

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio di catalizzatori

per l'idrogenolisi dell'anello furanico

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Marco Zanette

RELATORE

Prof. Cavani Fabrizio

CORRELATORE

Prof. Palkovits Regina (RWTH Aachen University)

Sommario

Scopo della tesi	4
1. Introduzione	6
1.1 Biomasse.....	8
1.2 Processi di pretrattamento.....	8
1.3 Bioraffineria.....	10
1.4 Composti furanici.....	12
1.5 Furfurale.....	13
1.6 Derivati del furfurale.....	14
2 Pentandioli.....	17
2.1 Reazione.....	17
2.2 Stato dell'arte.....	18
3 Parte Sperimentale.....	20
3.1 Sintesi dei catalizzatori.....	20
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	21
3.2.1 Diffrazione ai raggi X.....	21
3.2.2 Adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196°C.....	22
3.2.3 Analisi ICP.....	23
3.3 Materiali.....	24
3.4 Analisi della miscela di reazione.....	25
4 Prove Catalitiche.....	26
4.1 Selezione delle condizioni di reazione.....	26
4.2 Screening dei catalizzatori.....	28
4.3 Discussione.....	37
4.3.1 Risultati analisi ICP.....	40
4.3.2 Risultati area superficiale BET.....	40
4.3.3 Risultati XRD.....	44
4.4 Ipotesi del modello di meccanismo di reazione.....	47
5 Conclusioni.....	51

SCOPO DELLA TESI

Le biomasse, le quali sono un modello di risorsa sostenibile e fonte di energia ed hanno il potenziale per rimpiazzare le fonti fossili per la produzione di energia e prodotti chimici. Per utilizzarle sono necessari dei sistemi e tecnologie efficienti le quali riescano a diminuire selettivamente il contenuto di ossigeno e le funzionalizzazioni in esse per poi usarle come materia prima. I prodotti principali sono zuccheri C5 e C6. Gli esosi sono quelli più versatili e disponibili.

I Furfurali sono prodotti derivanti dai pentosi, sono già prodotti in scala in industria tramite idrolisi acida e la maggior parte di essi sono trasformati in furfuryl alcol (FFA). Questo può comunque essere ottenuto anche da esosi via 5-idrossimetilfurfurale (HMF), ottenuto da un processo catalitico che utilizza la cellulosa come materia prima di partenza.

Negli ultimi anni l'incremento dell'interesse da parte di gruppi di ricerca e da parte dell'industria verso questi composti è stato notevole, in quanto è possibile ottenere una notevole varietà di composti chimici, passando attraverso le molecole piattaforma come intermedi. ^[35]

L'idrogenolisi e l'idrogenazione sono considerate i metodi più promettenti per la conversione dei composti furanici in composti chimici. Il principale composto ottenibile dall'idrogenazione è il tetraidrofurfuryl alcol (THFA), mentre altri composti chimici ottenibili per idrogenolisi sono il metilfurano (2-MF), il tetraidrometilfurano (2-MTHF), ma questi composti non hanno un gran valore aggiunto per l'industria, in cui il loro utilizzo è principalmente come solvente o altri semplici utilizzi. I pentandioli invece sono dei composti chimici ottenibili dall'apertura dell'anello furanico e che hanno una importanza a livello industriale, in quanto essi sono utilizzati come monomeri per poliesteri, i quali poi possono trovare impieghi in cosmetica in quanto biocompatibili. Possono trovare però anche altri impieghi, come per esempio in resine polimeriche, pesticidi, plastificanti. Oggi questi sono ottenuti dalla petrolchimica attraverso una via multi-step che parte da pentene per arrivare a ossido di pentene. ^[33]

Tramite via furfurale quindi possono essere ottenuti in modo sostenibile con l'utilizzo di risorse rinnovabili.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato:

- comprendere quali fattori influenzavano l'idrogenolisi verso l'apertura dell'anello furanico, utilizzando il furfuril alcol come composto modello,
- l'identificazione di potenziali strutture catalitiche attive per l'apertura dell'anello

- lo sviluppo di una ipotesi di meccanismo di reazione per l'idrogenolisi con apertura dell'anello.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Oggi la maggior parte della produzione di energia e prodotti chimici deriva da fonti non rinnovabili e la loro domanda sta crescendo di anno in anno.

La crescita della domanda di energia assieme all'esaurimento di queste risorse naturali limitate sono il motivo per cui molti Paesi stanno investendo risorse nel campo della ricerca di nuove fonti da cui soddisfare queste necessità.

Molti studi infatti hanno dimostrato che le riserve non rinnovabili come petrolio, gas naturale, carbone, saranno sufficienti per soddisfare il fabbisogno per la produzione di prodotti chimici e energia per i prossimi 40-50 anni ^[1], ed a oggi solo il 10% ^[2] di queste risorse è destinato ad una valorizzazione nobile di queste risorse come la produzione di composti chimici.

Altro problema è quello derivante dal fattore ambientale, in quanto tramite la combustione dei combustibili fossili e la produzione di rifiuti delle industrie chimiche porta alla produzione di gas serra e inquinanti i quali sono i responsabili dei cambiamenti climatici e del peggioramento delle condizioni delle qualità dell'aria, acqua e suolo, con il conseguente danneggiamento della salute umana, animale e vegetale^[3].

Il primo passo da parte dei governi internazionali è stato siglato con il protocollo di Kyoto del 1997, nel quale i Paesi aderenti si impegnano alla diminuzione della produzione dei gas serra responsabili del surriscaldamento terrestre entro il 2020 del 5% rispetto ai livelli rilevati al 1990.

Negli ultimi anni soprattutto si sta sempre più investendo per cercare di ricavare sempre più risorse da composti rinnovabili, con particolare attenzione verso le biomasse, in quanto queste sono spesso rifiuti delle industrie e urbani ed in questo modo non si pone il problema della concorrenza nell'utilizzare prodotti di coltivazione che sarebbe destinata all'uso alimentare.

La produzione di biomasse ad oggi è stimata di circa 50^[4] milioni di tonn all'anno e per questo motivo sono il modo più promettente per la sostituzione dei composti fossili per la produzione di energia e composti chimici.

1.1 BIOMASSE

Le biomasse sono la frazione di prodotti e di rifiuti e residui organici derivanti da agricoltura (vegetale e animale), forestali, e industriali. Questi prodotti sono meno inquinanti rispetto ai

prodotti di origine fossile in quanto la loro combustione e il loro uso non porta ad un aumento dei gas serra in atmosfera, ma ne mantiene il valore inalterato in quanto viene liberata semplicemente la CO₂ assorbita durante il processo di crescita della pianta. Altri vantaggi derivanti dall'uso delle biomasse sono:

- Biodegradabilità;
- Assenza di composti azotati e solfuri;
- Non liberano polveri sottili dopo il loro utilizzo;
- Possono essere più economiche in quanto richiedono meno passaggi di trasformazione dato che contengono già sostanze con gruppi funzionali.

Sfortunatamente però hanno anche degli svantaggi, come:

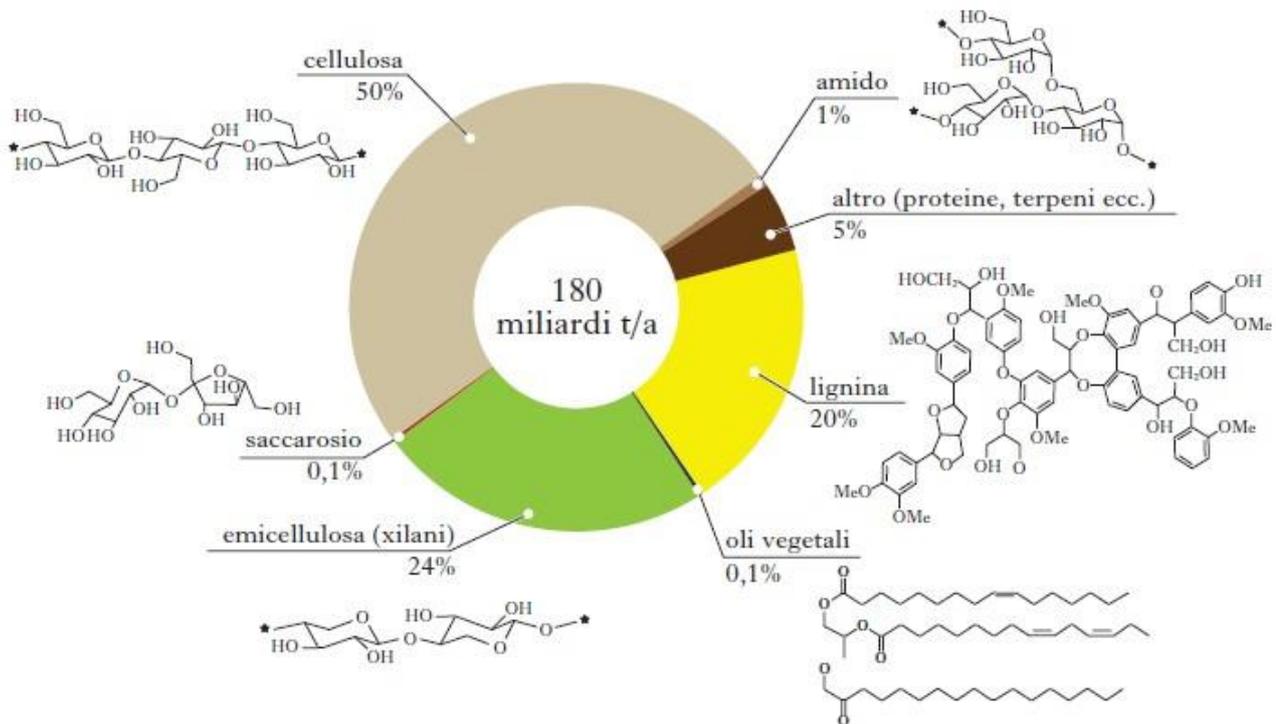
- Richiedono aree vaste di crescita e l'uso di fertilizzanti;
- Problemi di tipo logistico per il loro trasporto e raccolta;
- La loro produzione dipende dalle condizioni climatiche e meteorologiche, non è costante.

Per queste ragioni attualmente i biocombustibili prodotti e usati in scala sono oli vegetali, usati direttamente o trasformati chimicamente in miscele di esteri (biodiesel) e etanolo.

Il problema principale è l'utilizzo di biomasse destinate all'alimentazione umana per la produzione di biocarburanti e composti chimici e per questo motivo oggi la ricerca si sta muovendo nell'utilizzo delle sostanze di rifiuto e scarto come materia prima. Dalle biomasse si possono infatti ricavare le materie prime necessarie alla produzione di ciò che ci serve, infatti da esse si può ricavare la parte ligno-cellulosica, ricca di carboidrati e composti aromatici:

- Cellulosa: uno dei principali componenti della biomassa. Essa è un polisaccaride composto da unità di glucosio legate tra di loro da legami β -1,4-glicosidici^[5], in cui i gruppi idrossilici sono orientati in modo da avere interazioni ad idrogeno inter-intra molecolari. Quest'ordine permette ad essa di cristallizzare ed alle piante di avere una notevole forza meccanica e resistenza.
- Emicellulosa: è un etero polimero composto di più monosaccaridi, come D-glucosio, D-xylosio e D-mannosio. Il suo grado di idratazione è maggiore rispetto alla cellulosa, ma dipende da che zuccheri è formata.
- Lignina: è un complesso reticolato di composti aromatici e la maggior parte sono fenilpropani: p-idrossimetilfenile, guaiacile e siringile ed è attaccata all'emicellulosa da legami covalenti che formano la rigida matrice dei materiali ligno-cellulosici. Essa mantiene unite le fibre e dà resistenza alla pianta. Permette alla pianta varie funzioni, come il trasporto di acqua, nutrienti e metaboliti^[6].

- Amido: è una parte che deriva da particolari biomasse come per esempio scarti industriali dalla lavorazione della patata o del mais. Esso è un polisaccaride simile alla cellulosa, ma il legame è α -1,4-glicosidico. La sua idrolisi porta alla formazione di D-glucosio ed altri prodotti di degradazione come HMF, acido levulinico e acido formico^[7].



- Altri componenti minoritari: sono proteine e altri monosaccaridi.

Figura 1: composizione della lignocellulosa

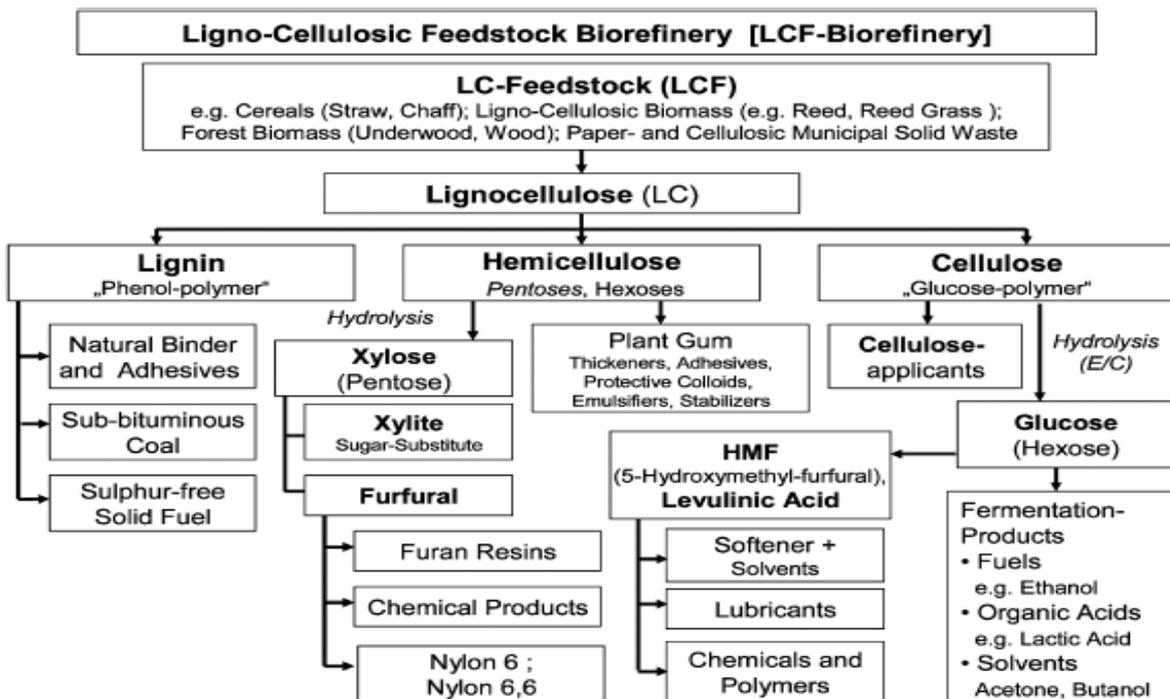
1.2 PROCESSI DI PRETRATTAMENTO

Data la diversa composizione della biomassa e la sua notevole rigidità e complessità è necessario eseguire un pretrattamento per separare le varie parti che compongono la biomassa. Per eseguire ciò ci sono vari metodi più o meno aggressivi e costosi. Il loro obiettivo è di rimuovere la lignina dall'emicellulosa, di ridurre la cristallinità e aumentare la porosità in modo da facilitare poi la formazione di zuccheri mediante idrolisi, evitare di degradare o la perdita di carboidrati e la formazione di sottoprodotti i quali potrebbero inibire i successivi processi di fermentazione o idrolisi, devono avere costi bassi. I principali metodi utilizzati sono:

- Metodi fisici (macinazione e pirolisi)^[8]: la macinazione è un metodo fisico che distrugge la lignina, ma è energeticamente dispendioso; la pirolisi decompone rapidamente la cellulosa in prodotti gassosi, sia a basse temperature (con tempi più

lunghi necessari alla degradazione, ma si può velocizzare aumentando il contenuto di ossigeno), sia a temperature più elevate (più costi).

- Chimico – fisici^[9,10]: il più usato è lo steam-explosion, in cui si tratta la biomassa con vapore saturo ad alta pressione, seguito da una rapida diminuzione di pressione la quale genera un'esplosione per decompressione. Ciò permette di degradare la lignina e l'emicellulosa e di idrolizzare la cellulosa. Il processo però non rompe completamente la lignina e si possono avere composti i quali potrebbero inibire la fermentazione successiva. L'ammonia fiber explosion sfrutta ammoniaca liquida ad alta temperatura e pressione anziché vapore, che dopo essere rapidamente diminuita provoca una esplosione. Il limite è che non è possibile utilizzarlo in biomasse ad alto contenuto di lignina.



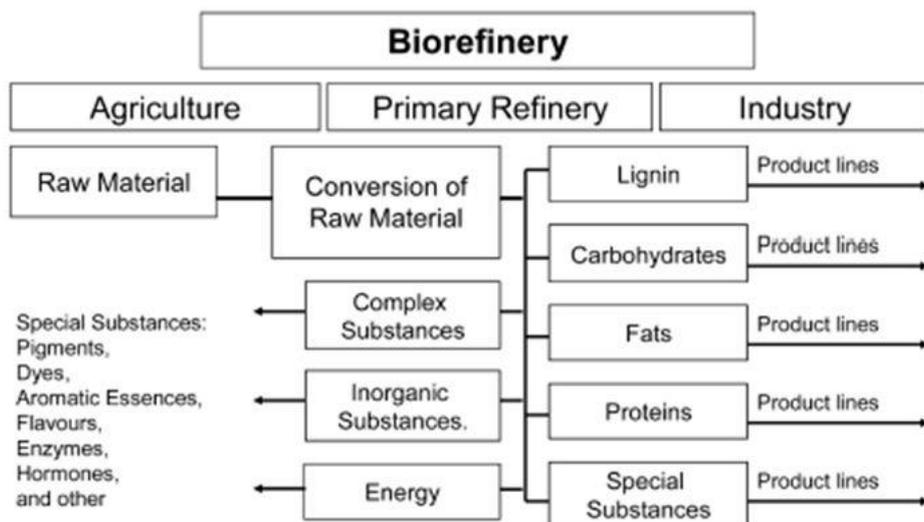
- Chimici: è stato sviluppato il processo di ozonolisi che sfrutta l'ozono per degradare la lignina (emicellulosa è parzialmente degradata mentre la cellulosa rimane inalterata). È stata messa a punto l'idrolisi sia acida sia basica che consiste nell'utilizzo di acido solforico o idrossido di sodio e potassio, ma questi sono più costosi e pericolosi (materiali resistenti alla corrosione, necessita di neutralizzazione, pericolosità). Un processo utilizzato è Organosolv, il quale prevede l'uso di un solvente (metanolo, etanolo, acetone) il quale in presenza di un catalizzatore acido (acido ossalico, acido salicilico) permette di rompere i legami tra lignina e emicellulosa. Il solvente in questo caso deve essere rimosso per non inibire la successiva fermentazione^[8], ma può essere riciclato una volta rimosso, riducendo i costi.

- Biologici: utilizzano microrganismi per la degradazione la lignina e l'emicellulosa, ma le rese sono basse.
- Pulse-electric-field^[10]: campione è posizionato tra due elettrodi e colpito con un alto voltaggio in poco tempo. Con ciò si creano dei pori nella struttura cellulare che facilitano i successivi attacchi acidi o enzimatici per l'ottenimento degli zuccheri dalla cellulosa.

1.3 BIORAFFINERIA

Il termine bioraffineria indica una serie di processi economicamente sostenibili che permettono la trasformazione e l'uso delle risorse organiche di scarto per la produzione di biocombustibili

La bioraffineria combina le tecnologie necessarie per trasformare materiali biologici grezzi in intermedi o in prodotti finiti di interesse industriale.



La biomassa vegetale è costituita principalmente da carboidrati, lignina, proteine e lipidi, oltre a varie sostanze presenti in quantità minori come vitamine, coloranti, aromi e fragranze.

Figura 3: processo in della bioraffineria

e biomolecole necessarie per l'industria del trasporto e l'industria chimica.

Essa è nata con l'obiettivo di costruire un'industria solida basata su materiali ecosostenibili, valorizzando coprodotti e sottoprodotti ed ottimizzando gli ingressi (acqua, energia, materie prime) e le uscite (energia, prodotti, trattamento rifiuti), ma sfortunatamente ad oggi i soli composti prodotti in scala sono etanolo, biocarburanti e butanolo, cioè di basso valore

aggiunto. Il principale problema sono ancora gli elevati costi di lavorazione che le biomasse hanno, in quanto i nuovi processi devono ancora essere ottimizzati dal punto di vista economico. Ciò implica un più alto costo dei prodotti ottenuti tramite questa via di lavorazione e una minore competitività nel mercato mondiale dominato dalle raffinerie petrolifere.

Esistono tre diversi principali processi per la conversione delle biomasse^[11]:

- Processo termochimico: è basato sul concetto di rompere completamente le macromolecole che compongono la biomassa in piccole frazioni di molecole. Ci sono due vie che sfruttano tale metodo per ottenere i frammenti di molecole: la gassificazione in cui si utilizza un'atmosfera in difetto di ossigeno, il cui prodotto è syn-gas con cui, tramite la tecnologia Fisher-Trops, è possibile costruire le molecole a più alto peso molecolare (soprattutto carburanti), ma necessita che la biomassa iniziale venga essiccata fino a circa il 10%; la pirolisi che è un trattamento in assenza di ossigeno e i suoi prodotti sono un biolio, scarto solido e syn-gas, i cui rapporti dipendono dal metodo di pirolisi utilizzato. È in studio la fast-pirolisi, la quale prevede un rapido riscaldamento e un brevissimo tempo di contatto all'interno del reattore. Con questa tecnica si ottiene una più alta quantità di biolio, il quale può essere utilizzato direttamente come combustibile oppure trasformato in componenti chimici. Il biolio è una miscela di composti di da 3-7 atomi di carbonio ossigenati, ma necessita una deossigenazione catalitica per poter poi riuscire a separare tali composti.

Building Blocks
1,4 succinic, fumaric and malic acids
2,5 furan dicarboxylic acid
3 hydroxy propionic acid
aspartic acid
glucaric acid
glutamic acid
itaconic acid
levulinic acid
3-hydroxybutyrolactone
glycerol
sorbitol
xylitol/arabinitol

Figura 4: molecole piattaforma

- **Trattamento chimico:** è basato sul concetto di utilizzare le biomasse che dopo un trattamento di idrolisi o fermentazione si può ottenere cataliticamente le molecole piattaforma, che sono alla base dello sviluppo di fine chemicals. Nel 2004 il dipartimento dell'energia USA ha pubblicato una lista di 12 molecole piattaforma che sono utilizzate come la base di fine chemicals, riportate in fig.3.

1.4 COMPOSTI FURANICI

La biomassa si può quindi suddividere in cellulosa, emicellulosa e lignina. Soprattutto l'emicellulosa e cellulosa sono delle componenti importanti, in quanto da esse si può ricavare composti molto importanti per l'ottenimento di prodotti chimici di valore aggiunto.

Infatti da questi componenti della biomassa si può ottenere una vasta gamma di monomeri e polimeri, e tra questi i derivati del furano e la chimica dei furani occupano una posizione unica, in quanto il loro sfruttamento per la sintesi di materiali macromolecolari può essere pianificata in modo da avvicinarsi a quella che è stata la chimica da fonti fossili.

Altro aspetto è che da una coppia di composti furanici è possibile ottenere una vasta varietà di composti.

Uno dei principali composti di questa famiglia è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), sintetizzato a partire da zuccheri o polisaccaridi a sei atomi di carbonio. La sua produzione industriale è stata ritardata in quanto il suo recupero a fine reazione ha riscontrato difficoltà. L'HMF poi può essere convertito in molti altri prodotti, come la dialdeide (DFF), il diacido (acido 2,5-furandicarbossilico, FDCA) ed altri prodotti interessanti per l'industria chimica.

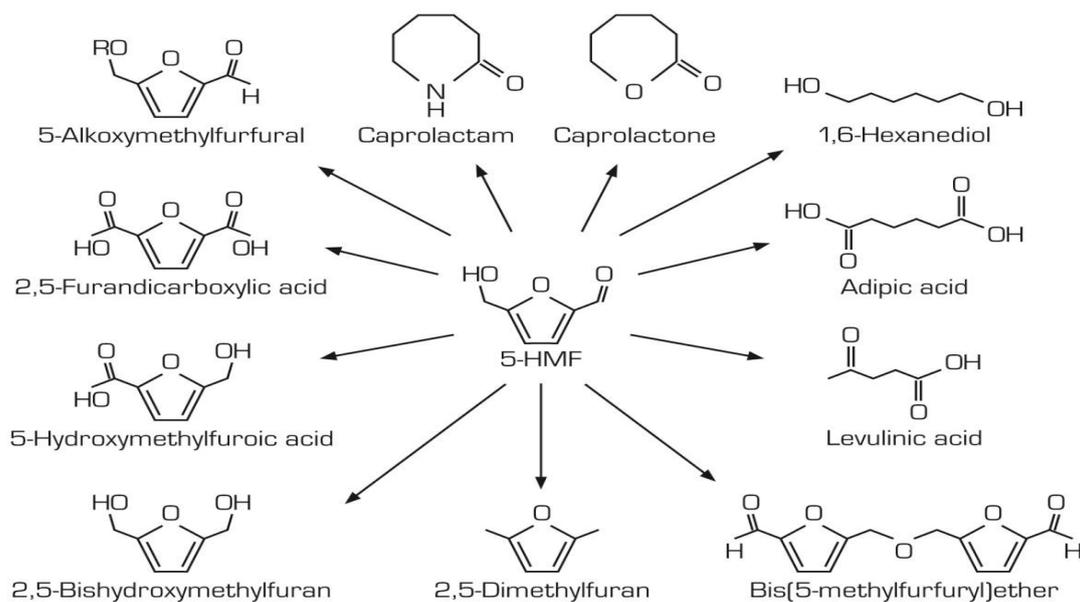


Figura 5: derivati dell'HMF

Un secondo derivato fondamentale della famiglia dei furani è il furfurale, ottenuto per depolimerizzazione idrolitica acido catalizzata dei carboidrati C5, come lo xilosio, presenti nell'emicellulosa. La maggior parte del furfurale è convertito in alcol furfurilico, utilizzato come precursore di sintesi di numerose resine o come intermedio di altri prodotti.

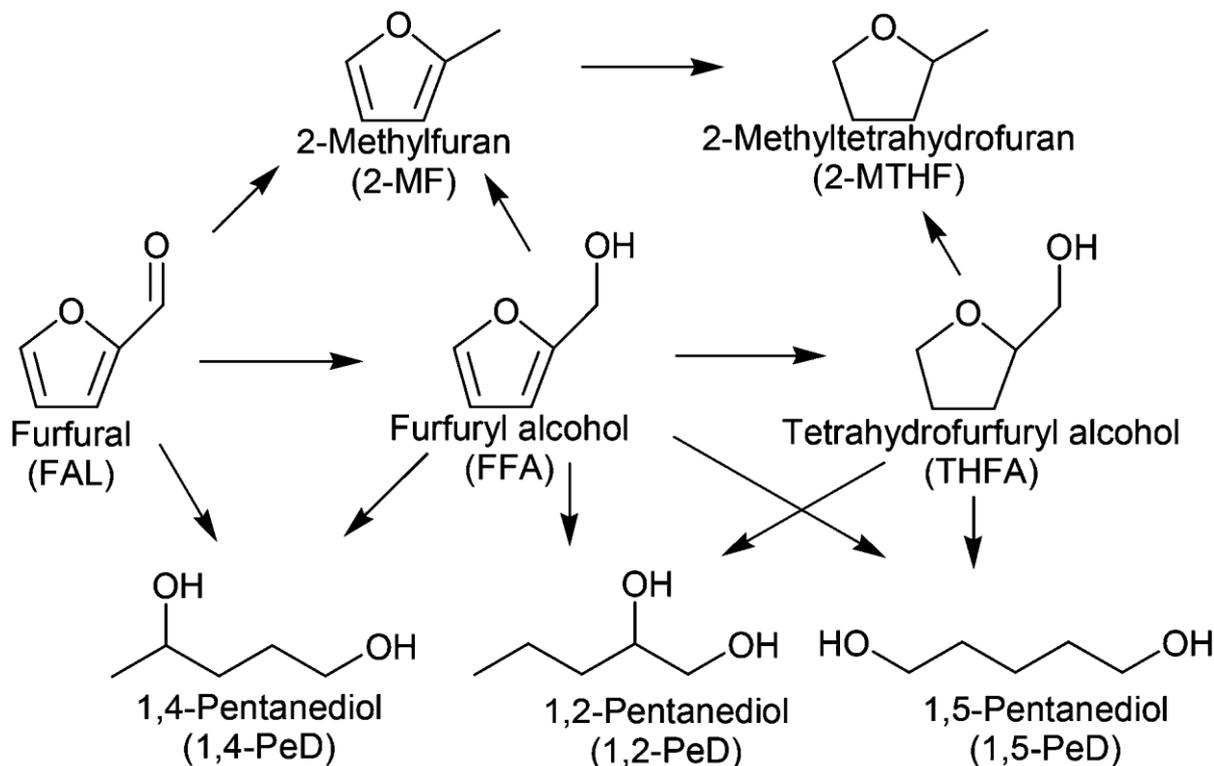


Figura 6: prodotti derivanti dal furfurale

1.5 FURFURALE

Il furfurale fu isolato per le prime volte come sottoprodotto dell'acido formico e successivamente a pochi anni di distanza dalla distillazione di cereali circa nel 1850.

Oggi esso è prodotto da zuccheri C5 come xilosio e arabinosio. Sono carboidrati con 5 atomi di carbonio, e sono un aldo-pentoso. Sono ottenuti dalla parte di emicellulosa derivante dalla pianta. Il contenuto di pentosi nelle piante è dello circa il 30%, e l'emicellulosa è trattata in vapore acqueo ad alta temperatura per produrre i monosaccaridi xilosio e arabinosio. Per questa ragione la produzione di furfurale industrialmente è condotta in acqua.

La deidratazione dello xilosio è condotta in condizioni acide in acido solforico (2,5% wt^[20]) per accelerare la velocità di reazione, e la temperatura di lavoro è tra i 150-220°C^[21].

La resa ottenuta è dello circa 60-70%, in quanto si ottengono numerosi sottoprodotti derivati dalla degradazione e la frammentazione della biomassa, e altri prodotti derivati dalla condensazione del furfurale.

Sebbene la fase acquosa semplifichi il processo di separazione e la purificazione del furfurale, la bassa resa lo rende economicamente svantaggioso, per questo si è indagata la possibilità di utilizzare un solvente organico in molti studi. Un esempio è l'utilizzo di dimethylsulfoxide (DMSO), il quale permette di ottenere una più alta resa, ma i suoi costi di estrazione sono elevati. Altro esempio può essere una miscela organico-liquido ionico per la conversione di xylosio in furfurale con buona resa, ma il processo dipende molto dal costo di recupero del prodotto finale^[22]. Una valida alternativa che mostra un miglioramento delle rese potrebbe essere l'uso di solventi bifasici come acqua-toluene o acqua-metil isopropil chetone (MIBK) ad alta temperatura, con un catalizzatore acido (Lewis, zeolite..) ^[23].

Oggi comunque il miglior processo di deidratazione della ligno-cellulosa da biomasse si conduce in acqua, utilizzando materiali micro-mesoporosi di silice funzionalizzati con gruppi solfonici, da ciò si ottiene un selettività del 82% e del 91% di conversione ^[24].

1.6 DERIVATI DEL FURFURALE

Dal furfurale si possono ottenere molti composti:

- Tra i principali derivati del Furfurale ci sono tre composti importanti come possibili biocarburanti o additivi per essi dato il loro alto valore di densità di energia, numero di ottano e un ideale punto di ebollizione ci sono metilfurano (MF), metiltetraidrofurano (MTHF) e dimetilfurano (DMF), ma anche furano e tetraidrofurano (THF) i quali sono utilizzati come solventi e possibili reagenti in industria chimica.

Tramite quindi idrogenazione del furano è possibile ottenere questi composti. Esistono processi in fase liquida e anche gassosa, e prevedono l'utilizzo di catalizzatori a base di Cu (Cu/Al₂O₃ e CuCr₂O₄ o Ni-Cu^[12]). Il problema principale della reazione è la deattivazione del catalizzatore, il quale dura poche ore, in quanto si ha formazione di coke e la deposizione di oligomeri sulla sua superficie derivanti dall'intermedio di reazione che è l'alcol furfurilico.

- L'alcol furfurilico (FA) è il principale intermedio e prodotto della idrogenazione del furfurale. Esso è un importante composto chimico, usato per la produzione di resine, come intermedio di reazione per la produzione di fragranze, vitamina C e lisina. Attualmente è ottenuto dall'idrogenazione catalitica del furfurale utilizzando cromato di rame come catalizzatore con una elevata selettività (98%) ^[25], anche se questo catalizzatore non è sostenibile a livello ambientale in quanto è tossico. Sono quindi stati provati anche altri catalizzatori capaci di idrogenare selettivamente il gruppo

carbonilico senza intaccare il doppio legame C-C e si è visto che in genere i metalli nobili funzionano per questa reazione, ma sono più costosi.

Oltre a metalli nobili si è riscontrato che anche altri metalli come Cu, Ni e Co mostrano attività per l'idrogenazione selettiva a FA.

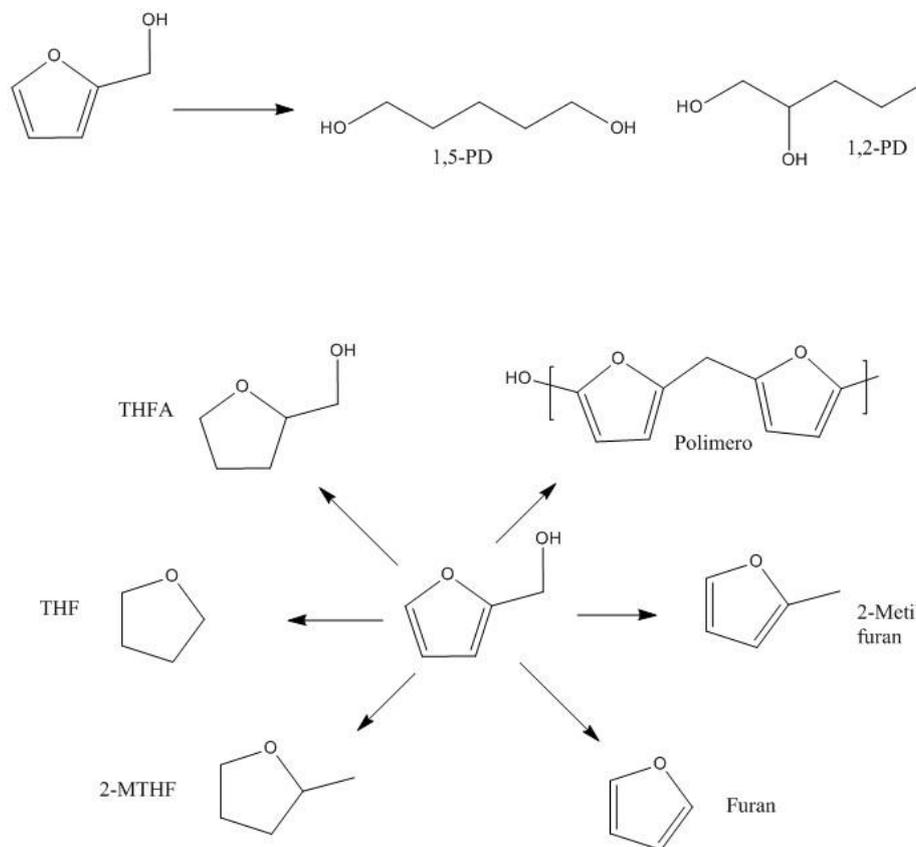


Figura 7: reazioni possibili derivanti da FA

- Tetraidrofurfuril alcol (THFA) è un liquido trasparente, altobollente e completamente miscibile con acqua. È considerato un solvente green ed è usato in applicazioni per l'agricoltura, agenti pulenti in industria, inchiostro per stampanti.

Si ottiene da furfurale passando come intermedio attraverso FA, utilizzando anche in questo caso cromato di rame, ma anche Pd/C come catalizzatore in condizioni di temperatura rispettivamente di 120°C e 200°C ottenendo una resa del 96%^[25]. Oggi si sta sviluppando metodi di metalli combinati per eseguire la reazione da furfuale a THFA in un unico step, e sono stati testati vari catalizzatori commerciali supportati al Cu, Pd, Ru, Rh, Ni. I migliori per attività e resa (98%) sono Ni/SiO₂-Al₂O₃ a 120°C e 4MPa di H₂, e Raney Ni/AlOH a 130°C e 3 MPa di H₂ con una resa del 100% e conversione del 99%^[25].

- Pentandioli: 1,5-Pentandiolo, 1,2-pentandiolo sono importanti composti chimici usati soprattutto per la produzione di poliesteri, resine, come plastificanti nei polimeri,

per produrre alcoli insaturi e lattoni. Oggi sono prodotti da risorse petrolifere, e per questi motivi hanno attratto notevole attenzione per la loro produzione da fonti rinnovabili. Anche in questo caso il catalizzatore più economico utilizzato è il cromato di rame, ma sono in fase di studio nuovi catalizzatori con minore impatto ambientale per condurre la reazione.

CAPITOLO 2

PENTANDIOLI

Dalle biomasse si può quindi ottenere una serie di composti utilizzati sia in ambito di ricerca sia in ambito industriale. In particolare per questo lavoro di tesi ci si è focalizzati nel FFA, ottenuto per idrogenazione del furfurale. Dal FFA come citato precedentemente si può ricavare una serie di composti chimicamente interessanti come MF, 2-MTHF, furano utilizzati più come solventi o additivi per biocarburanti, quindi in una industria di base e di poco valore aggiunto. Da esso però si possono ottenere anche dei composti di più alto valore aggiunto come i pentandioli, utilizzati nell'industria per la produzione soprattutto di polimeri, come ad esempio poliesteri, ma anche nella produzione delle resine polimeriche e può trovare utilizzo anche in cosmetici.

2.1 REAZIONE

I pentandioli che si possono ottenere da FFA sono 1,2-Pentandiolo (1,2-PD) e 1,5-Pentandiolo (1,5-PD). Essi sono i prodotti dell'apertura dell'anello furanico e la sua idrogenazione. È necessario quindi la rottura del legame C-O all'interno dell'anello, la quale provoca la sua apertura, successivamente si ha l'idrogenazione dei doppi legami.

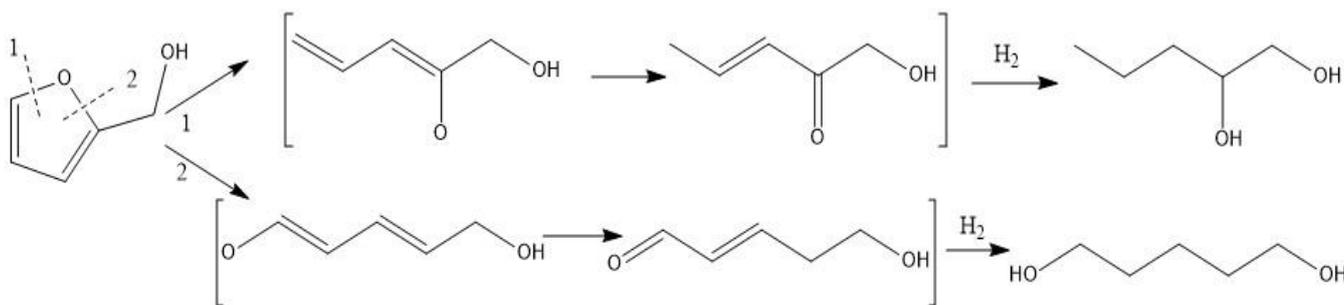


Figura 8: meccanismo della formazione dei pentandioli

In fig.8 è riportato il possibile meccanismo della reazione della formazione dei pentandioli. La selettività tra 1,2-PD e 1,5-PD dipende da che legame C-O è rotto. Si osserva infatti che se viene rotto il legame C-O lontano dal gruppo alcolico (via 1 in figura) si arriva ad ottenere alla fine i due gruppi alcolici in posizione 1 e 2, mentre se è rotto il legame C-O in posizione adiacente al gruppo alcolico (via 2 in figura) si ottengono alla fine i due gruppi alcolici in posizione 1 e 5.

Sono stati ipotizzati anche degli intermedi di reazione, 1-idrossi pentanone per l'1,2-PD e il 5-idrossi pentanale per 1,5-PD. Questi due intermedi possono essere degli intermedi stabilizzati da formule di risonanza, ed inoltre vengono riportati anche in letteratura, quando per esempio è utilizzato Cu/Mg₃AlO_{4,5} [26], oppure anche nell'utilizzo di Rh/MnO_x [25], quindi trova conferme anche in letteratura.

2.2 STATO DELL'ARTE

I primi ad aver osservato l'idrogenazione dell'alcol furfurilico furono Adams e Kaufmann nel 1923 [27], i quali ottennero come prodotti una miscela di FFA, THFA, 1-pentanololo, 1,2-PD e 1,5-PD utilizzando come catalizzatore Pt nero a temperatura ambiente. Pochi anni dopo, circa 1931, Adkins e Connor eseguirono la stessa reazione utilizzando Cromato di Rame a 175°C, il catalizzatore da loro testato in altre reazioni (esterificazione principalmente), anche in questa reazione, trovando come prodotti una miscela del 40% di 1,2-PD, 30% di 1,5-PD, 20% THFA, 10% alcoli amilici [28].

Anche dei ricercatori italiani indagarono in questa reazione, infatti Natta, Rigamonti e Beati riportarono un articolo alla società per il progresso delle scienze italiana nel 1940 una serie di test catalitici con diversi metalli di transizione come Ni, Fe, Cu, Zn, Co, Ag, Cr per osservare i prodotti ottenuti. Le temperature di utilizzo variavano da circa 160°C a circa 270°C ed osservò che, per quanto riguarda la quantità di pentandioli ottenuta, il miglior catalizzatore era il Cromato di Rame, come riscontrato da Adkins e Connor. Il gruppo italiano ottenne una miscela di prodotti in cui era presente 25-35% di 1,2-PD e 1,5-PD, 30-50% di THFA e 5-15% di alcoli amilici e MTHF, in cui le quantità variavano a seconda della temperatura utilizzata. Infatti scoprì che a più basse temperature si otteneva maggiormente THFA, alzando la temperatura si ottenevano i PD, alzando ancora di più la temperatura si ottenevano alcoli [29]. Negli ultimi anni è andato sempre più intensificandosi la ricerca in questo campo e per questa reazione, soprattutto per la produzione dei pentandioli.

Si possono trovare alcuni esempi in letteratura:

- Wang e Lu svilupparono un catalizzatore Pt/Co₂AlO₄ ed ottenne una resa del 35% per 1,5-PD e del 16% per 1,2-PD, utilizzando come condizioni di reazione 140°C, 1,5MPa di H₂, solvente un alcol [30].
- Kanada sviluppò 1%mol Pt/hydrocalcite, un catalizzatore selettivo per 1,2-PD ottenendolo con una resa del 73% e l'8% per il 1,5-PD, utilizzando 3MPa di H₂ e una temperatura di 150°C in 2-propanolo [31].

- Li e Zhang svilupparono un catalizzatore Ru/MnO_x, ottenendo una selettività del 42% per 1,2-PD (1,5-PD non è riportato nell'articolo), utilizzando acqua come solvente, una temperatura di 150°C e 1,5MPa di H₂ [35]
- Xia e Cheng svilupparono un catalizzatore Cu/Mg₃AlO_{4.5} con una resa totale di pentandioli dell'80% a 140°C e 8MPa di H₂, in etanolo [26].
- In un review sono riportati una serie di catalizzatori utilizzati da vari autori: Rh/MCM 41 il quale mostrava 91% di selettività verso il 1,5-PD utilizzando CO₂ supercritica come solvente (14MPa), 4MPa di H₂ e 80°C di temperatura; Rh-ReO_x/SiO₂ in acqua mostrava una selettività di 95% per 1,5-PD a 8MPa di H₂ e 100°C di temperatura; Pt/MCM 41 in CO₂ supercritica (14MPa) mostrava una selettività del 77% per 1,2-PD a 4MPa di H₂ e 80°C di temperatura [25].
- Ma e Wu svilupparono un catalizzatore 5%Pt/CeO₂ in acqua a 170°C e 1MPa di H₂ il quale dava il 65% di selettività per 1,2-PD e 8% di selettività per 1,5-PD [32].
- Claus testò una alternativa ai metalli nobili, usando 36%CuO-18%ZnO-16%Al₂O₃ e 60%CuO-40%ZrO₂, ottenendo per entrambi risultati simili, una selettività del 34% per 1,2-PD e 8% per 1,5-PD, in condizioni di 170°C e 5MPa di H₂ [33].
- Altro gruppo sviluppò un catalizzatore Ir-Co sul quale fece degli studi meccanicistici, e dedusse che il catalizzatore riusciva ad aprire l'anello furanico formando 1,5-PD [34].

Si può osservare quindi come in letteratura i migliori risultati siano ottenuti da metalli nobili. Da ciò che è riportato in letteratura poi si sono testati i vari catalizzatori in più tipi di solventi, ma i maggiormente utilizzati sono stati alcoli e test in acqua. Le condizioni utilizzate sono state medio alte (140-180°C di temperatura, 1,5-8MPa di pressione).

CAPITOLO 3

PARTE SPERIMENTALE

3.1 SINTESI CATALIZZATORI

Di seguito sono riportati i sali utilizzati come precursori dei metalli per la sintesi dei catalizzatori:

- Tetraammineplatinum (II) nitrate, Sigma Aldrich;
- Rhodium (II) chloride trihydrate
- Nickel (II) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich;
- Ammonium metatungstate hydrate, Sigma Aldrich;
- Copper (II) nitrate trihydrate, Sigma Aldrich.

I supporti utilizzati sono stati:

- Titanium Oxide (IV), rutile, Sigma Aldrich (D);
- Titanium (IV) oxide, anatase, Abcr (C);
- Titanium (IV) oxide, Sigma Aldrich (E);
- Titanium (IV) oxide, Norpro, Saint Gobain (B);
- Cerium Oxide, Sigma Aldrich;
- Cerium Oxide, Chempure;
- Tungstate Oxide-Zirconia Oxide, Saint Gobain;
- Theta alumina, Saint Gobain;
- Gamma alumina, Saint Gobain;
- Silica, Sigma Aldrich;

La sintesi dei catalizzatori è stata effettuata per impregnazione sia umida sia a secco. Per l'impregnazione a secco è stato calcolato il volume dei pori, successivamente è stato sciolto il sale precursore nell'esatto volume di acqua necessario a riempire solo i pori, ed infine è stato aggiunto goccia a goccia la soluzione del sale al supporto, mescolando ed ottenendo una "pastina", che poi è stata essiccata in stufa a 110°C per 12h. Per l'impregnazione umida si è sciolto il sale in un volume maggiore di acqua, si è aggiunto il supporto, lasciato la soluzione a mescolare per 20 minuti ed infine si è essiccato al rotavapor l'acqua in eccesso, ed infine messo in stufa a 110°C per 12h.

In particolare:

- 0.3%Pt - Ni/ γ - Al₂O₃: impregnazione a secco del Ni;

- Ni – WO_x/ γ - Al₂O₃: è stato prima impregnato a secco il Ni, essiccato e poi impregnato a secco WO_x.
- Pt/ WO_x – ZrO₂, Pt/CeO₂, Pt/ TiO₂ – SiO₂, Pt/TiO₂, Pt/ γ - Al₂O₃: impregnati a umido;
- Rh/ γ - Al₂O₃, Rh/SiO₂: impregnati a umido;
- CuO/ WO_x – ZrO₂, CuO/TiO₂ – SiO₂, CuO/θ - Al₂O₃: impregnazione a umido.

I catalizzatori sono stati successivamente calcinati in muffola tutti alle stesse condizioni: 550°C per 3h, con rampa di 5°C/min.

Infine sono stati ridotti sotto flusso 8mL/min di H₂, a 550°C per 3h, con rampa 5°C/min.

3.2 CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI

3.2.1 DIFFRAZIONE AI RAGGI X

La diffrazione ai raggi X (XRD) è una tecnica di analisi e caratterizzazione di tipo non distruttiva, la quale è impiegata per lo studio delle fasi presenti e la cristallinità dei solidi cristallini.

La radiazione X che incide sul campione, dopo aver attraversato un monocromatore, interagisce con il reticolo ed è diffratta in base alla distanza interplanare d ed all'angolo di diffrazione θ (si può osservare in fig.9)

La diffrazione si basa sulla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino, il quale ha dimensioni comparabili con la loro

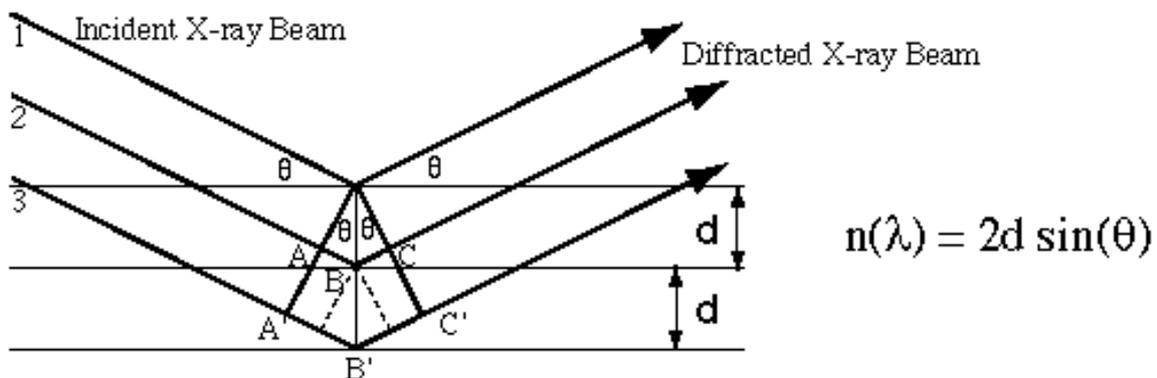


Figura 9: Diffrazione ai raggi X

$$A'B' = 2d \sin(\theta) = B'C' \quad \therefore \quad A'B'C' = 2ABC = 4d \sin(\theta)$$

lunghezza d'onda. Essa si basa sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (eq.1)}$$

In cui:

- n = ordine di diffrazione (numero intero);
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente usata;
- d = distanza tra i piani cristallini;
- θ = angolo di diffrazione.

Si ha il fenomeno dell'interferenza quando le onde si sovrappongono tra loro. Questa può essere, in base agli angoli di incidenza, di tipo costruttiva (se le onde sono in fase), oppure di tipo distruttiva (se le onde sono fuori fase)^[13]:

- interferenza costruttiva: quando la differenza di cammino tra le due radiazioni ($2d\sin\theta$) è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$).
- Interferenza distruttiva: quando la differenza di cammino tra le due radiazioni è pari ad un numero non intero, così le onde si indeboliscono.

I diffrattogrammi, dei rispettivi campioni, sono stati confrontati con un database per la definizione della fase cristallina e gli indici di Miller dei riflessi corrispondenti.

I campioni misurati sono stati i catalizzatori Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂ (Norpro e Sigma Aldrich).

3.2.2 ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI N₂ A -196°C

Le analisi dell'area superficiale e il volume dei pori sono state condotte misurando le isoterme di adsorbimento prima e desorbimento poi di N₂ a -196°C del campione. Questo, posizionato all'interno di un tubo portacampione e mantenuto in vuoto, è immerso in un apposito bagno termostato criogenico in N₂ liquido.

Successivamente il campione è posto a contatto con il gas di analisi, impostando un valore noto di pressione parziale nel portacampione. È misurata quindi la quantità di gas che garantisce l'equilibrio di adsorbimento, ed è determinata poi la quantità di gas adsorbita.

Procedendo con l'adsorbimento, continuano ad adsorbirsi sempre più molecole, facendo aumentare lo spessore di film che queste creano. Inizialmente si ha il riempimento dei micropori (dimensioni inferiori ai 2 nm), poi i mesopori (dimensioni tra i 2 e i 50 nm) ed infine i macropori (dimensioni superiori ai 50 nm), e successivamente si ha la condensazione del gas. Una volta finita la fase di adsorbimento si ha quella di desorbimento. In questa fase si ha una progressiva riduzione della pressione e viene misurata la quantità di gas e molecola rilasciata. I dati raccolti durante la prima fase corrispondono alla curva di adsorbimento, mentre nella seconda parte si ottiene la curva di desorbimento^[14].

Dalla tecnica si ricava il valore dell'area superficiale utilizzando il modello BET (sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller):

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0} \quad (\text{eq.2})$$

Dove:

- V = volume adsorbito;
- V_m = volume di saturazione con monostato di molecole;
- P = pressione del gas adsorbito;
- P₀ = pressione di saturazione del gas;
- C = costante di BET, dipende dalla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie.

Conoscendo i parametri dell'equazione sopracitata, si ricava il volume del monostato gassoso (V_m) il quale, inserendolo nell'eq.2, conoscendo la superficie occupata da una singola molecola, permette il calcolo dell'area superficiale specifica del campione, S_{BET}:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{m} \quad (\text{eq.3})$$

In cui:

- V₀ = volume molare del gas;
- N_A = numero di Avogadro;
- A_{N₂} = sezione della molecola di N₂;
- m = massa del campione utilizzato.

L'area superficiale dei campioni è stata determinata tramite fisisorbimento dell'N₂ a -196°C usando lo strumento QUADRASORB SI (Automated Surface Area & Pore Size Analyzer).

Le operazioni preliminari all'analisi consistono nella pulizia superficiale del campione, il quale è preriscaldato a 120°C, pressione a 30 μmHg e la condizione mantenuta per 12h.

3.2.3 ANALISI ICP

Per l'analisi del contenuto del metallo nel catalizzatore si è prima solubilizzato esso in acqua regia (HCL/HNO₃ 3:1), successivamente le misure sono state condotte con lo strumento ICP-OES della Spectro Spectroblue SOP.

3.3 MATERIALI

I test catalitici sono stati effettuati in una autoclave del quale è ripotato uno schema in figura 10. L'autoclave aveva una capienza di 75 mL.

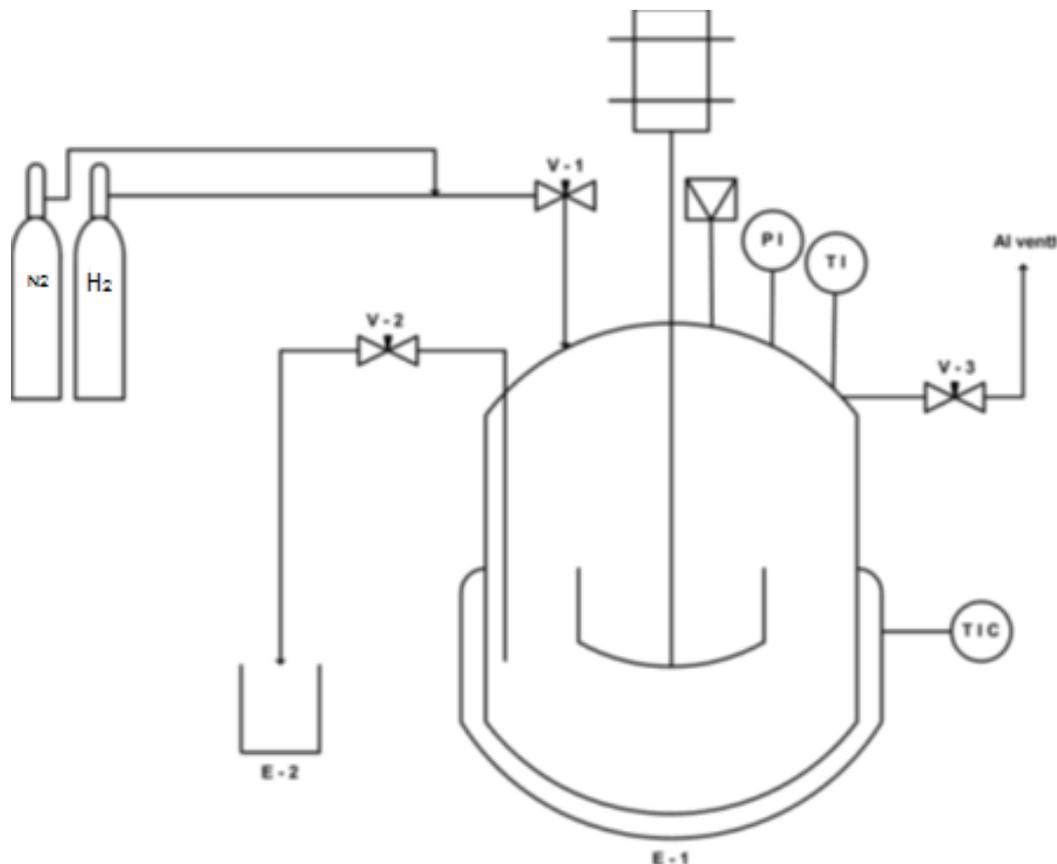


Figura 10: Schema dell'autoclave utilizzata

L'autoclave veniva caricata della soluzione contenente solvente, substrato e catalizzatore e ancoretta magnetica. Successivamente veniva pressurizzata con H₂, posta su una piastra riscaldante con mantello riscaldante e una volta raggiunta la temperatura di esercizio era attivato il timer per il conteggio del tempo. Una volta terminata la reazione veniva posta in un bagno di ghiaccio per un rapido raffreddamento, poi aperta e poi la miscela di reazione filtrata con filtro da 45µm e raccolta in un vial.

3.4 ANALISI DELLA MISCELA DI REAZIONE

I campioni per l'analisi erano preparati per pesata, inserendo uno standard interno nel vial.

L'analisi della miscela di reazione è stata eseguita mediante un Gascromatografo Focus GC della Thermo Fisher Scientific Inc., equipaggiato con detector FID, con colonna ad alta polarità Agilent J&W CP-Wax 57 CB. I parametri dell'analisi utilizzati erano: volume iniettato 1.0 μL , temperatura inlet 250°C, temperatura detector 250°C, split flow 50 ml min^{-1} , flusso in colonna 1.5 ml min^{-1} N_2 . la temperatura iniziale in colonna era 50°C (5 min) con una rampa di 8°C min^{-1} e una temperatura finale di 200°C (30 min). la concentrazione di tutti i prodotti di reazione era determinata utilizzando una curva di calibrazione, utilizzando uno standard interno ethyl heptanoate.

CAPITOLO 4

PROVE CATALITICHE

4.1 SELEZIONE DELLE CONDIZIONI DI REAZIONE

La selezione delle condizioni di reazione è stata effettuata utilizzando il catalizzatore di riferimento e testando in quali condizioni la reazione garantiva una migliore selettività nei confronti dei pentandioli.

La reazione è stata testata in due differenti condizioni di temperatura a pressione costante, e sono stati testati tre differenti solventi: etanolo, metanolo e acqua.

Le condizioni stabili scelte per condurre le reazioni sono state:

- volume della soluzione di reazione di 20 mL;
- concentrazione del substrato di 0.3 M;
- quantità di catalizzatore 30% wt rispetto al substrato;
- velocità di agitazione 1200 rpm.

Questi sono stati selezionati in base a studi precedentemente fatti.

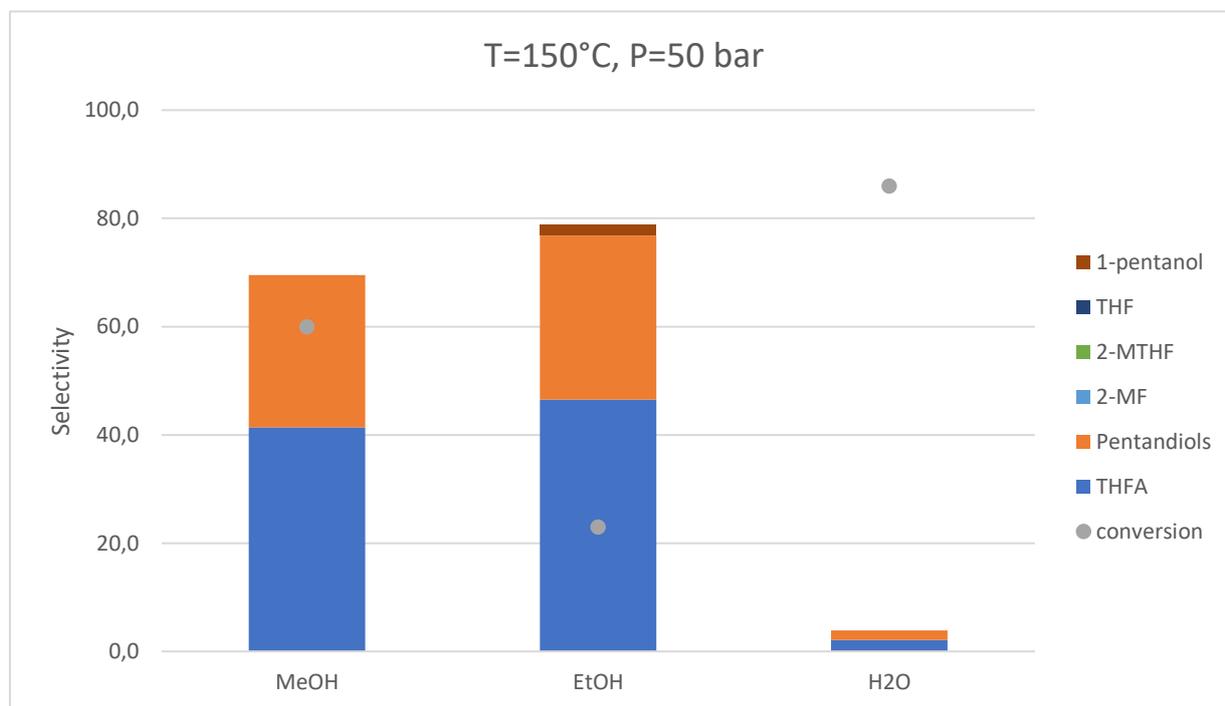


Figura 11: Reazione con il catalizzatore di riferimento in diversi solventi

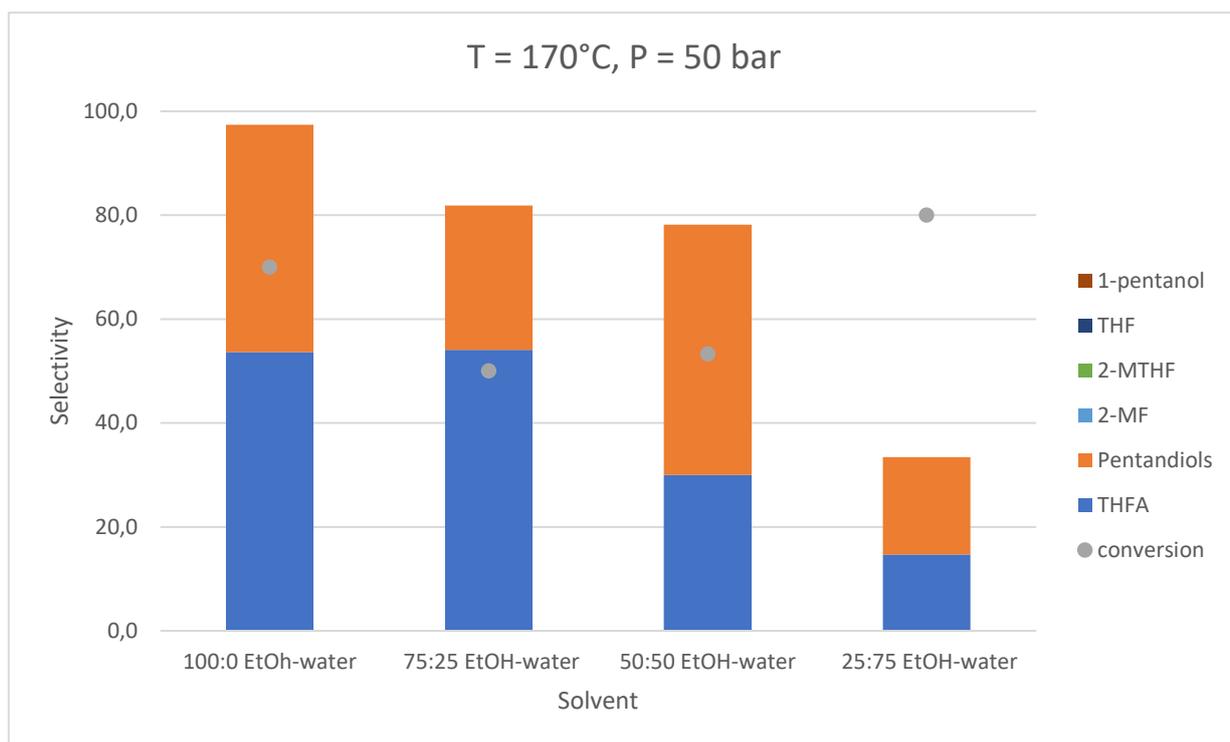


Figura 12: Reazione con il catalizzatore di riferimento a più alta temperatura

Da fig.11 si osserva che etanolo e metanolo sono i due migliori solventi per la reazione, mentre in acqua la reazione ha dato una notevole quantità di prodotti sconosciuti (dimeri, polimerizzazione).

Si è scelto di utilizzare etanolo come solvente di reazione per eseguire poi lo screening dei catalizzatori successivamente.

Si è testata la reazione ad una temperatura superiore mantenendo costanti tutti i parametri operativi come nella prova precedente ed i risultati sono riportati in fig.12. Si può notare quindi che in etanolo a più alta temperatura (170°C) si ha una selettività totale nei confronti dei pentandioli più elevata, circa 43-44% contro una selettività totale di circa 30% alla temperatura di 150°C. Per questo motivo quindi si sono selezionate le condizioni per effettuare lo screening dei catalizzatori a 170°C mantenendo le altre variabili costanti.

Queste condizioni sono anche in accordo con molte pubblicazioni, in cui etanolo è spesso riportato come solvente, con una temperatura minima di 140 °C e una pressione che varia tra 1 e 80 bar.

4.2 SCREENING DEI CATALIZZATORI

Dopo aver determinato le condizioni di reazione da utilizzare si sono testati dei catalizzatori, utilizzando sia metalli singoli sia una combinazione di due metalli; si sono testati anche vari tipi di supporti.

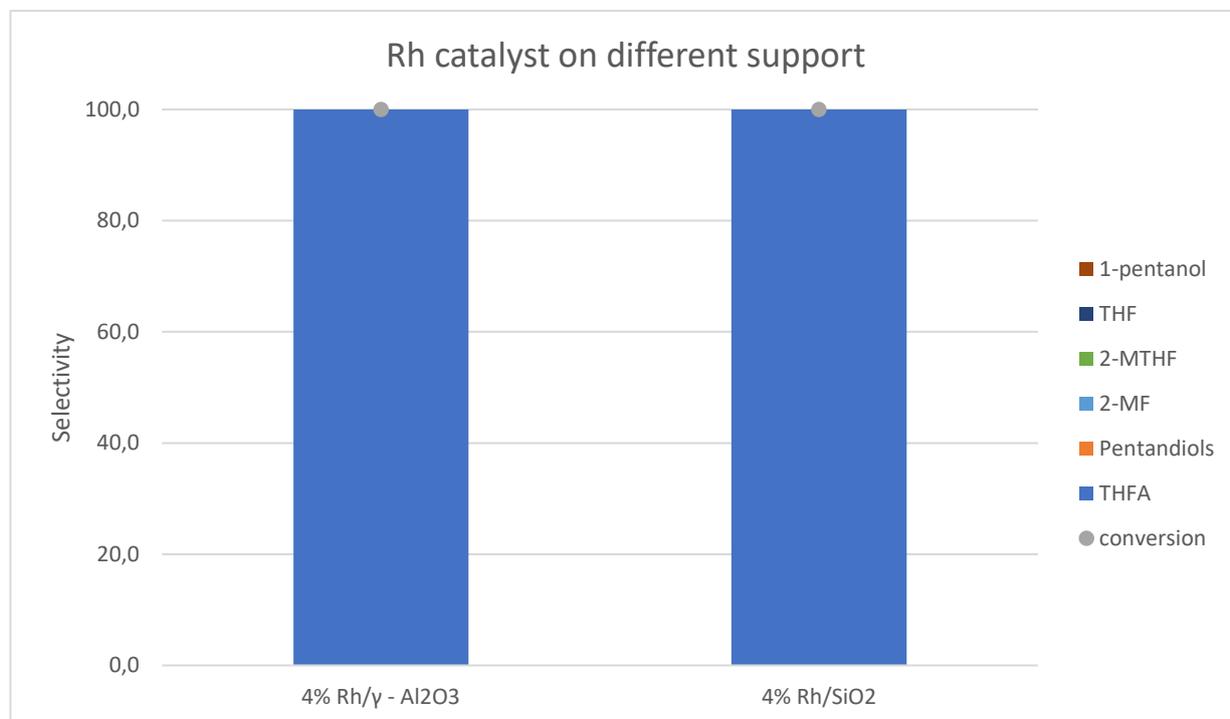


Figura 13: catalizzatori al Rh supportati in due diversi supporti

Si è deciso di cambiare tipo di metallo, scegliendo un metallo nobile utilizzato anche in letteratura ^[15], il Rh in due diversi supporti, γ -Al₂O₃ e SiO₂.

Come riportato in fig.13 si osserva che entrambi i catalizzatori danno 100% selettività nei confronti di THFA, quindi esclusivamente danno l'idrogenazione dell'anello furanico. Probabilmente le condizioni di reazione utilizzate non sono le ottimali per questo tipo di catalizzatore, in quanto in letteratura è riportato che il Rh è in grado di aprire l'anello con buona selettività in acqua come solvente e in differenti condizioni di temperatura e pressione, ma si è deciso di non investigare ulteriormente in quanto il Rh è un metallo nobile e come tale il suo costo è alto e non concorde con lo scopo di questo lavoro di tesi.

Il platino, per esempio supportato su allumina, è uno dei metalli più riportati in letteratura per l'apertura dell'anello dell'alcol furfurilico, ed è nominato anche in alcuni brevetti ^[16].

Per verificare la relativa attività e l'influenza che questo metallo ha verso l'apertura dell'anello sono stati investigati una serie di supporti su allumina in differenti contenuti di metallo, dallo 0.3% al 10%.

Inoltre il catalizzatore con 0.3% di Pt è stato testato in due rapporti catalizzatore/substrato. In accordo con la letteratura, Pt (0) è altamente attivo per l'attivazione dell'idrogeno ed è utilizzato in svariate reazioni di idrogenazione. Precedenti pubblicazioni hanno sottolineato anche la capacità di catalizzatori al Pt di catalizzare l'apertura dell'anello, anche se i fattori che influenzano maggiormente la selettività dell'idrogenazione dell'anello furanico contro l'apertura dell'anello rimangono non chiari.

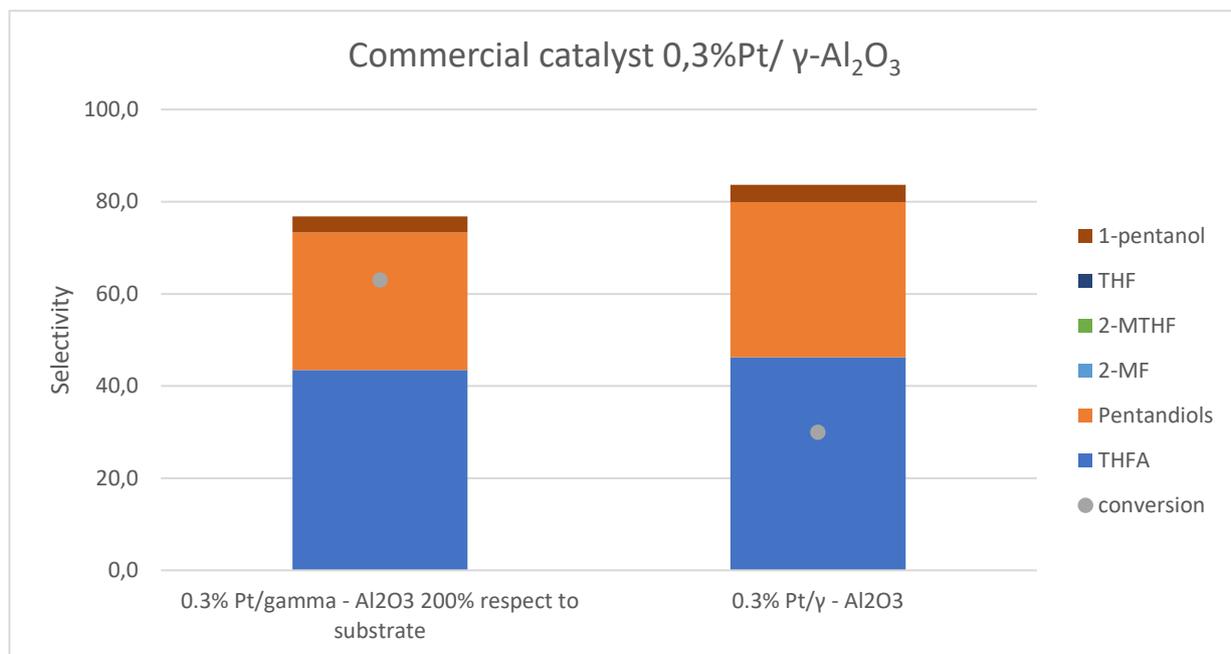


Figura 14: Catalizzatore 0.3% Pt in differenti quantità

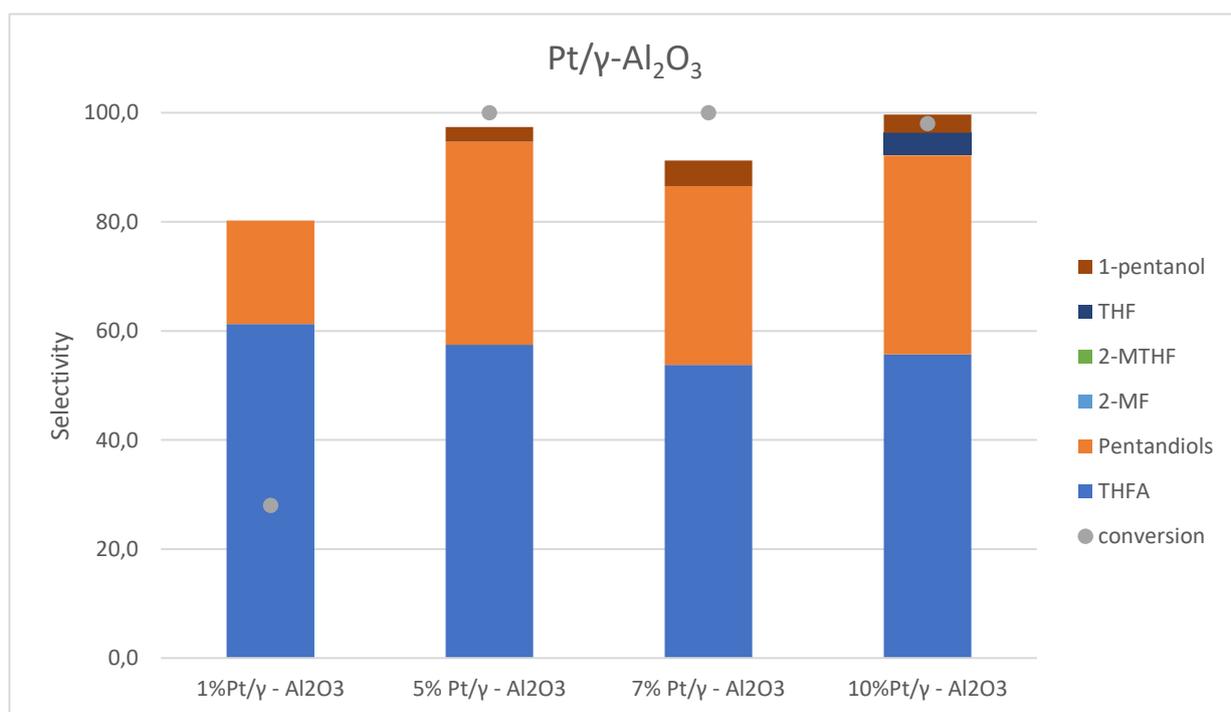


Figura 15: Differenti quantità di Pt su alumina

In fig.14 e fig.15 si osservano i risultati dei test. In fig.14 possiamo notare come l'incremento da 30% a 200% della quantità di catalizzatore si ottiene solamente il raddoppio della conversione, mentre la selettività per i dioli e per THFA rimane costante (rispettivamente circa 30% e circa 43%). L'1-pentanol è il sottoprodotto, assieme ad una buona quantità di prodotti sconosciuti.

Dai risultati di fig.15 si può osservare che la selettività in tutti i casi è molto simile, ed è inoltre molto vicina alla selettività ottenuta in fig.14 (circa 30% per i dioli, circa il 55% per THFA), il sottoprodotto con qualche punto percentuale è 1-pentanol e si osservano anche in questo caso una buona quantità di prodotti sconosciuti per circa il 5-10% in tutti i casi. Con questo tipo di supporto quindi si può osservare sia da fig.14 sia da fig.15 che con qualsiasi contenuto di Pt le selettività non cambiano i loro valori, mostrando una indipendenza dalla quantità di Pt.

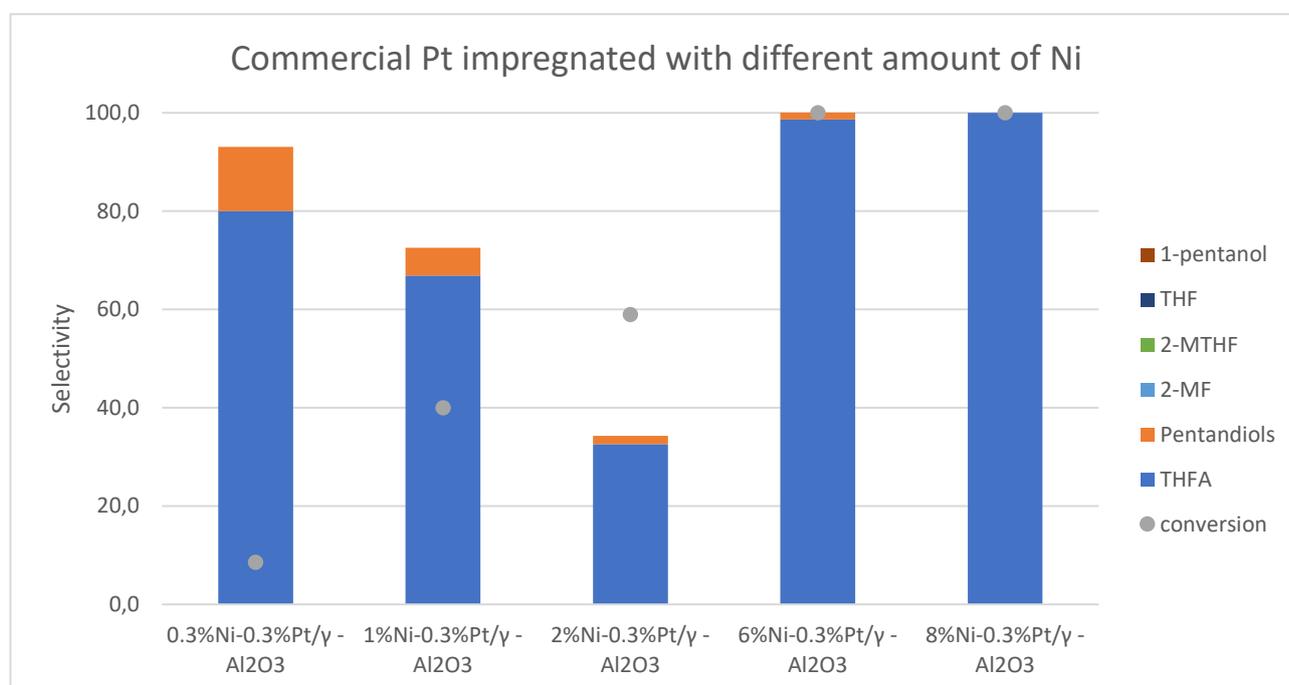


Figura 16: Catalizzatore commerciale al 0.3% di Pt impregnato con differenti quantità di Ni

Per alcune applicazioni la combinazione di Pt e Ni mostra vantaggi ^[17]. Un basso contenuto di Pt possiede una buona tendenza verso l'apertura dell'anello, come provato in precedenza per lo stesso catalizzatore al Pt ma senza Ni in fig.14. Una combinazione con un metallo attivo verso l'idrogenazione come il Ni potrebbe facilitare l'incremento della conversione. Per questo si è deciso di impregnare il catalizzatore commerciale al Pt con differenti quantità di Ni, dallo 0.3% all'8%.

L'effetto desiderato di ottenere una più alta conversione si ottiene già dal 6% di Ni in su (fig.16). Allo stesso tempo, la presenza del Ni favorisce la formazione di THFA. Già a basse

quantità di Ni aggiunto, si nota un chiaro spostamento della selettività verso l'idrogenazione dell'anello. Questo si può spiegare con l'abilità dei catalizzatori al Ni di idrogenare i composti

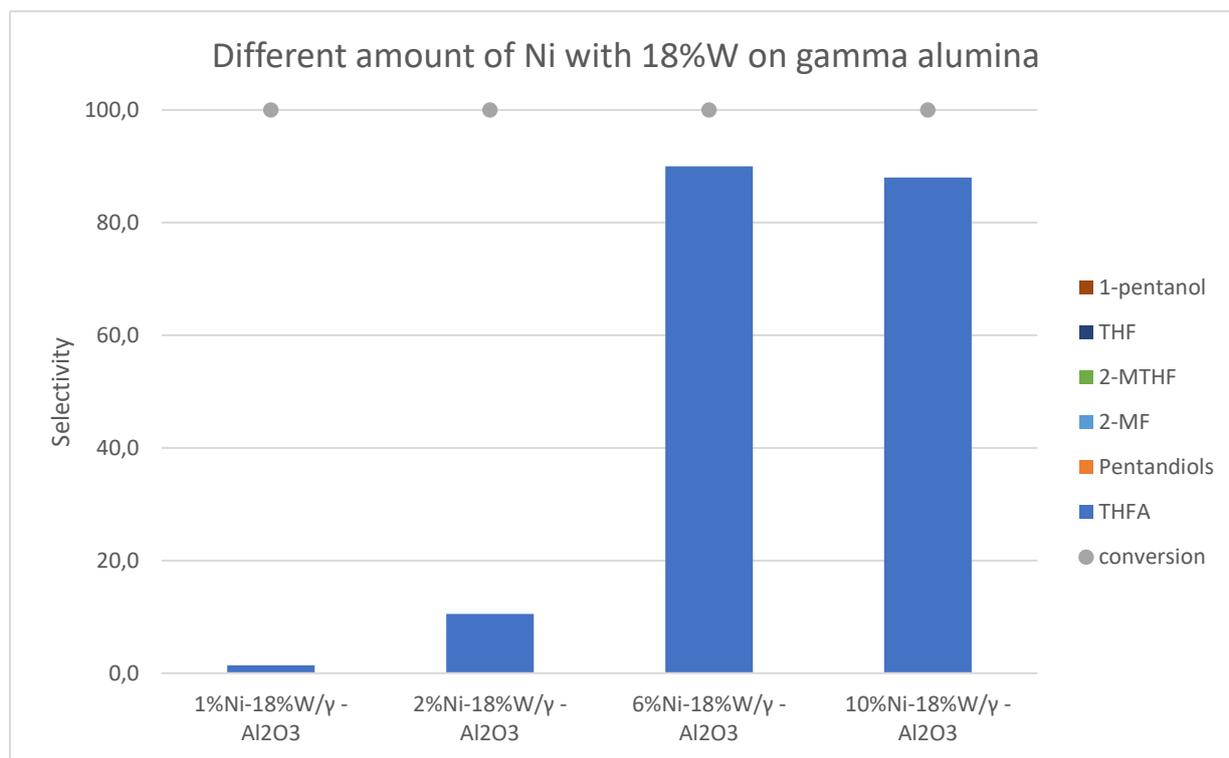


Figura 17: catalizzatore al W supportato su alumina con differenti quantità di Ni

aromatici [18].

Si è provato sempre con lo stesso supporto (γ -Al₂O₃) ad impregnare nuovamente Ni in differenti quantità e successivamente si è impregnato il 18% di WO_x per cercare di conferire al catalizzatore la capacità sia di idrogenare e sia di acidità per cercare di favorire l'apertura dell'anello.

Da fig.17 si osserva che in tutte e quattro le prove non si è ottenuto nessun pentandiolo, e si osserva che all'aumentare della quantità di Ni aumenta la capacità idrogenante del catalizzatore come osservato anche in fig.3. A basse quantità di Ni (1% e 2%) si osserva una bassa selettività anche nei confronti di THFA, a scapito di prodotti di cui non si conosce la natura: infatti al cromatogramma GC si osservavano una notevole quantità di picchi e di sottoprodotti, derivanti probabilmente della troppa acidità del catalizzatore per la troppa quantità di W.

Dato quindi che sia da fig.16 sia da fig.17 si osserva che il Ni non riesce a favorire l'apertura dell'anello si è deciso di escluderlo come candidato per questa reazione.

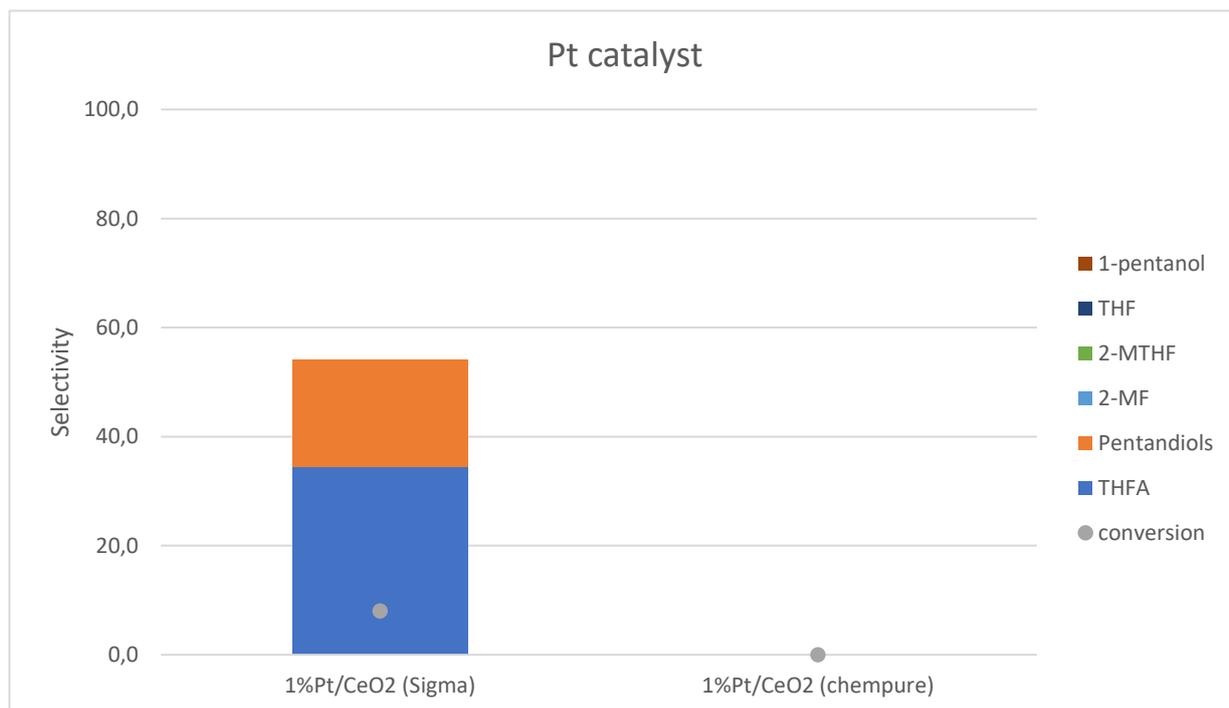


Figura 18: Pt supportato su due tipi di TiO₂

Sono poi state effettuate delle prove con due diversi tipi commerciali di CeO₂, sempre con l'1% di Pt. I risultati sono riportati in fig.18 nel quale si osserva che la CeO₂ (Sigma) si ottiene circa 18% di selettività per i pentandioli, e circa il 35% di THFA, mentre si osserva una notevole quantità di prodotti sconosciuti (45%), ma la conversione è molto bassa all'incirca il 10%. Mentre per CeO₂ (Chempure) non si osserva nessuna conversione.

Questo risultato si trova in contrasto con la letteratura ^[32] probabilmente perché il solvente riportato in letteratura è acqua e in diverse condizioni.

Si sono testate quindi differenti tipi di TiO₂ ^[19] sia commerciali e sia una sintetizzata tramite metodo Sol-Gel, impregnate con 0'1% di Pt.

In fig.19 sono riportati i risultati di due tipi commerciali entrambe in anatasio struttura.

I risultati mostrano che per entrambe le TiO₂ si ottiene la stessa conversione (60%) e la composizione dei prodotti è di circa 25% di pentandioli, 40% THFA, 10% di 1-pentanol, e qualche punto percentuale per 2-MF e 2-MTHF.

Si è deciso di investigare altre tre tipi diversi di TiO₂, una in struttura di anatasio, una in struttura di Rutilo e quella sintetizzata ed i risultati sono riportati in fig.20.

Questi risultati mostrano una selettività verso i pentandioli comparabile con il risultato del catalizzatore di riferimento.

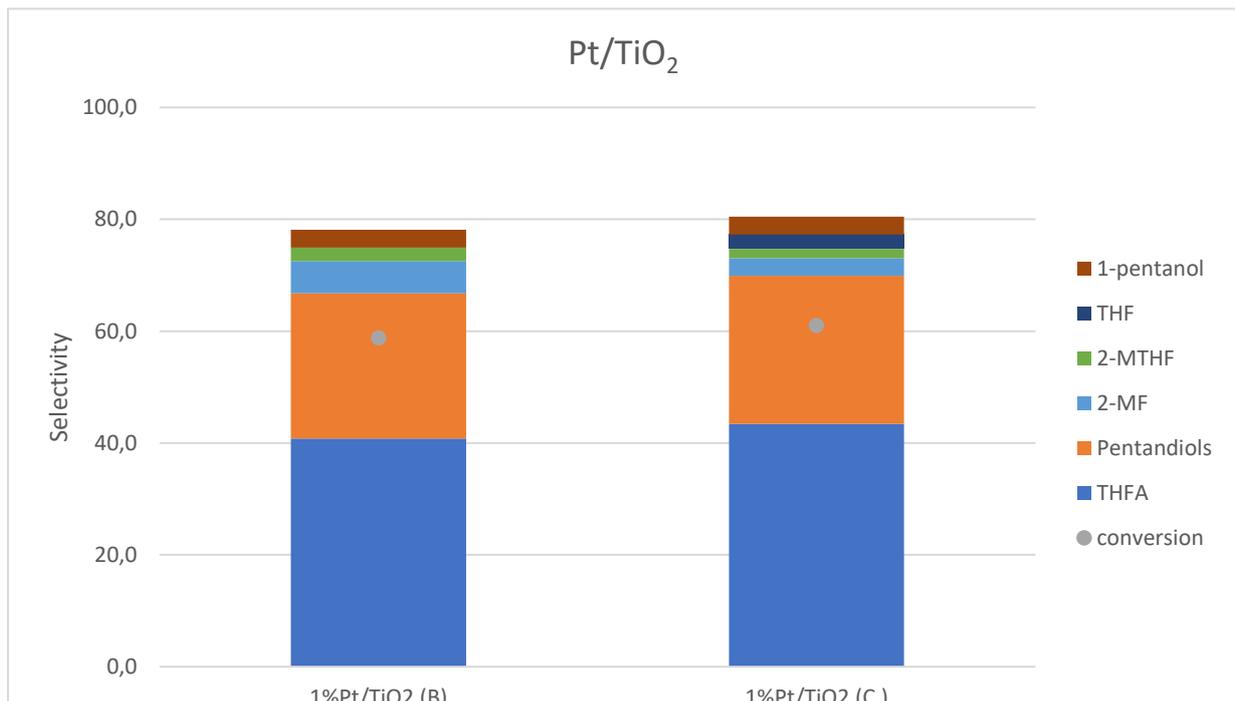


Figura 19: Due tipi di TiO₂

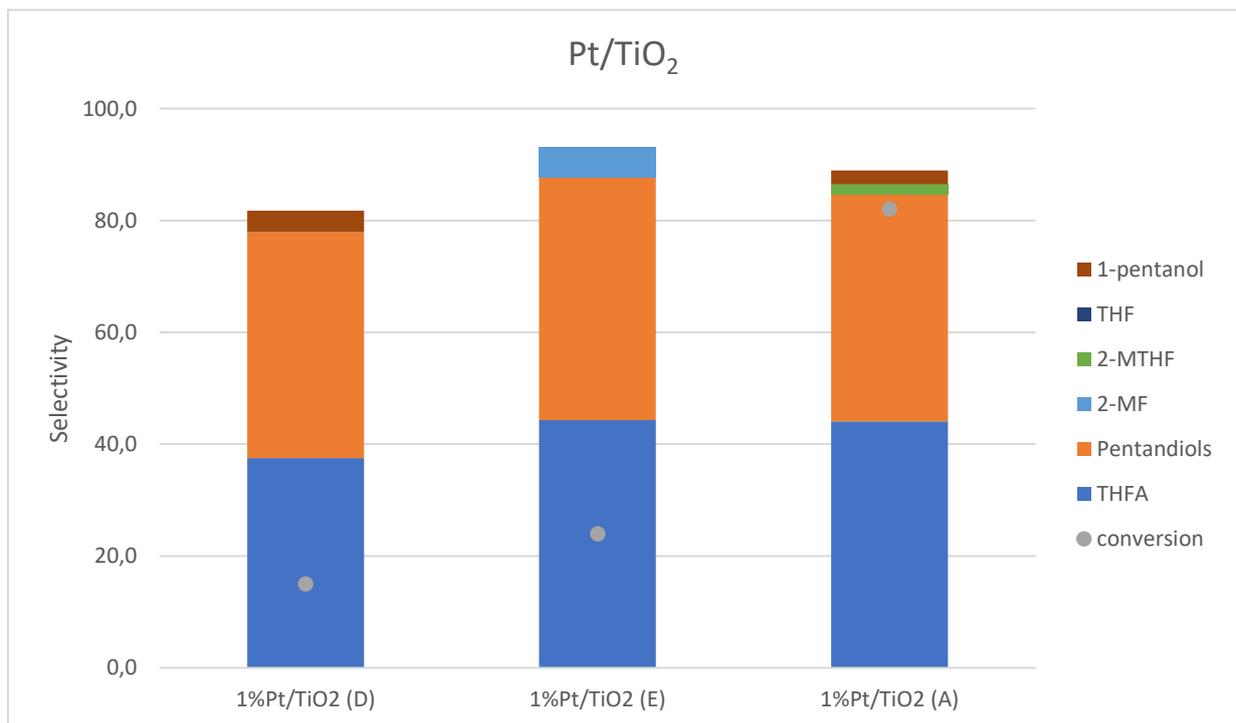


Figura 20: tre tipi di TiO₂: D è in struttura rutilo, E in struttura anatasio, A è sintetizzata.

TiO₂ D da 20% di conversione, più bassa rispetto ad altri catalizzatori, ma si ottiene una più alta selettività verso i pentandioli (circa 40%), con circa la stessa selettività per THFA (38%) e con il sottoprodotto è 1-pentano (4%).

TiO₂ E da 25% di conversione e la selettività verso i pentandioli e THFA è molto simile rispetto alla precedente (43% e 44% rispettivamente).

TiO₂ sintetizzata mostra una conversione più alta (80%), con circa 40% di pentandioli, circa 44% di THFA e 3-4 % di altri prodotti.

Per tutte le TiO₂ si osserva comunque circa 10-20% di prodotti sconosciuti.

Si è correlato l'elevata selettività di THFA ottenuta all'alta attività del Pt verso l'idrogenazione, quindi si è deciso di impregnare questo catalizzatore con FeO_x in due differenti quantità.

I risultati sono mostrati in fig.21.

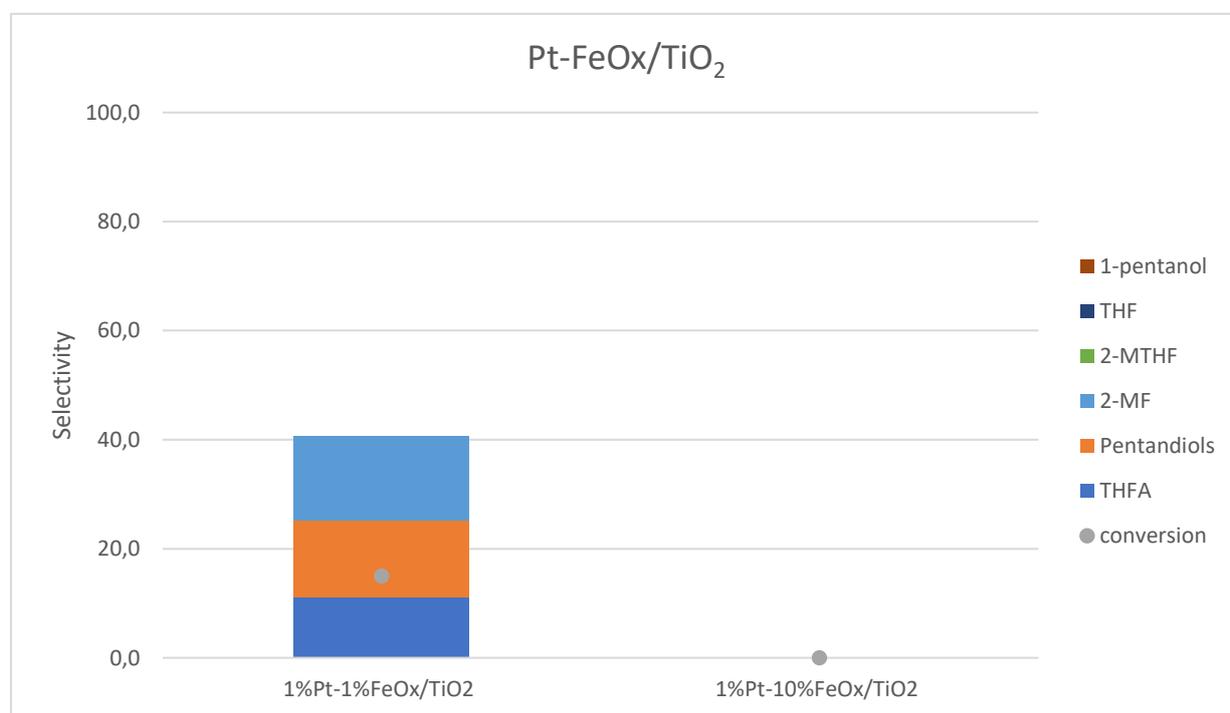


Figura 21: catalizzatore combinato Pt-Fe

Dai risultati si nota come il Fe avveleni troppo il catalizzatore che causa una riduzione di conversione (10% per la più bassa quantità di Fe, mentre 0% per la quantità più alta di Fe).

Anche la selettività è diminuita (per il catalizzatore che presenta conversione), in quanto si è ottenuto 15% per i pentandioli, 10% THFA, ma si osserva una notevole quantità di 2-MF (15%) la quale non si era osservata in assenza di Fe.

Sono stati testati poi due supporti misti, uno 60%TiO₂-40%SiO₂ e l'altro 70%TiO₂-30%SiO₂, in cui SiO₂ ha la funzione di modulare l'acidità del supporto, per cercare di favorire l'apertura dell'anello, con l'1% di Pt. In fig.12 sono riportati i risultati ottenuti da queste due prove. Si può osservare che non sono stati ottenuti pentandioli e il prodotto maggioritario è 2-MTHF, da

cui si deduce che anche in questo caso probabilmente i supporti rendono il catalizzatore troppo acido e la reazione catalizzata è la polimerizzazione o la rottura parziale del substrato.

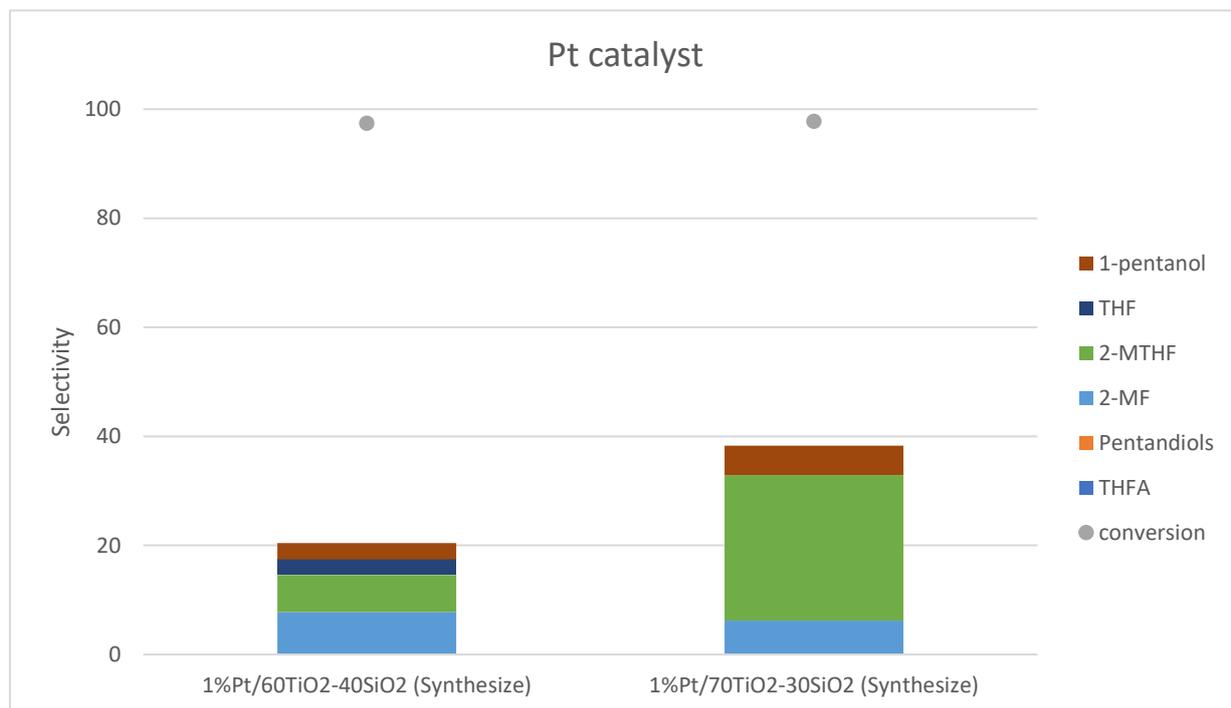


Figura 22: Pt su due supporti misti TiO₂-SiO₂

Si è deciso quindi di testare un metallo non nobile, Cu, in quanto è riportato in molti studi come tra i promettenti metalli non nobili per questo tipo di reazione [26, 33]. Si è sintetizzato il 10%CuO/70%TiO₂-30SiO₂, 10%CuO/40%TiO₂-60%SiO₂ e 10%CuO/θ-Al₂O₃.

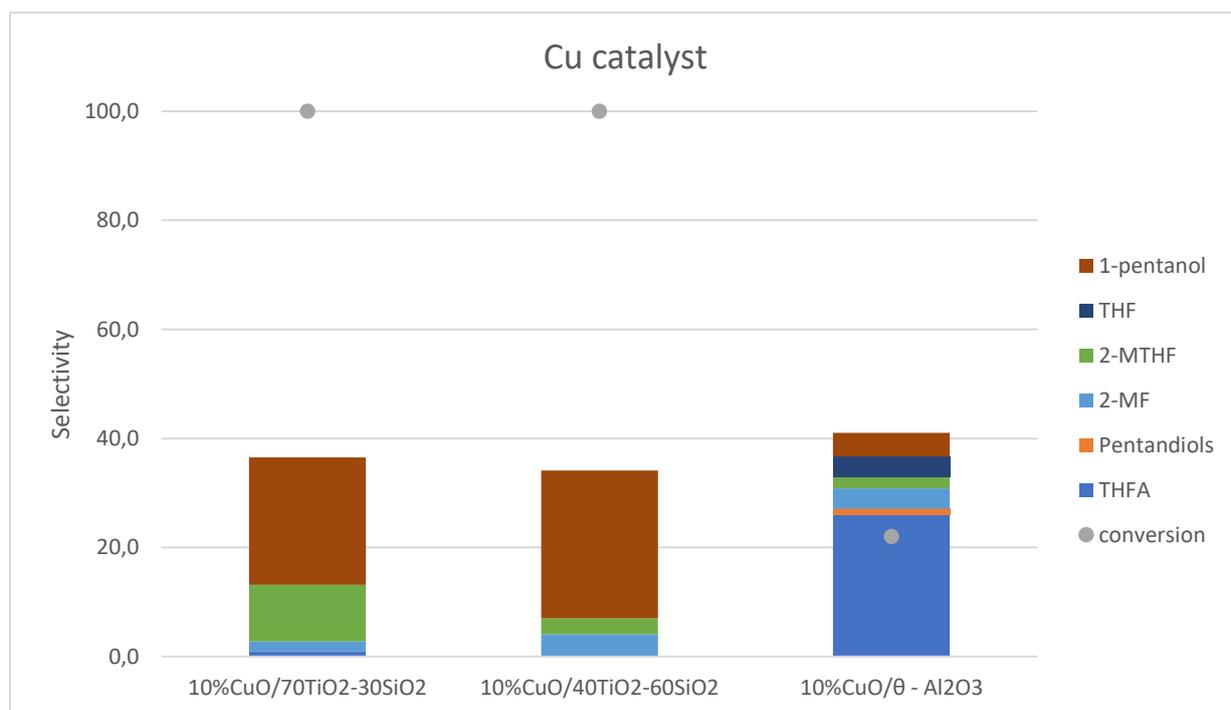


Figura 23: CuO catalizzatore su tre differenti supporti

I risultati sono riportati in fig.23, da cui si può osservare che non è stata formata nessuna quantità di pentandioli, e per quanto riguarda i supporti misti TiO_2-SiO_2 non si conoscono quasi la metà dei prodotti ottenuti: probabilmente anche in questo caso l'acidità del supporto era troppo elevata e quindi il substrato è stato frammentato eccessivamente e si osserva che il prodotto maggioritario è 1-pentanol, che aumenta con l'aumentare della quantità di SiO_2 nel supporto.

Per quanto riguarda $\theta-Al_2O_3$ si osserva che si ha solo la formazione di circa il 30% di THFA, con una conversione del 25% circa, quindi si ha solo idrogenazione dell'anello furanico. Anche in questo caso non si conoscono circa la metà dei prodotti ottenuti.

Per ottenere l'apertura dell'anello si è cercato un sistema nuovamente misto, combinando un supporto misto ZrO_2-WO_3 con un sistema sia bimetallico Cu-Pt, sia singolo Pt e singolo Cu [39]. Da fig.24 non si osservano pentandioli per questi tipi di catalizzatori, ma si osserva una buona

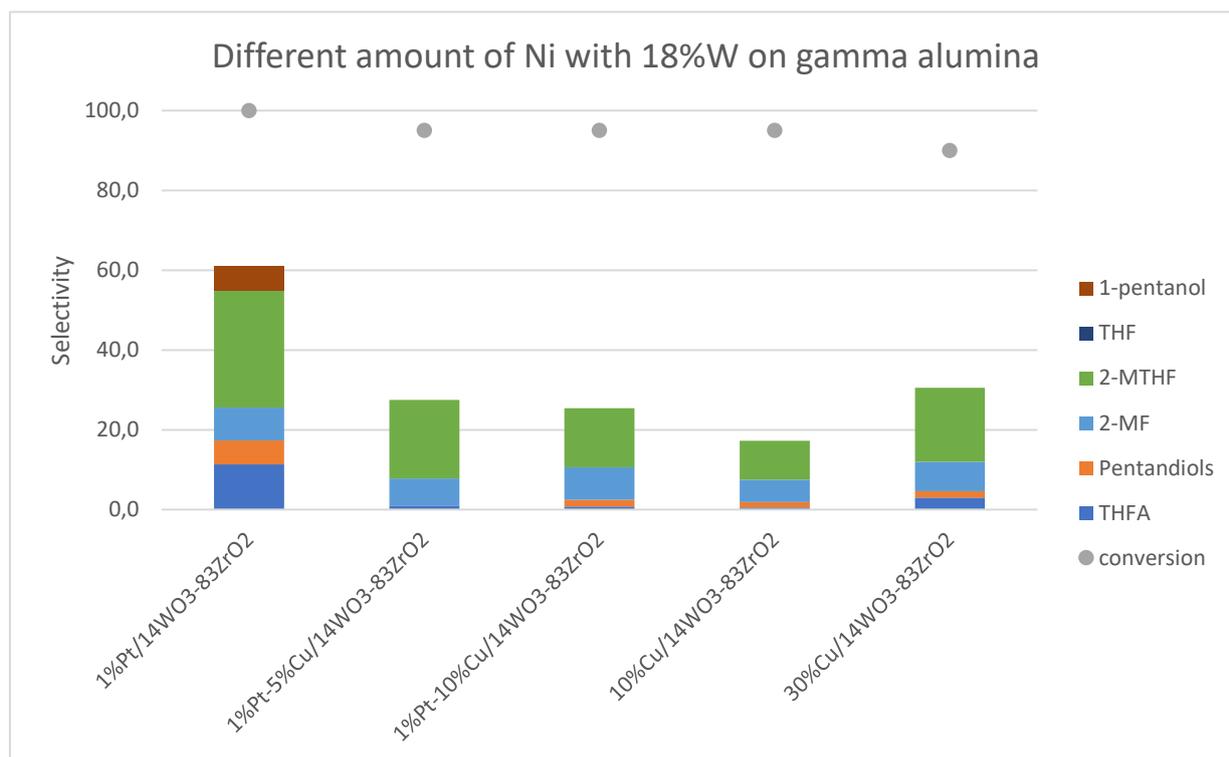


Figura 24: catalizzatori con supporto WO_3-ZrO_2

quantità di 2-MTHF in tutti i casi e soprattutto si è osservato dai cromatogrammi una notevole quantità di sottoprodotti di cui non si conosceva la natura, probabilmente derivanti dalla troppa acidità del supporto il quale ha rotto eccessivamente i legami del substrato.

4.3 DISCUSSIONE

Dai risultati di screening dei vari catalizzatori alle stesse condizioni di reazione si può dedurre che solo due metalli tra quelli testati abbinati a determinati supporti danno dei risultati simili al catalizzatore di riferimento, mentre il problema principale di altri metalli o supporti è la troppa acidità o la capacità di idrogenare solamente il substrato. Gli stessi metalli che lavorano bene nell'apertura dell'anello se accoppiati a supporti differenti non danno gli stessi risultati, ciò a dimostrazione del fatto che esiste una giusta interazione metallo-supporto adatta all'apertura dell'anello e che il supporto gioca un ruolo molto importante nella reazione. In particolare i risultati ottenuti sono:

- 0.3%Pt – 0.3,1,2,6,8%Ni/ γ -Al₂O₃: principale prodotto ottenuto è stato THFA;
- 1,2,6,10%Ni – 18%W/ γ -Al₂O₃: con il crescente contenuto di Ni il prodotto principale è stato THFA;
- 4%Rh/ γ -Al₂O₃ e 4%Rh/ SiO₂: unico prodotto ottenuto è stato THFA;
- 10-30%CuO/ WO₃-ZrO₂: prodotto maggioritario 2-MTHF, ma si sono osservati una notevole quantità di prodotti sconosciuti;
- 1%Pt – 5,10%CuO/ WO₃-ZrO₂: prodotto maggioritario 2-MTHF, ma si sono osservati una notevole quantità di prodotti sconosciuti;
- 1%Pt/ WO₃-ZrO₂: prodotto maggioritario 2-MTHF, ma si sono osservati una notevole quantità di prodotti sconosciuti;
- CuO/ θ - Al₂O₃: il prodotto maggioritario è stato THFA, con una notevole quantità di prodotti sconosciuti;
- CuO/SiO₂-TiO₂: il prodotto maggioritario è stato 2-MTHF;
- 10%CuO/ SiO₂-TiO₂: il prodotto maggioritario è stato 1-pentanololo con una notevole quantità di prodotti sconosciuti;
- 1%Pt/ SiO₂-TiO₂: il prodotto maggioritario è stato 2-MTHF, con una notevole quantità di prodotti sconosciuti;
- 1%Pt/CeO₂: si è notata una piccola quantità di pentandioli, ma il prodotto maggioritario è stato THFA;
- 1%Pt/TiO₂: sono state testate TiO₂ in diverse strutture, ed alcune strutture hanno mostrato risultati simili al catalizzatore di riferimento;
- 0.3,1,5,7,10%Pt/ γ -Al₂O₃: a qualsiasi contenuto di metallo si è osservato circa la stessa quantità di pentandioli ottenuta.

I risultati quindi mostrano che il Pt è il miglior metallo per questo tipo di reazione, e tra i vari supporti testati TiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono stati i migliori.

Di seguito si riportano i risultati oggetto del confronto per la discussione, in particolare si cercherà di ipotizzare il motivo per il diverso comportamento che hanno i catalizzatori.

Per il confronto si sono scelti due differenti tipi di Pt/TiO_2 , in particolare il tipo E ed il tipo B; queste verranno poi confrontate con $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il quale mostra una anch'esso una buona selettività verso i pentandioli già a bassi contenuti di Pt e mostra un rapporto costante Pentandioli/THFA.

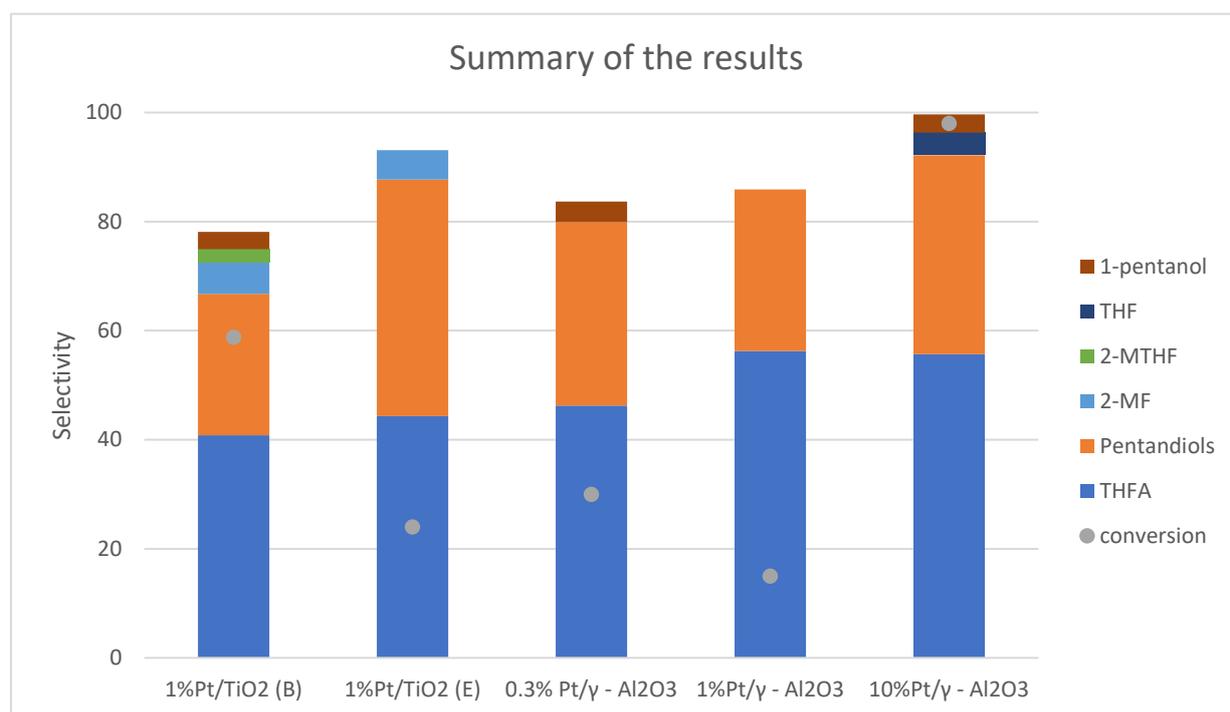


Figura 25: risultati più significativi

Si sono effettuati anche i test utilizzando solo i supporti TiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ per capire se potesse avere o meno una influenza nella reazione senza il contributo di metallo.

In fig.25 si osserva come i supporti influenzino la reazione. Si osserva in particolare che per $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si ha una conversione attorno allo 0%, perciò si può dire che tale supporto non abbia particolari interazioni con il substrato e non agisce nella sua trasformazione in particolari prodotti. Per TiO_2 si osserva invece circa il 20% di conversione, anche se non si conoscono i prodotti ottenuti, ma probabilmente sono prodotti come dimeri, polimeri, o altri tipi di prodotti di apertura dell'anello, ma ciò dimostra che il substrato ha qualche interazione con il supporto.

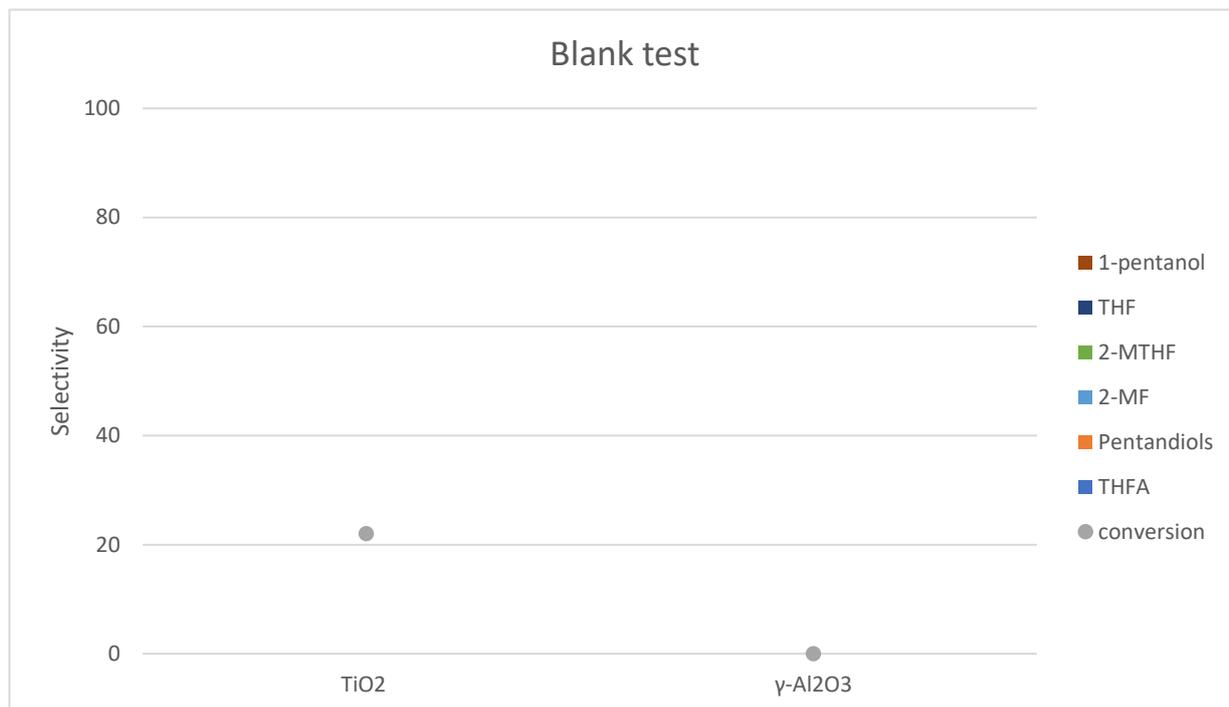


Figura 26: reazioni solo con il supporto

Per ipotizzare un possibile modello di meccanismo di reazione si sono effettuate le seguenti caratterizzazioni dei catalizzatori:

- Analisi elementare ICP per conoscere il reale contenuto di metallo nel catalizzatore;
- Analisi BET per conoscere l'area superficiale del supporto ed eventualmente correlare il risultato alle dimensioni delle particelle;
- Analisi diffrattometrica XRD per conoscere la struttura cristallina del catalizzatore ed eventualmente avere una stima delle dimensioni delle particelle.

4.3.1 RISULTATI ANALISI ICP

Di seguito in tabella 1 sono riportati i risultati dell'analisi elementare ICP.

Tab.1: confronto tra contenuto teorico e contenuto reale di metallo nel catalizzatore.

CONTENUTO TEORICO NEL CATALIZZATORE	CONTENUTO REALE DI Pt NEL CATALIZZATORE
1%Pt/ TiO ₂ (B)	0,5%
1%Pt/TiO ₂ (E)	0,9%
1%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0,6%
5%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	3,2%
10%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	5,3%

Da tab.1 si osserva che il contenuto reale di Pt per tutti i catalizzatori è più basso di quello teorico, probabilmente perché si è perso del metallo durante le fasi di calcinazione e riduzione, in quanto ad alta temperatura può essere stato volatilizzato. Ad ogni modo si possono confrontare i risultati ottenuti dai test effettuati in quanto le varie percentuali tra loro hanno un andamento simile.

4.3.2 RISULTATI AREA SUPERFICIALE BET

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi BET effettuate sui campioni: 1%Pt/ TiO₂ (B), 1%Pt/TiO₂ (E), 1%Pt/ γ -Al₂O₃, 5%Pt/ γ -Al₂O₃, 10%Pt/ γ -Al₂O₃.

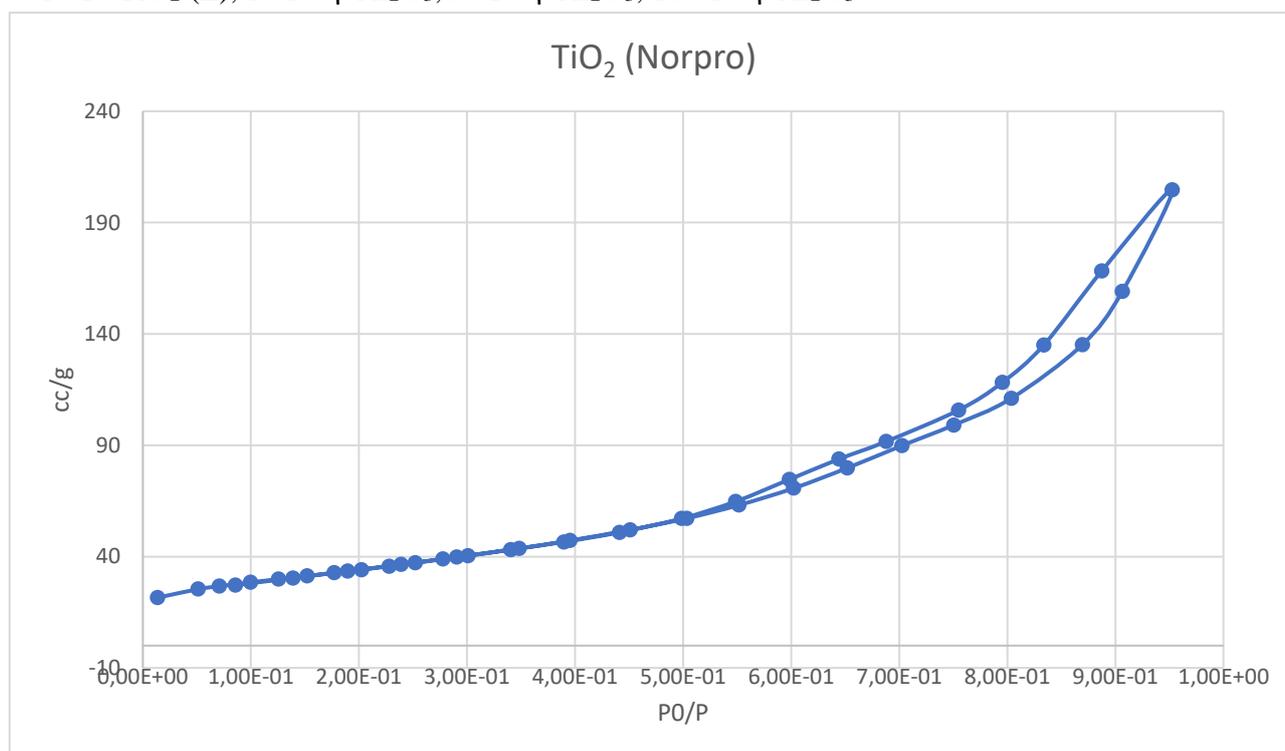


Figura 27: analisi BET TiO₂ (Norpro)

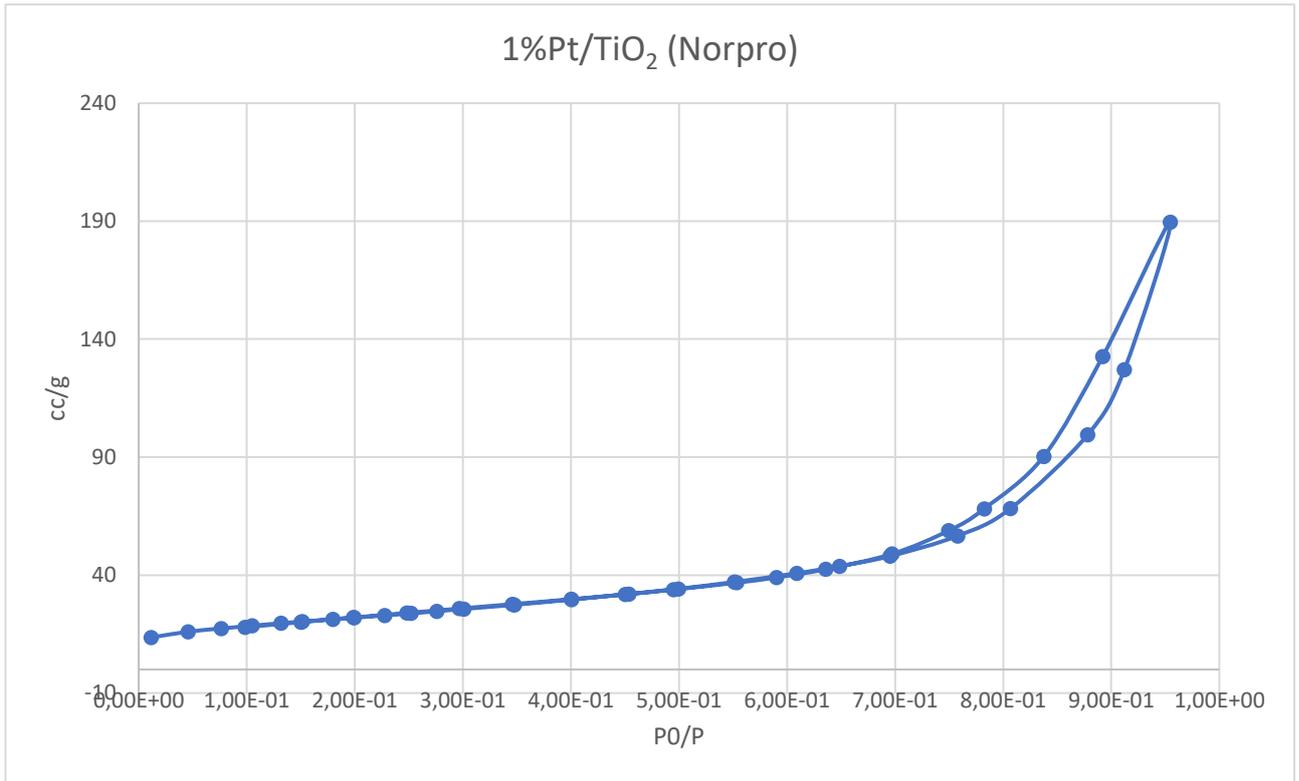


Figura 28: analisi BET 1%Pt/TiO₂ Norpro

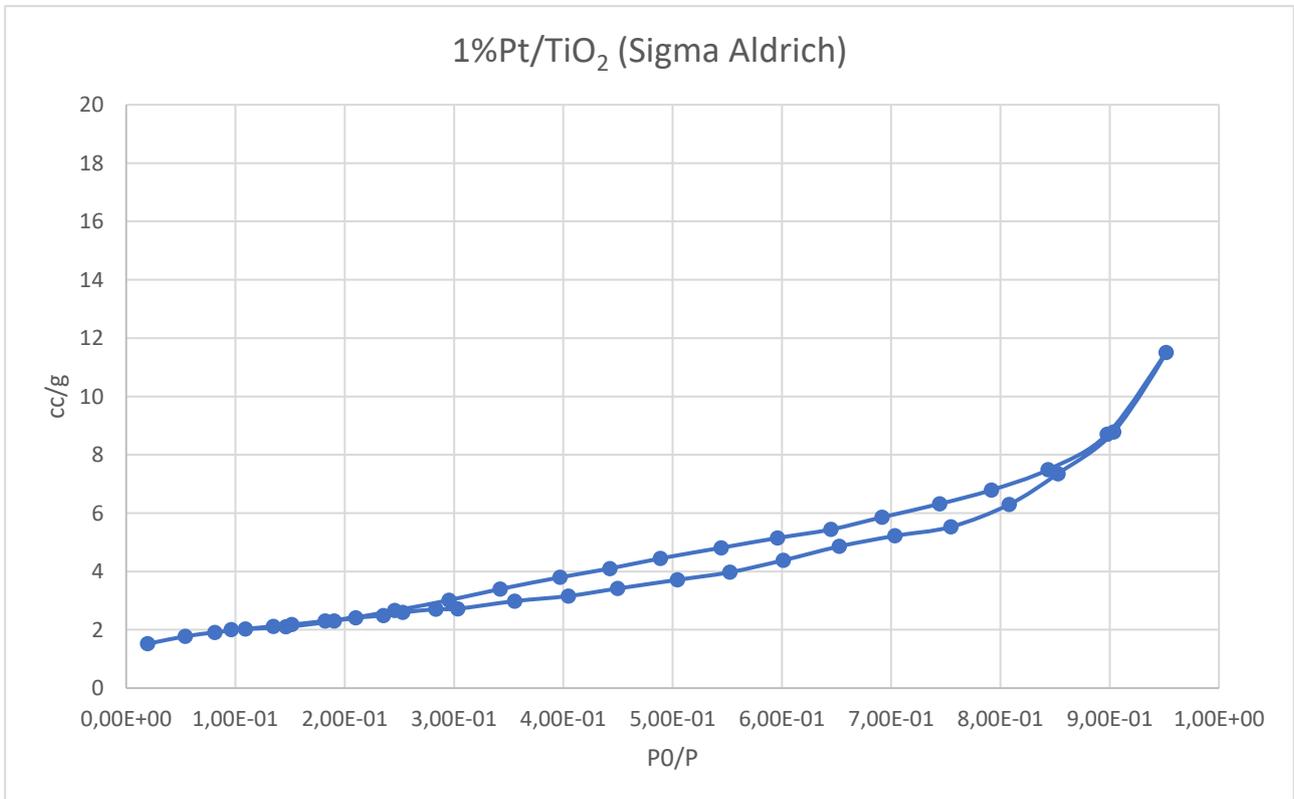


Figura 29: risultati BET per 1%Pt/TiO₂ Sigma Aldrich

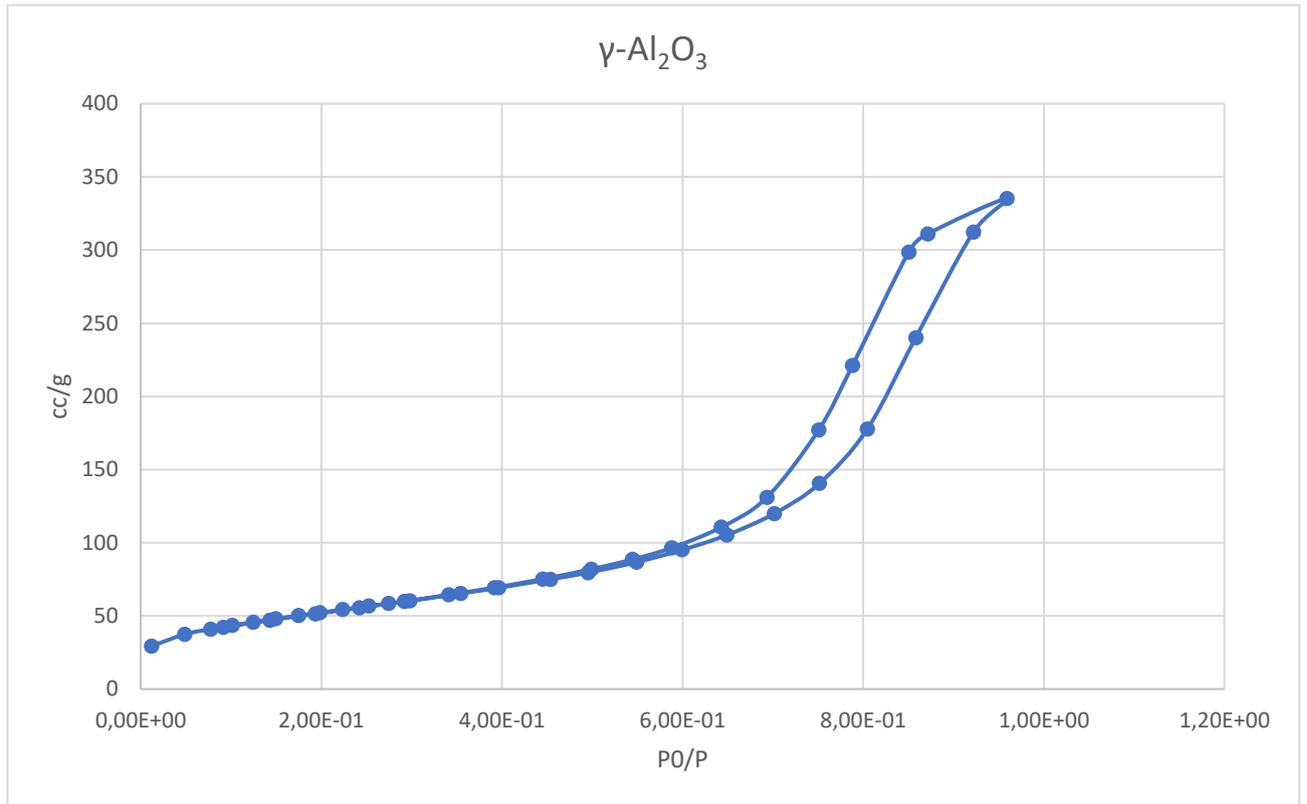


Figura 30: Risultati BET $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

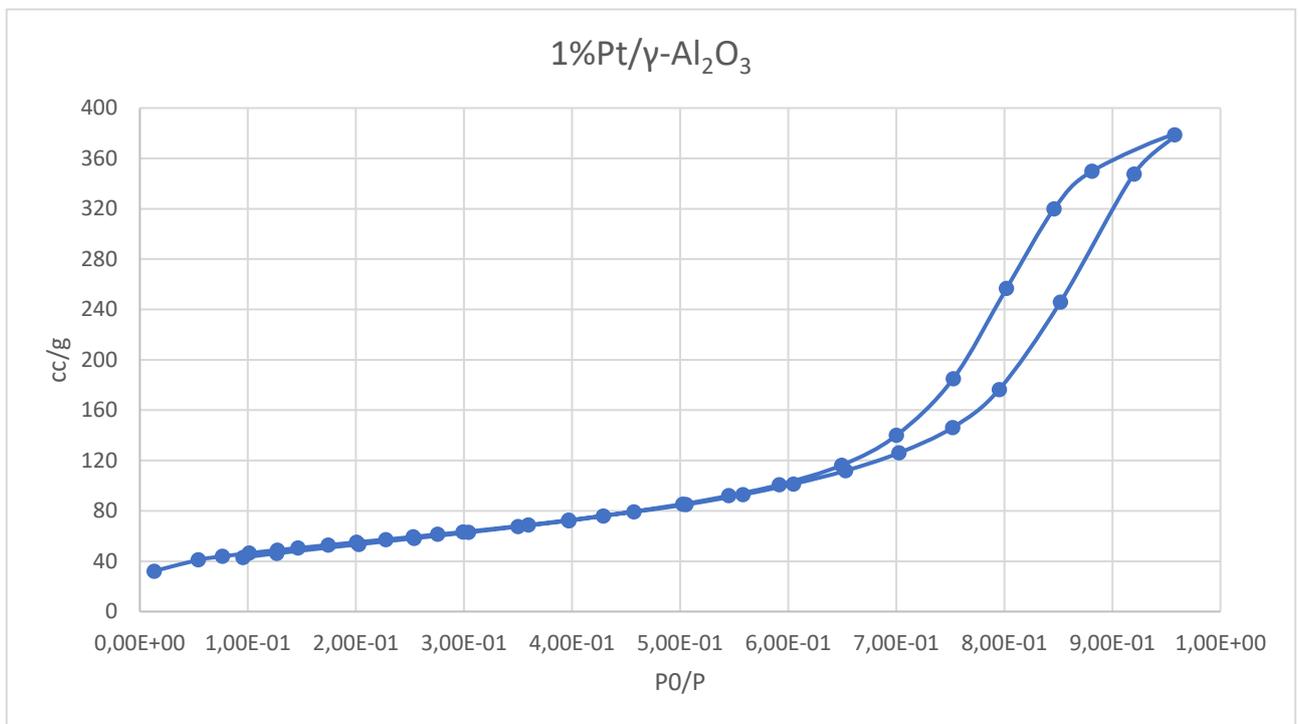


Figura 31: Risultati BET 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

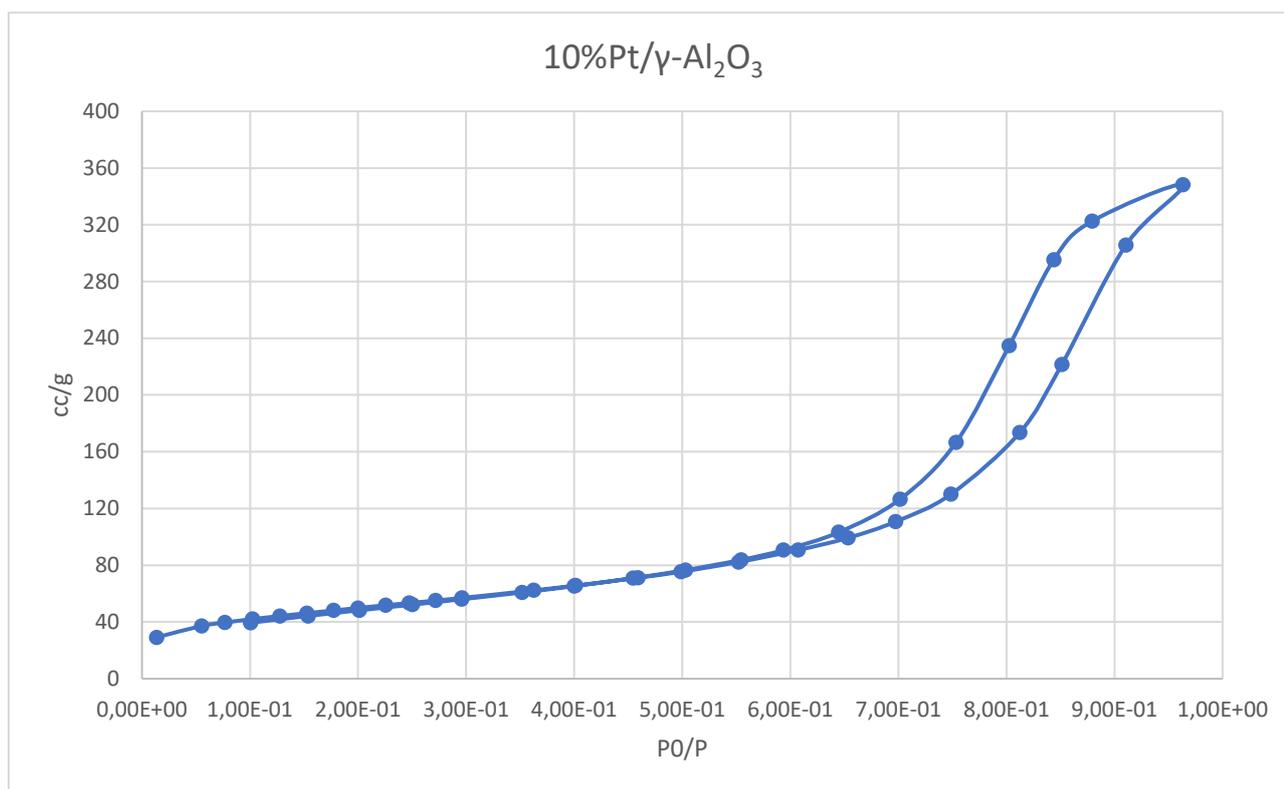


Figura 32: Risultati BET 10%Pt/γ-Al₂O₃

Tutte le figure mostrano che sia γ-Al₂O₃ sia TiO₂ sono dei materiali mesoporosi in quanto mostrano tutti un'isteresi, la quale è caratteristica dei materiali mesoporosi. Inoltre a valori bassi di P₀/P si osserva subito in tutte le figure una linea retta che incrementa lentamente tipica di materiali mesoporosi. Dai grafici si sono ricavate le aree superficiali e il volume dei pori, riportati in tabella 2.

Tab.2: valori delle aree superficiali e volume dei pori dei catalizzatori analizzati.

CATALIZZATORE	AREA SUPERFICIALE (m ² /g)	VOLUME DEI PORI (cm ³ /g)
TiO ₂ (B)	126	0,317
1%Pt/TiO ₂ (E)	9	0,017
1%Pt/TiO ₂ (B)	80	0,293
γ-Al ₂ O ₃	191	0,518
1%Pt/ γ-Al ₂ O ₃	198	0,587
10%Pt/ γ-Al ₂ O ₃	180	0,538

Da tab.2 si può osservare che le TiO₂ E, la quale mostra una migliore selettività verso i pentandioli, ha una area superficiale bassa rispettivamente di 9 m²/g, mentre per TiO₂ B, la quale mostra minore selettività per i pentandioli ha un'area superficiale poco meno di 10 volte rispetto alla E. Per la TiO₂ si potrebbe ipotizzare quindi che la reazione sia influenzata

probabilmente dalla struttura cristallina del supporto e che questa possa influenzare la distribuzione o le dimensioni delle particelle di metallo.

Per γ -Al₂O₃ si ha un'area superficiale elevata, di circa 180-190 m²/g e mostrava dei risultati indipendenti dal contenuto di metallo, quindi probabilmente la notevole area superficiale garantisce a qualsiasi contenuto di metallo una buona distribuzione e delle dimensioni delle particelle circa omogenee.

4.3.3 RISULTATI XRD

Di seguito sono riportati i risultati dell'analisi XRD per i campioni 1%Pt/ TiO₂ B, 1%Pt/TiO₂ E, 1%Pt/ γ -Al₂O₃, 5%Pt/ γ -Al₂O₃, 10%Pt/ γ -Al₂O₃.

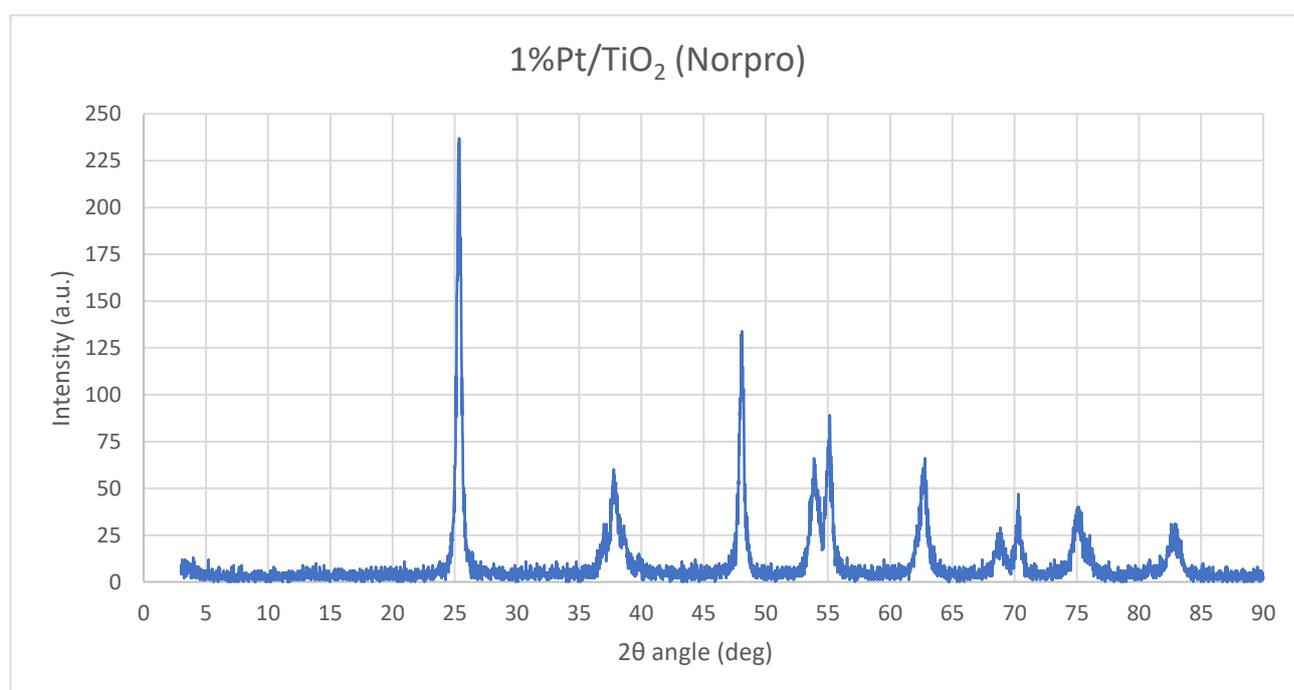


Figura 33: XRD 1%Pt/TiO₂ Norpro

Tab.1: Assegnazione dei riflessi di fig.28.

2θ ANGLE (DEG)	INTENSITY	ASSEGNAZIONE
25	230	A (101)
37	35	A (105)
38	55	A (004)
39	35	A (112)
40	10	Pt (111)
48	130	A (200)
54	60	A (105)
55	90	A (211)
64	60	A (204)
68	25	A (116)
70	50	A (220)

75	30	A (215)
76	25	A (301)
83	20	A (303)

Si nota dall'assegnazione dei riflessi che la struttura cristallina di TiO₂ (B) è completamente anatasio. In fig.33 però non si distinguono molto bene i riflessi relativi al Pt, se ne distingue solamente uno di bassa intensità attorno a 40, probabilmente per la poca quantità di Pt e perché le dimensioni delle particelle sono piccole.

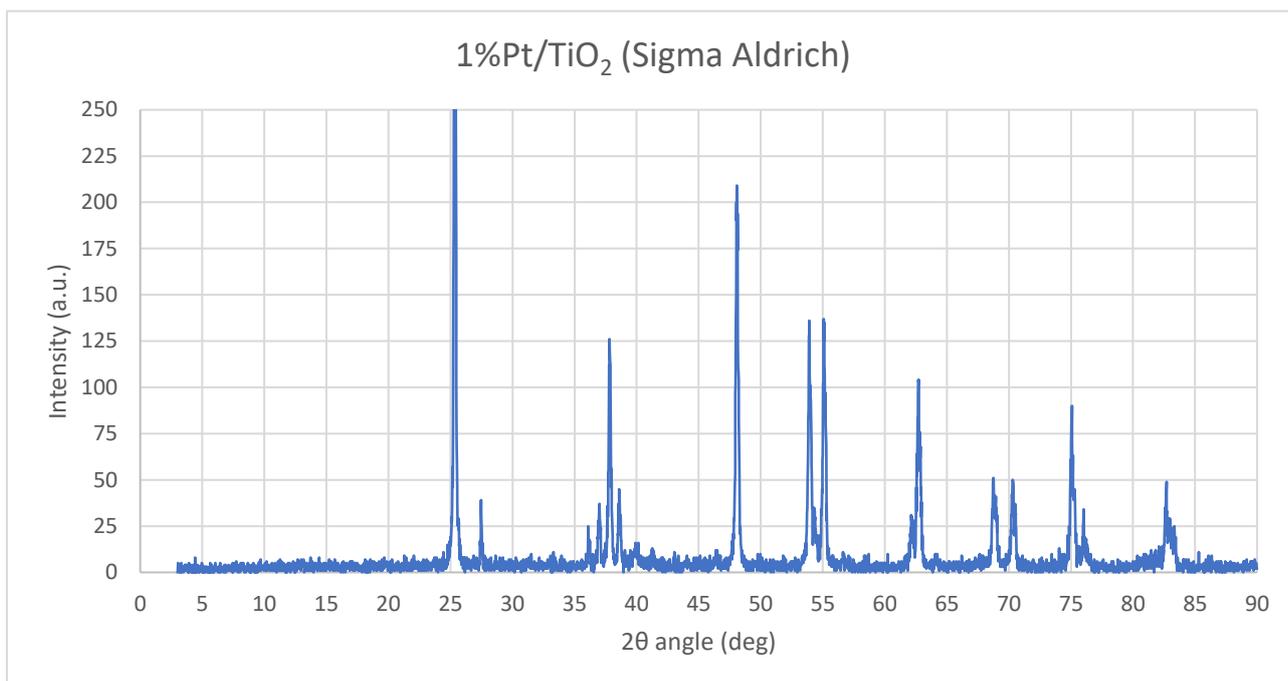


Figura 34: XRD 1%Pt/TiO₂

Tab.2: assegnazione dei riflessi di fig.29.

2θ ANGLE (DEG)	INTENSITY	ASSEGNAZIONE
25	500	A (101)
28	35	R (110)
36	20	R (101)
37	30	A (105)
38	120	A (004)
39	30	A (112)
40	10	Pt (111)
48	210	A (200)
53,9	130	A (105)
54,4	30	R (211)
55	125	A (211)
64	100	A (204)
68	30	A (116)
70	30	A (220)
75	80	A (215)
76	30	A (301)
83	40	A (303)

Da tab.2 si osserva che la struttura cristallina presenta riflessi di grande intensità della struttura anatasio, ma presenta anche qualche riflesso di bassa intensità derivante dalla struttura rutilo. I riflessi del Pt anche in questo caso sono di bassa intensità e se ne riesce a notare solamente uno a 40.

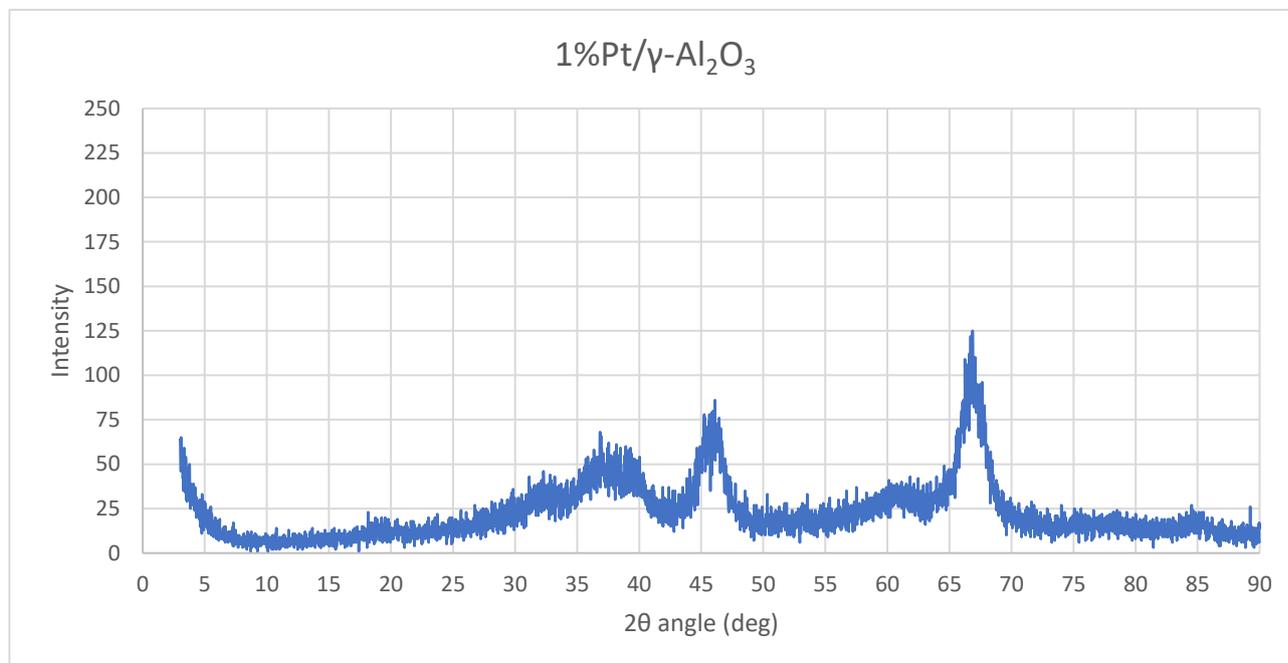


Figura 35: XRD 1%Pt/

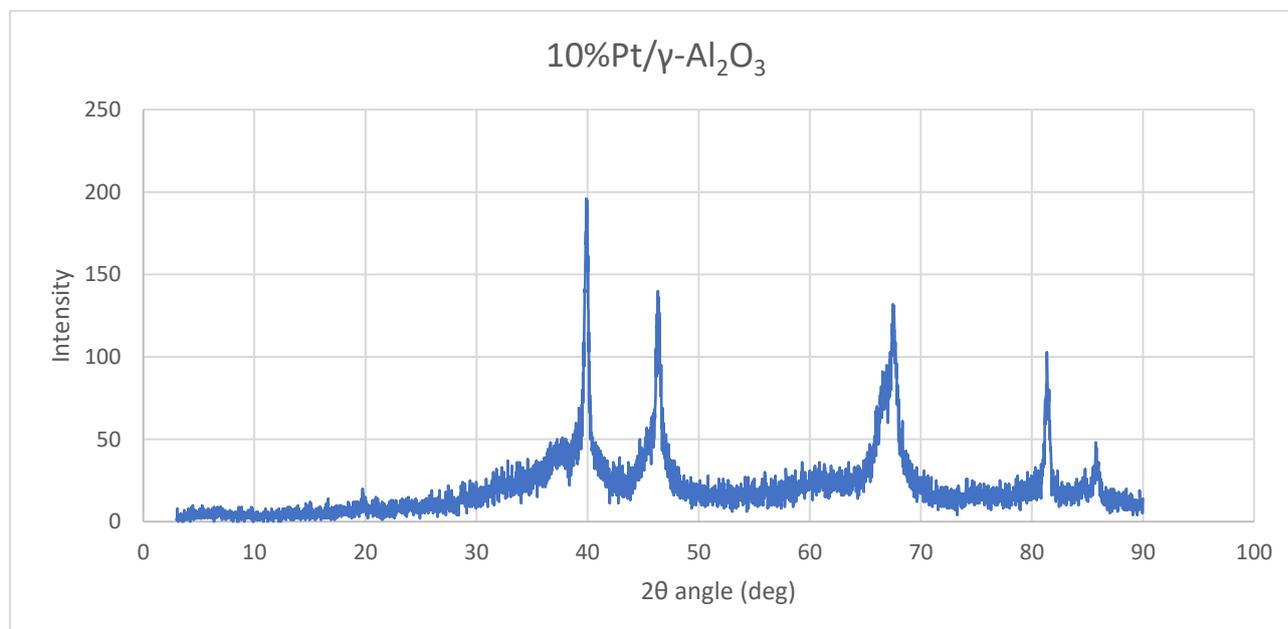


Figura 36: XRD 10%Pt/

Sia in fig. 32 sia in fig.33 si osserva l'andamento della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ che è tendente all'amorfo, con qualche riflesso verso 20, nell'intervallo 35-45 e verso circa 65. Mentre si distinguono bene i riflessi del Pt a 40 (111), 46 (200), 66 (220), 81 (311) e 86 (222) per quanto riguarda fig.33, ma non si riescono a distinguere così bene per fig.32 in quanto il contenuto di Pt è minore.

Le analisi diffrattometriche ai raggi X quindi confermano che le strutture dei supporti e mostrano i riflessi del Pt, i quali si notano in maniera più marcata con un contenuto più alto di Pt.

Non è stato possibile calcolare le dimensioni delle particelle di metallo dai riflessi derivanti dagli spettri XRD, in quanto negli altri l'intensità dei riflessi erano troppo basse, quindi le particelle di metallo troppo piccole.

Sulla base dell'analisi XRD non si possono trarre particolari considerazioni per quanto riguarda l'effetto che il supporto ha con il substrato, nemmeno dal calcolo delle dimensioni delle particelle di metallo, in quanto non è stato possibile effettuarlo.

4.4 IPOTESI DEL MODELLO DI MECCANISMO DI REAZIONE

Sulla base dei test dei catalizzatori e sulle caratterizzazioni effettuate non è possibile stabilire con certezza il modo con cui agiscono i catalizzatori ed è quindi possibile solo fare delle ipotesi sul modello di meccanismo di reazione.

Dalle analisi al gascromatografo effettuate sulla miscela dei prodotti di reazioni è stato individuato solo qualitativamente un intermedio di reazione durante la formazione del 1,2-PD, il 1-idrossi-2-pentanone, da cui è stato possibile ipotizzare il meccanismo di reazione, riportato in fig.37.

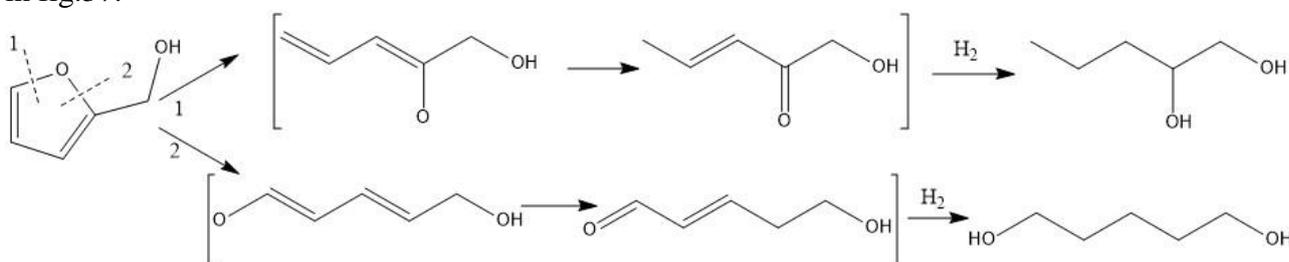


Figura 38: ipotesi di meccanismo di reazione per la formazione dei pentaandoli

Per quanto riguarda il modello di reazione e come avviene l'approccio della molecola sul catalizzatore sulla base di tutti i risultati ottenuti si potrebbe ipotizzare che TiO_2 abbia un'interazione con il substrato in quanto si osserva nel bianco di reazione una conversione, cosa che invece $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ non ha.

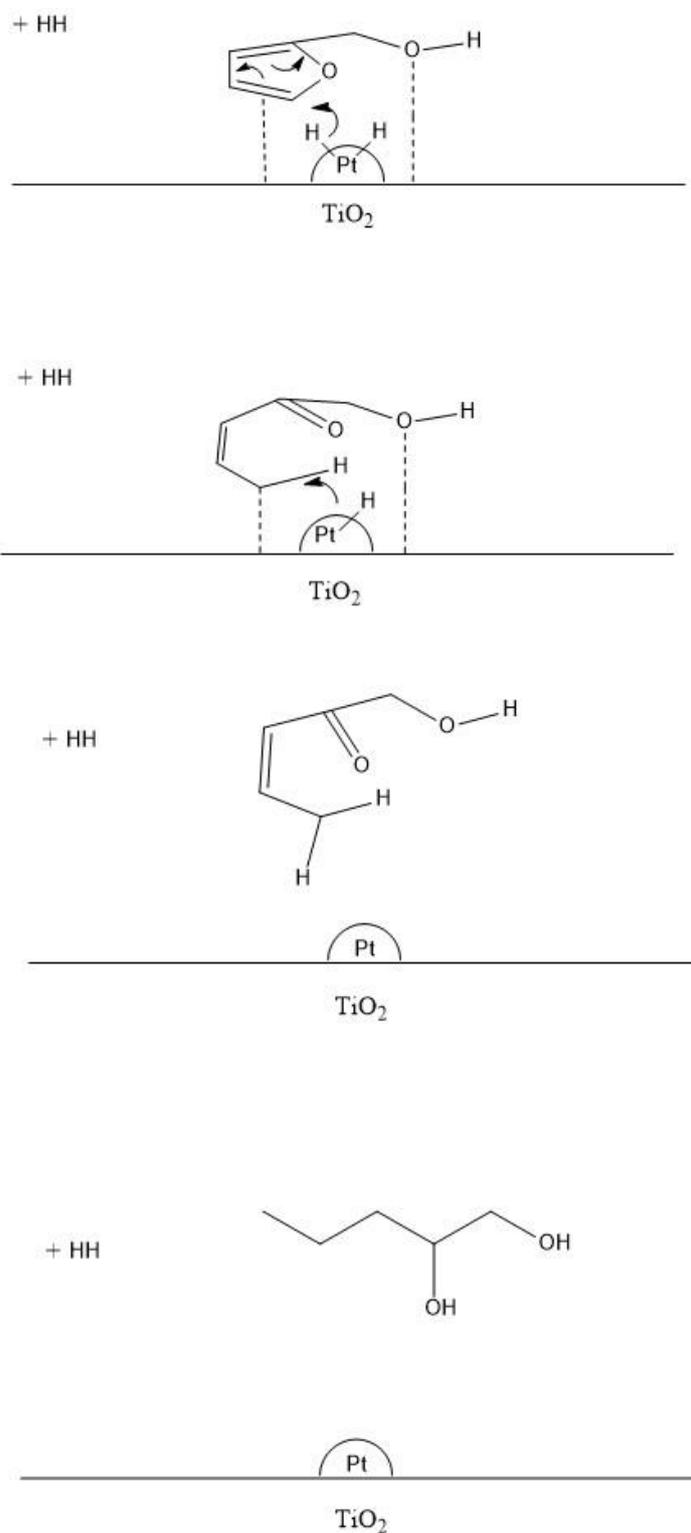


Figura 39: possibile modello di reazione per la formazione dell'1,2-PD

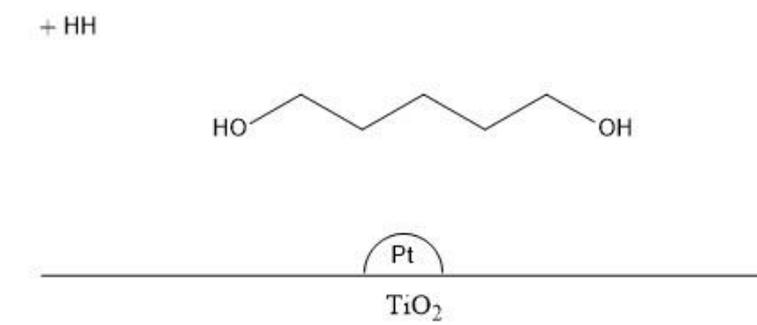
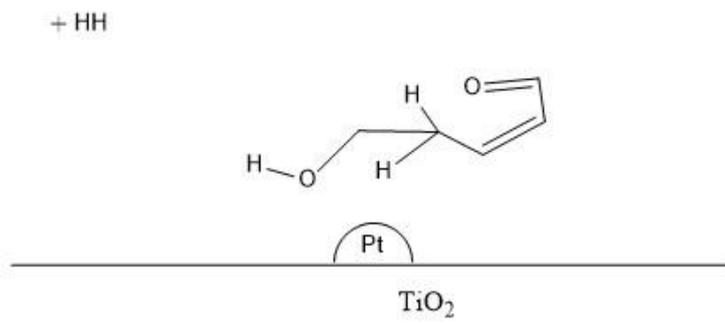
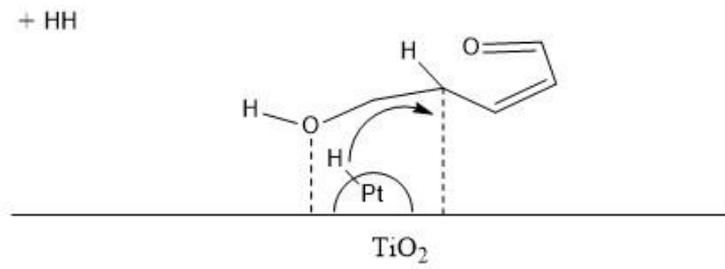
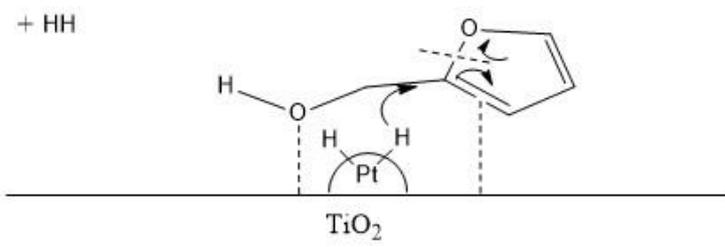


Figura 40: possibile modello di reazione per la formazione dell'1,5-PD

In fig.39 e fig.40 sono riportati due possibili modelli di reazione con la TiO_2 rispettivamente per la formazione dell'1,2-PD prima e dell'1,5-PD poi.

Per la TiO_2 si ipotizza che ci sia un adsorbimento tramite il gruppo idrossilico e il doppio legame (il sistema è aromatico). L'adsorbimento tramite il gruppo idrossilico è possibile in quanto Ti è ossofilico ed è capace di coordinare sistemi elettron ricchi [36,37].

La reazione passa poi attraverso gli intermedi 1-idrossi-3-ene-2-pentanone (che poi porta alla formazione dell'1,2-PD^[26, 31, 35]) e 5-idrossi-2-ene-pentanale (che poi porta alla formazione dell'1,5-PD^[26, 31, 35]) tramite l'inserzione dell'idrogeno al carbonio 4 o l'inserzione al carbonio 1. Si ipotizza questo in quanto è stato osservato l'intermedio 1-idrossi-2-pentanone nella miscela dei prodotti di reazione (solo in modo qualitativo), mentre non si hanno conferme per 5-idrossipentanale, ma si ipotizza una sua presenza in quanto è simile all'altro intermedio ed è una forma stabile. Avviene poi il desorbimento dell'intermedio ed infine la sua definitiva idrogenazione del doppio legame e del legame C=O a gruppo alcolico.

Per quanto riguarda la formazione di THFA si ipotizza che non vi sia un adsorbimento della molecola sul supporto, o che questo possa avvenire in tempi molto brevi, ed avvenga semplicemente la sua idrogenazione dovuto all'adsorbimento diretto sul Pt [38].

Per quanto riguarda Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i risultati mostrano che non c'è una dipendenza dal contenuto di Pt e che si ha costantemente la formazione di prodotti nei rapporti 5:3 rispettivamente di THFA e pentandioli ed il test del bianco con solo supporto non mostra conversione. Da ciò si può dedurre che siano le cinetiche di reazione a governare i rapporti tra i prodotti, quindi il substrato reagisce con differenti velocità direttamente sul Pt, il quale attiva l'idrogeno, per dare i vari prodotti [38], secondo il meccanismo ipotizzato in fig.37, dato che anche in questo caso è stato osservato l'intermedio di reazione osservato in precedenza.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

In conclusione si sono testati diversi sistemi catalitici, in particolare si sono testati due metalli nobili (Rh e Pt), successivamente combinazioni di Pt-Ni, Ni-W, Pt-Cu e si è testato anche Cu. Questi sono stati sintetizzati in differenti tipi di supporti, da supporti più semplici come SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ma anche supporti misti come SiO₂-TiO₂, WO₃-ZrO₂.

Dai risultati ottenuti si è riscontrato che il metallo più adatto a questo tipo di reazione nelle condizioni utilizzate durante la fase sperimentale è stato il Pt.

Si è osservato però che in questo tipo di reazione il metallo gioca un ruolo importante in quanto riesce ad attivare l'idrogeno, ma probabilmente il supporto gioca un ruolo chiave in quanto riesce ad avere delle interazioni particolari con il substrato utilizzato. In particolare si è osservato che TiO₂ in struttura di Anatasio/Rutilo, combinati con Pt, riesce ad avere una influenza nell'apertura dell'anello e si è ottenuto una selettività nei confronti dei pentandioli fino al 45%. Si è inoltre osservato che per TiO₂ si è ottenuto questo risultato con un contenuto di Pt basso (1%).

Si è osservato che la reazione procede con circa il 30% di selettività nei confronti dei pentandioli anche utilizzando il sistema Pt supportato su γ -Al₂O₃, ma in questo caso la selettività nei confronti dei pentandioli era indipendente dal contenuto di Pt, infatti si sono ottenuti gli stessi risultati sia con contenuto di Pt molto basso (0.3%) sia più alto (10%), quindi il sistema è insensibile alla struttura ed in questo caso probabilmente non si osserva alcun tipo di interazione con il supporto da parte del substrato.

Da notare è che entrambi questi supporti presentano acidità di Lewis, quindi capaci di coordinare i sistemi elettron ricchi.

In conclusione le condizioni che influenzano l'apertura dell'anello che si sono riscontrate durante questo lavoro sono le condizioni di reazione (temperatura, pressione, solvente), il metallo utilizzato, ma soprattutto il supporto.

Sono tuttavia necessarie altri tipi di caratterizzazioni per ipotizzare i fattori che determinano il meccanismo della reazione, come la dispersione del metallo e le dimensioni delle nanoparticelle di metallo.

BIBLIOGRAFIA

- [1]: B.P., *Statistical review of Energy*, **2006**
- [2]: M.J. Climent, A. Corma and Ibarra, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 520
- [3]: www.lifegate.it/persone/news/il_protocollo_di_Kyoto1
- [4]: Dispense prof. Cavani F., Anno accademico **2016/2017**, *Processi Chimici a Basso Impatto Ambientale*
- [5]: Gandini A., *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061
- [6]: A.R.C. Morais, A.M. Da Costa, Lopes and R. Bogel-Lukasik, *Chem Rev.*, **2015**, 115, 13-27
- [7]: S.R.M. Moreschin, A.J. Petenate, M.A.A.J. Meireles, *Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 1723
- [8]: P. Kumar, D.M. Berrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 37, 13-3729
- [9]: J. D. McMilan, *Pretreatment of lignocellulosic biomass in Enzymatic Conversion for fuels productions*, edited by M.E. Himmel, J.O. Baker, R.. Overed, American Chem. Society; Washington DC, **1994**, 292-324
- [10]: Y.Z. Zheng, H.M. Lin, G.T. Tsao, *Biotechnol. Prog.*, **1998**, 14, 890-896
- [11]: Bozell, J.J Petersen, G.R. *Green Chem*, **2010**, 12, 539, 65
- [12]: S.A. Khromava, M. V. Bykova, O.A. Bulavchenko, D.Yutrmator, A.A. Saraev, V. V. Kaichev, R.H. Venderbosh, V.A. Yakovlev, *Top Catal*, **2016**, 47-1049
- [13]: H.P. Klug, XRD Procedures, *Wiley*, NY (USA), **1982**
- [14]: J.S. Gregg, *Adsorbtion Surface Area and Porosity*, 2nd ed., NY (USA), **1992**
- [15]: Omeis M., Weumann M., Brehme V., Theis C., Wolf D., Claus P., Lucas M., Eklert R., Hydrogenolisis of Furfuryl Alcohol to 1,2-pentanediol, US 20144/0243562A1, United States Patent Application, publication 28/08/**2014**
- [16]: Koch O., Kocktitz A., Kant M., Martin A., Schoning M., Schoning A., Armbruster U., Bartoszek M., Evert S., Lange B., Bienert R., Method for producing 1,2-pentanediol, US2014/0066666A1, United States Patent Application, publication 06/03/**2014**
- [17]: Ghosh K. S., Mandal M., Kundu S., Nath S., Pal T., *Applied Catalysis A: General* 268, **2004**, 61-66
- [18]: Poncelet G., Molina R., *Journal of Catalysis*, 199, **2001**, 162-170
- [19]: Durndell L. J., Manayil J., Lee A. F., Wilson K., *8th International Symposium on Acido-Base Catalysis*, May **2017**
- [20]: Mowtan D., Salvad J., Torras C., Farriol X., *Biomass bioenergy*, **2002**, 22, 295
- [21]: Zeitsch K.J., *The chemistry and Technology of Furfural and its many by-product*, Amsterdam, 200

- [22]: Binder J.B., Blank J.J., Cefoli A.V., Raines R.T., *ChemsusChem*, **2010**, 3, 1268
- [23]: Moreau C., Duran R., Razigare J., Duhamet J., Faugeras p., Rivalier P., Ros P., Aviguon G., *App. Catal., Gen* **1997**, 145, 211
- [24]: Dias A.S., Pilinger M., Valente A.A., *J. Catal.*, **2005**, 229, 414
- [25]: Daloai S., Sathoshi S., Wataru U., Ana P., Hermenegildo G., Corma A., *Green Chemistry*, **2016**, 18, 2579
- [26]: Hallong L., Zhiwei H., Feng Z., Fang C., Xuemei L., Chungu X., Jing C., *Catal. Sci. Techol.*, **2016**, 6, 668
- [27]: Kaufmann, Adams, *Journal of American Chemical Society*, **1923**, 45, 3029
- [28]: Adkins, Connor, *Journal of American Chemical Society*, **1931**, 53, 1091
- [29]: Natta, Rigamonti, Beati, *La chimica e l'industria*, **1941**, 117
- [30]: Xu W., Wang H., Liu X., Ren J., Wang Y., Lu G., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3924-3926
- [31]: Mizugaki T., Yomakawa T., Nagatsu Y., Maeno Z., Mitsudane T., Jitsukawa K., Kaneda K., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2, 2243-2247
- [32]: Ma R., Wu X., Tang T., Shao Z., Wang Y., Lin X., Xia Q., Gang X., *ACS Catal.*, **2017**, 7, 333-337
- [33]: Gotz D., Lucas M., Claus P., *Catalysts*, **2017**, 7, 50
- [34]: Wan W., Jennes G. R., Xiang K., Vlachos D. G., Chen J. G., *ChemCatChem*, **2017**, 9, 1-8
- [35]: Zhang B., Zhu Y., Ding G., Zheng H., Li Y., *Green Chem.*, **2012**, 14, 3402
- [36]: Singh M., Zhou N., Paul K. D., Klabunde J. K., *Journal of Catalysis*, **2008**, 260, 371-379
- [37]: Green. I. X., Tang W., Yates N., Yates J. T., *The Royal society of Chemistry*, **2013**, 162, 247-25
- [38]: Kliewer J. C., Aliaga C., Bieri M., Huang W., Tsung C.-K., Wood J. B., Komvopoulos K., Somorjai G. A., *American Chemical Society*, **2010**, 132, 13088-13095
- [39]: Xu Q., Li X., Pan T., Yu C., Deng J., Guo Q., Fu Y., *Green Chem.*, **2016**, 18, 1287

RINGRAZIAMENTI

Ragazzi, sono finalmente giunto al termine di questo percorso di studi, lungo, ma è passato abbastanza rapido, due anni tra Bologna e Candelù, ed infine sei mesi ad Aachen.

Volevo cogliere l'occasione per ringraziare il prof. Cavani, il quale mi ha accolto, un giorno a caso di novembre, senza conoscermi, e mi ha dato subito la disponibilità e l'opportunità di svolgere il mio lavoro di tesi in erasmus in quel di Aachen. Grazie a lei professore ho vissuto una delle esperienze più belle della mia vita, sotto il punto di vista "lavorativo" e da quello umano.

Volevo ringraziare inoltre la Prof. Palkovits, la quale mi ha accolto nel suo gruppo di ricerca e mi ha insegnato molto dal punto di vista professionale.

Ora la parte più sentimentale...un grazie sentito a Mamma e Papà, mi avete sempre sostenuto in tutte le scelte che ho fatto, anche se molte volte voi non eravate d'accordo. Se sono giunto a questo grande traguardo lo devo a voi, mi avete dato dei valori che porterò sempre con me.

Un grazie ovviamente a Lara, la mia Gigia...ne abbiamo passati di anni, abbiamo passato tutto questo mio percorso assieme, tra le difficoltà della lontananza prima di Bologna e poi di Aachen. Ora probabilmente comincerà un nuovo capitolo della nostra vita e sarà tutto da scrivere, ora dipenderà solamente da noi.

Un grazie ai ragazzi di Aachen, da "Palkovits Mafia" con cui ho trascorso i miei periodi lavorativi, ma soprattutto con cui ho condiviso un fantastico group trip.

Grazie anche "Italian went to Aachen", con cui ho trascorso gran parte delle mie serate ad Aachen, serate sia tranquille, sia di festa. Un grazie particolare a Nuria, Chalachew e Phuoc, con cui ho condiviso grandi risate e qualche arrabbiatura durante le mie giornate in laboratorio.

Grazie poi a tutti gli amici di Mignagola, con cui trascorro i miei momenti di svago e divertimento, sono un po' mancato nell'uscire in questi due anni, ma ora avrò più tempo.

Infine vorrei citare due persone in particolare...mio fratello Luca (con la sua consorte Anais ovviamente), mi hai aiutato molto, mi sei stato vicino in questi due anni a Bologna, dandomi consigli quando ne ho avuto bisogno, mi hai sempre fatto sentire il tuo supporto. Mi hai sempre fatto compagnia nei sei mesi in cui ero via...e poi ti ho fatto bestemmiare molto quando hai dovuto correggere sia il mio inglese sia il mio italiano, quindi te lo dovevo.

La seconda persona è Christian. Dovete sapere che non ci conoscevamo prima di febbraio, ora per me sei l'amico che mi è sempre mancato. Mi hai aiutato molto durante i miei sei mesi ad Aachen, e ne abbiamo passate tante....dalle serate di Champions, alle serate in disco, al group trip...questi sei mesi non li dimenticherò.

Ora basta che bisogna pensare a fare festa.