbonylation of methane. *Kinetics and Catalysis*, 43 (2002) 507-514.

Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Boyko G.N., Kuzmenkov I.V., Grigoryan E.H., Shilov A.E., Functionalisation of methane under dioxygen and carbon monoxide catalyzed by rhodium complexes Oxidation and oxidative carbonylation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 169 (2001) 89-98.

Choi J., Park S., Ng H., Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor using track-etched and phase-inversed porous membranes. *Separation and Purification Technology*, 65 (2009) 184-192.

Christe K.O. Pilipovich D., Matrix-isolation study of the low-pressure pyrolysis and ultraviolet photolysis of dimethyl peroxides and  $\text{CF}_3\text{OCl}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 93 (1971) 51-56.

Cruz-López A., Guilhaume N., Miachon S., Dalmon J., Selective oxidation of butane to maleic anhydride in a catalytic membrane reactor adapted to rich butane feed. *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 949-956.

Espro C., Bonura G., Arena F., Frusteri F., Parmaliana A., Sini F., Soninas V., Factors affecting the efficiency of Nafion-based catalytic membranes in the selective oxidation of light paraffins mediated by the Fenton system. *Catalysis Today*. 91-92 (2004) 215-218.

Feng J., Hu X., Lock Yue P., Degradation of salicylic acid by photo-assisted Fenton reaction using Fe ions on strongly acidic ion exchange resin as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 100 (2004) 159-165.

Fenton H.J.H.. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65 (1894) 899.

Fouad E.A., Bart H.J., Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor. *Journal of Membrane Science*, 307 (2008) 156-168.

Gabelman A., Hwang S., Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159 (1999) 61-106.

Gondal M.A., Hameed A., Yamani Z.H., Arfaj A., Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and NiO catalysts. *Chemical Physics Letters*, 392 (2004) 372-377.

Hanst P.L., Calvert J.G. The thermal decomposition of dimethyl peroxide: the oxygen-oxygen bond strength of dialkyl peroxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (1959) 104-107.

Hargreaves J.S.J., Hutchings G.J., Joyner R.W., Control of product selectivity in the partial oxidation of methane. *Nature*, 348 (1990) 428-429.

Harvey S.D., Nelson D.A., Wrigth B.W., Grate J.W., Selective stationary phase for solid-phase microextraction analysis of sarin (GB). *Journal of Chromatography A*, 954 (2002) 217-225.

He T., Versteeg L.A.M., Mulder M.H.V., Wessling M., Composite hollow fiber membranes for organic solvent-based liquid-liquid extraction. *Journal of Membrane Science*, 234 (2004) 1-10.

Hu Y., Higashimoto S., Takahashi S., Nagai Y., Anpo M., Selective photooxidation of methane into methanol by nitric oxide over V-MCM-41 mesoporous molecular sieves. *Catalysis Letters*, 100 (2005) 35-37.

Juang R., Huang W., Hsu Y., Treatment of phenol in synthetic saline wastewater by solvent extraction and two-phase membrane biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 46-52.

Karim M., Graham H., Han B., Cibulskas A., Flocculation enhanced microfiltration of *Escherichia coli* lysate. *Biochemical Engineering Journal*, 40 (2008) 512-519.

Kavitha V., Palanivelu K., The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55 (2004) 1235-1243.

Kavitha V., Palanivelu K., Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170 (2005) 83-95.

Khayet M., Cojocar C., Zakrzewska-Trznadel G., Studies on pervaporation separation of acetone, acetonitrile and ethanol from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 303-310.

Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Fifth edition, Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005), Vol. 12.

Klaassen R., Feron P.H.M., Jansen A.E., Membrane contactors in industrial applications. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(A3) (2005) 234-246.

Knops-Gerrits P.P., Goddard W.A., The structure-activity relationships of methane mono-oxygenase mimics in alkane activation. *Catalysis Today*, 81 (2003) 263-286.

Kochloefl K., Steam Reforming in "Handbook of Heterogeneous Catalysis", WILEY-VCH, Weinheim, Germany, (1997).

Kong S., Titchener-Hooker N., Levy M.S., Plasmid DNA processing for gene therapy and vaccination: Studies on the membrane sterilisation filtration step. *Journal of Membrane Science*, 280 (2006) 824-831.

Koonaphapdeelert S., Wu Z., Li K., Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors. *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 1-8.

Krstic D.M., Höflinger W., Koris A.K., Vatai G.N., Energy-saving potential of cross-flow ultrafiltration with inserted static mixer: application to an oil-in-water emulsion. *Separation and Purification Technology*, 57 (2007) 134-139.

Krüger R., Desalination pre-treatment: efficient ultrafiltration for seawater. *Filtration and Separation*, 4 (2009) 14-16.

Langenfeld J.J., Hawthorne S.B., Miller D.J., Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction. *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 144-155.

László Z., Hodúr C., Purification of thermal wastewater by membrane separation and ozonation. *Desalination*, 206 (2007) 333-340.

Li R., Yang C., Chen H., Zeng G., Yu G., Guo J., Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1028-1032.

Li Y., Zhang P., Wu M., Liu W., Yi Z., Yang M., Zhang J., Zhang G., Bai Z., An effective oxidation of 2,3,6-trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone using Fenton's reagent under mild conditions. *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 270-274.

Liang W., Hughes R., The catalytic dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium/silver composite membrane reactor. *Catalysis Today*, 104 (2005) 238-243.

Lin M., Hogan T.E., Sen A., Catalytic carbon-carbon and carbon-hydrogen bond cleavage in lower alkanes. Low-Temperature hydroxylations and hydroxycarbonylations with dioxygen as the oxidant. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (1996) 4574-4580.

Lin S.H., Lo C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31 (8) (1997) 2050-2056.

Liu H.F., Liu R.S., Liew K.Y., Johnson R.E., Lunsford J.H., Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica. *Journal of American Chemical Society*, 106 (1984) 4117-4121.

Liu M., Yua S., Tao J., Gao C., Preparation, structure characteristics and separation properties of thin-film composite polyamide-urethane seawater reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 947-956.

Liu Y., Yu C., Lai J., Poly(tetrafluoroethylene)/polyamide thin-film composite membranes via interfacial polymerization for pervaporation dehydration on an isopropanol aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 315 (2008) 106-115.

Lipczynska-Kochany E., Sprah G., Harms S., Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the fenton reaction. *Chemosphere*, 30 (1995) 9-20.

Llompart M., Li K., Fingas M., Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in water and air. *Journal of Chromatography A*, 824 (1998) 53-61.

Löfberg A., Pirovano C., Steil M.C., Vannier R.N., Bordes-Richard E., Transient behaviour of dense catalytic membranes based on Cu- and Co-doped  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (BIMEVOX) in the oxidation of propene and propane. *Catalysis Today*, 112 (2006) 8-11.

Lunsford J.H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21<sup>st</sup> century. *Catalysis Today*, 63 (2000) 165-174.

Moßhammer M.R., Stintzing F.C., Carle R., Evaluation of different methods for the production of juice concentrates and fruit powders from cactus pear. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7 (2006) 275-287.

Molinari, R., Argurio, P., Poerio, T. and Bonaddio, F., Photo Assisted Fenton in a Batch and a Membrane Reactor for Degradation of Drugs in Water, *Separation Science and Technology*, 42:7 (2007) 1597-1611.

Molinari R., Poerio T., Argurio P., One-step production of phenol by selective oxidation of benzene in a biphasic system. *Catalysis Today*, 118 (2006) 52-56.

Moons K., Van der Bruggen B., Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with nanofiltration. *Desalination*, 199 (2006) 245-247.

Mulder M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publisher, Netherland, (1990).

Mundschau M.V., Burk C.G., Gribble D.A., Diesel fuel reforming using catalytic membrane reactors. *Catalysis Today*, 136 (2008) 190-205.

Musteata F.M., Pawliszyn J., Bioanalytical applications of solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (2007) 36-45.

Nenov V., Lazaridis N.K., Blöcher C., Bonev B., Matis K.A., Metal recovery from a copper mine effluent by a hybrid process. *Chemical Engineering and Processing*, 47 (2008) 596-602.

Neyens E., Baeyens J.; A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B*, 98 (2003) 33-50.

Olah G.A., Goeppert A., Surya Prakash G.K., "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy", WILEY-VCH, Weinheim, Germany, (2006).

Otsuka K., Wang Y., Direct conversion of methane into oxygenates. *Applied Catalysis A: General*, 222 (2001) 145-161.

Otsuka K., Wang Y., Yamanaka I., Morikawa A., Kinetic study of the partial oxidation of methane over  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  catalyst. *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, 89 (1993) 4225-4230.

Ouyang G., Chen Y., Setkova L., Pawliszyn J., Calibration of solid-phase microextraction for quantitative analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1097 (2005) 9-16.

Ouyang G., Pawliszyn J., Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. *Trends in Analytical Chemistry*, 25 (2006) 692-703.

Pavone A., *Mega Methanol Plants, Report No. 43D*, Process Economy Program, SRI Consulting, Menlo Park, California, 2003.

Periana R.A., Taube T.J., Evitt E.R., A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol. *Science*, 259 (1993) 340-343.

Periana R.A., Bhalla G., Tenn W.J., Young K.J.H., Liu X.Y., Perspectives on some challenges and approaches for developing the next generation of selective, low temperature, oxidation catalysts for alkane hydroxylation based on the CH activation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 7-25.

Pierson R.H., Fletcher A.N., Gantz C.E.S., Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases. *Analytical Chemistry*, 28 (8) (1956) 1218-1239.

Prasad R., Sirkar K.K., Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules. *AIChE Journal*, 34 (2) (1988) 177-188.

Ravina M., Campanella L., Kiwi J., Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photoreactor. *Water Research*, 36 (2002) 3553-3560.

Salazar F.N., de Bruijn J.P.F., Seminario L., Güell C., López F., Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process. *Journal of Food Engineering*, 79 (2007) 1329-1336.



Savage N., Diallo M.S., Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, 7 (2005) 331-342.

Saxena A., Tripathi B.P., Kumar M., Shahi V.K., Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: an overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (2009) 1-22.

Schalley C.A., Dieterle M., Schröder D., Schwarz H., Uggerud E., On the cleavage of the peroxide O-O bond in methyl hydroperoxide and dimethyl peroxide upon protonation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 163 (1997) 101-119.

Schmidt A., Schomäcker R., Partial hydrogenation of sunflower oil in a membrane reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271 (2007) 192-199.

Schoenmakers H., Wolf D., Bott K., BASF, EP 17866, (1980).

Scholes C.A., Kentish S.E., Stevens G.W., The effect of condensable minor components on the gas separation performance of polymeric membranes for carbon dioxide capture. *Energy Procedia*, 1 (2009) 311-317.

Seki Y., Min J.S., Misono M., Mizuno N., Reaction mechanism of oxidation of methane with hydrogen peroxide catalyzed by 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid catalyst precursor. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 5940-5944.

Sen A. Catalytic functionalization of carbon-hydrogen and carbon-carbon in protic media. *Accounts of Chemical Research*, 31 (1998) 550-557.

Shao P., Huang R.Y.M., Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 287 (2007) 162-179.

Song C., Wang T., Pan Y., Qiu J., Preparation of coal-based microfiltration carbon membrane and application in oily wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 51 (2006) 80-84.

Sossna M., Hollas M., Schaper J., Scheper T. Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method. *Journal of Membrane Science*, 289 (2007) 7-14.

Spence R., Wild W., The vapour-pressure curve of formaldehyde, and some related data. *Journal of the Chemical Society*, (1935) 506-509.

Sridhar S., Suryamurali R., Smith B., Aminabhavi T.M., Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297 (2007) 267-274.

Stöffler B., Luft G., Oxidative degradation of p-toluenesulfonic acid using hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 38 (1999) 1035-1047.

Süss-Fink G., Nizova G.V., Stanislas S., Shul'pin G.B., Oxidations by the reagent 'O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - vanadate anion - pyrazine-2-carboxylic acid': Part 10. Oxygenation of methane in acetonitrile and water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 130 (1998) 163-170.

Taylor C.E., Methane conversion via photocatalytic reactions. *Catalysis Today*, 84 (2003) 9-15.

Thomas D.J., Willi R., Baiker A., Partial oxidation of methane: the role of surface reactions. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 31 (1992) 2272-2278.

Thomassen J.K., Faraday D.B.F., Underwood B.O., Cleaver J.A.S., The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer. *Separation and Purification Technology*, 41 (2005) 91-100.

Toth L.M. Johnston H.S. The photolysis of dimethyl peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 91 (1969) 1276-1282.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2003), Vol. 15.

Urriaga A.M., Gorri E.D., Ortiz I., Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents. *Separation and Purification Technology*, 49 (2006) 245–252.

Usachov V.V., Teplyakov V.V., Okunev A.Yu., Laguntsov N.I., Membrane contactor air conditioning system: Experience and prospects. *Separation and Purification Technology*, 57 (2007) 502-506.

Van der Vaart R., Lebedeva V.I., Petrova I.V., Plyasova L.M., Rudina N.A., Kochubey D.I., Tereshchenko G.F., Volkov V.V., van Erkel J., Preparation and characterisation of palladium-loaded polypropylene porous hollow fibre membranes for hydrogenation of dissolved oxygen in water. *Journal of Membrane Science*, 299 (2007) 38-44.

Vankelecom I.F.J., Polymeric membranes in catalytic reactors. *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3779-3810.

Varavuth S., Jiraratananon R., Atchariyawut S., Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process. *Separation and Purification Technology*, 66 (2009) 313-321.

Venkatadri R., Peters R.W., Chemical oxidation technologies : ultraviolet lighth/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Waste Hazardous Material*, 10 (1993) 107-149.

Viegas R.M.C., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Coelho I.M., Racemic resolution of propranolol in membrane contactors: modelling and process optimisation. *Journal of Membrane Science*, 305 (2007) 203-214.

Walker F., The state of formaldehyde in aqueous solutions. *The journal of Physical Chemistry*, 35 (4) (1931) 1104-1113.

Walker S.G., Lapszewicz J.A., Foulds G.A., Partial oxidation of methane to methanol-comparison of heterogeneous catalyst and homogeneous gas phase reactions. *Catalysis Today*, 21 (1994) 519-526.

Walling C., Fenton's reagent revisited. *Account of Chemical Research*, 8 (1975) 125.

Walling C., Kato S., The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. *Journal of American Chemical Society*, 93, (1971) 4275-4281.

Yamanaka I., Morimoto K., Soma M., Otsuka K., Oxidation of methane and benzene with oxygen catalyzed by reduced vanadium species at 40°C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 133 (1998) 251-254.

Yang M., Cussler E.L., Designing hollow-fiber contactors. *AIChE Journal*, 32 (1986) 1-5.

Yang W., Wang H., Zhu X., Lin L., Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes. *Topics in Catalysis*, 35, (2005) 1-2.

Zhen K.J., Khan M.M., Mak C.H., Lewis K.B., Somorjai G.A., Partial oxidation of methane with nitrous oxide over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 94 (1985) 501-507.

Zhong S.H., Sun H.W., Wang X.T., Shao H.Q., Guo J.B., Preparation of hybrid membrane reactors and their application for partial oxidation of propane with CO<sub>2</sub> to propylene. *Journal of Membrane Science*, 278 (2006) 212-218.

## Publicazioni e attività svolte nel corso del dottorato

### *Publicazioni*

#### *Atti congressi nazionali:*

- **Carnevale S.M.**, Molinari R., Argurio P., Poerio T., " Membrane Reactor for partial oxidation of light hydrocarbons in liquid phase: a preliminary study". Atti del convegno "IV Convegno Congiunto delle Sezioni Sicilia e Calabria della Società Chimica Italiana", Arcavacata di Rende (CS), 1-3 Dicembre, 2008, pp. P01.

#### *Atti congressi internazionali:*

- Molinari R., **Carnevale S.M.**, Argurio P., Poerio T., Partial oxidation of light hydrocarbons in liquid phase: preliminary study to use a membrane reactor "5<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries- EMCC5", Cetraro, (CS), Italia, 24-29 Maggio, 2008, pp. 239-241.

#### *Publicazioni su libro:*

- Molinari R., Poerio T., Caruso A., Argurio P., **Carnevale S.M.**, Direct mild partial oxidation of benzene and methane in catalytic and photocatalytic membrane reactors, DGMK Tagungsbericht 2008-3, Preprints of the DGMK Conference "Future Feedstocks for Fuels and Chemicals", September 29 – October 1, 2008, Berlin, Germany, Edited by. S. Ernst, A. Jess, F. Nees, U. Peters, M. Ricci, E. Santacesaria, DGMK German Society for Petroleum and Coal Science and Technology, Hamburg, Germany, ISBN 978-3-936418-81-1, pp.217-224.

### *Attività scientifica*

- Partecipazione al “Convegno Congiunto delle Sezioni Calabria e Sicilia della Società Chimica Italiana”, Messina, 3-4 Dicembre 2007;
- Partecipazione a “5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries- EMCC5”, Cetraro, (CS), Italia, 24-29 Maggio 2008;
- Partecipazione alla “Scuola Nazionale GR.I.C.U. di Dottorato di Ricerca 2008”, Le Castella (KR) 18-21 Settembre 2008.
- Partecipazione alla “10th Summer School in Green Chemistry”, Venezia, 12-18 Ottobre 2008.
- Partecipazione al “IV Convegno Congiunto delle sezioni Sicilia e Calabria della Società Chimica Italiana”, Rende (CS), 1-3 Dicembre 2008.

### *Attività didattiche*

- Esercitatore del corso di Chimica, secondo periodo, Corso di Laurea in Ingegneria, I anno, Università della Calabria, A.A. 2006/'07;
- Esercitatore del corso di Chimica, secondo periodo, Corso di Laurea in Ingegneria, I anno, Università della Calabria, A.A. 2007/'08;
- Tutor di due Corsi di Potenziamento per l'area chimica, Facoltà di Ingegneria, Università della Calabria, A.A. 2008/'09;
- Esercitatore del corso di Chimica, primo periodo, Corso di Laurea in Ingegneria, I anno, Università della Calabria, A.A. 2008/'09;
- Tutor di un Corso di Potenziamento per l'area chimica, Facoltà di Ingegneria, Università della Calabria, A.A. 2009/'10;

## ***Ringraziamenti***

Un particolare ringraziamento al Prof. Raffaele Molinari per l'attenzione e la disponibilità con cui mi ha seguito in questi tre anni: la sua esperienza e i suoi consigli sono stati fondamentali per affrontare questo lavoro.

Ringrazio inoltre la Dr.ssa Teresa Poerio per il prezioso contributo fornito nella realizzazione del presente lavoro.

Infine, il ringraziamento più grande a mio marito Pietro, che mi ha sempre supportata e incoraggiata, soprattutto nei momenti di difficoltà.