

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 la riduzione
della 5-idrossimetilfurfurale**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giulia Carlini

RELATORE

Chiar.ma Prof. Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott. Alessandro Allegri

Indice

ABBREVIAZIONI.....	1
SCOPO DELLA TESI	2
Capitolo 1: LA BIORAFFINERIA	3
1.1 La biomassa	5
1.1.1 Conversione della biomassa in molecole piattaforma.....	6
1.2 Idrossi-metil-furfurale (HMF)	11
1.2.1 Metodi di formazione dell'idrossimetilfurfurale.....	12
1.2.2 HMF nei processi industriali	16
1.2.3 HMF nell'industria alimentare	18
1.3 Applicazioni sintetiche dell'idrossimetilfurfurale.....	19
1.3.1 Ossidazione dell'HMF	19
1.3.2 Riduzione dell'HMF	21
1.3.3 Sintesi del diidrossimetilfurano (BHMF).....	26
Capitolo 2: CATALIZZATORI A BASE DI Pt.....	29
2.1 Catalizzatori eterogenei supportati	29
2.1.1 TiO ₂	30
2.1.2 Catalizzatore eterogeneo Pt/TiO ₂	31
2.1.3 Applicazioni sintetiche del catalizzatore Pt/TiO ₂	32
2.1.4 Idrogenazione selettiva.....	33
2.2 Strong metal-support interaction	35
2.2.1 Meccanismo della Strong Metal-Support Interaction	36
2.3 Idrogenazione catalitica con Strong Metal-Support Interaction	39
Capitolo 3: METODOLOGIE SPERIMENTALI	43
3.1 Materiali utilizzati	44
3.2 Sintesi dei catalizzatori Pt/TiO ₂	44
3.2.1 Metodo di preparazione dei catalizzatori a base di Pt/TiO ₂	44
3.2.2 Metodo di preparazione dei catalizzatori SMSI a diversi metal loading (UK).....	45

3.3 Caratterizzazione dei catalizzatori SMSI a diversi metal loading (UK)	46
3.3.1 Microscopia elettronica a scansione in trasmissione (STEM)	46
3.3.2 Spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS).....	48
3.3.3 Spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS)	49
3.4 Test catalitici	53
3.4.1 Procedura standard	53
3.4.2 Trattamento campione.....	54
3.4.3 Condizioni operative	54
3.5 Analisi campioni di fine reazione.....	55
3.5.1 Gas Cromatografo (GC).....	55
3.5.2 Gas Cromatografo con Spettrometro di massa (GC – MS).....	57
3.5.3 Cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).....	59
Capitolo 4: DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	62
4.1 Studio del catalizzatore commerciale Pt/C.....	62
Effetto del tempo di reazione	62
Effetto della temperatura di reazione	63
Effetto della pressione.....	65
Studio dell'andamento dei picchi incogniti.....	65
Conclusioni.....	68
4.2 Studio catalitico su catalizzatori home-made a base di Pt/TiO ₂	69
4.2.1 Ottimizzazione delle condizioni di analisi di fine reazione	70
4.2.2 Studio delle prestazioni catalitiche del catalizzatore Pt/TiO ₂ al 0,5 wt%	71
Effetto del rapporto molare HMF/Pt	71
Effetto della temperatura di reazione	72
Effetto del Solvente	73
Disattivazione del catalizzatore.....	74
Conclusioni.....	75

4.3 Studio delle prestazioni catalitiche del catalizzatore Pt/TiO ₂ 1,5 wt%	76
Effetto del rapporto molare HMF/Pt	76
Effetto della temperatura di reazione	77
Studio dell'effetto della pressione	78
Effetto del rapporto HMF/Pt sul catalizzatore Pt/TiO ₂ 1,5wt% ad alta pressione	79
Effetto del tempo di reazione	81
Ottimizzazione condizioni di reazione per i catalizzatori Pt/TiO ₂ 0,5 wt% e 1,5 wt% ...	82
Capitolo 5: CONCLUSIONI.....	86
Capitolo 6: PROVE EFFETTUATE SU CATALIZZATORI SMSI.....	90
6.1 Caratterizzazione dei catalizzatori Pt/TiO ₂ a diverso metal loading.....	90
Capitolo 7: BIBLIOGRAFIA.....	99
Capitolo 8: RINGRAZIAMENTI	103

ABBREVIAZIONI

EMIM Cl: 1-etil-3-metilimidazolio cloruro

FDCA: acido 2,5-furan-dicarbossilico

GC: gas cromatografo

HMF: idrossi-metil-furfurale

HPLC: cromatografia liquida ad alta pressione

ICP – OES: spettrometria di emissione ottica al plasma accoppiata induttivamente

IL: liquido ionico

MIBK: metilisobutilchetone

PET: polietilentereftalato

SMSI: strong metal support interaction

STEM: microscopia elettronica a scansione in trasmissione

TEM: microscopia di trasmissione elettronica

XANES: spettroscopia di assorbimento a raggi X

XPS: spettroscopia fotoemissione a raggi X

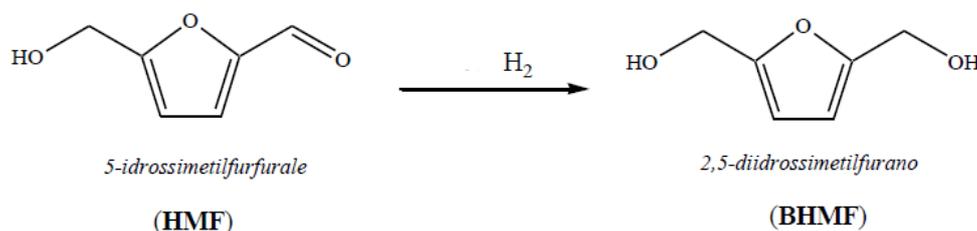
XRD: diffrazione a raggi X

WMSI: weak metal-support interaction

SCOPO DELLA TESI

Le materie prime lignocellulosiche rappresentano una valida risorsa alternativa di origine rinnovabile alle tradizionali risorse fossili in progressivo esaurimento [1]. Una bio-molecola piattaforma molto interessante è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF). Esso è un composto di natura organica facilmente ottenibile dalle biomasse, il quale può essere impiegato come building block per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto per la chimica fine o additivi per biocarburanti aventi un elevato potere calorifico [2]. Tramite la riduzione selettiva del gruppo aldeidico si ottiene il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF) e con l'ulteriore idrogenazione dell'anello furanico, si ottiene il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (BHMTHF), entrambi composti con una vasta gamma di applicazioni, in particolare nella preparazione di biopolimeri.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di valutare l'attività nella riduzione di HMF di catalizzatori a base di platino supportato su TiO_2 (Schema 1).



Schema 1: Schema di reazione per la riduzione di HMF a BHMF.

La reazione è stata condotta in un reattore batch utilizzando acqua come solvente e H_2 come riducente. In particolare, la nostra attenzione si è rivolta alla produzione del 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF), un importante building block per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche. Il comportamento dei diversi catalizzatori è stato monitorato studiando la resa in BHMF in funzione di tutti i parametri di reazione: temperatura, pressione di H_2 , solvente, rapporto molare substrato/catalizzatore, concentrazione e tempo. Il lavoro avrebbe dovuto svolgersi per 3 mesi presso i laboratori dell'Università di Swansea/Cardiff, con uno studio dedicato all'effetto del Strong Metal-Support Interaction su catalizzatori a base di Pt preparati in quella sede. Purtroppo, la parte sperimentale legata alla SMSI non è stata possibile e si è portata avanti una sola analisi bibliografica e dei dati di letteratura.

Capitolo 1: LA BIORAFFINERIA

In questi ultimi anni, in Italia e all'estero si è andato progressivamente affermando il concetto di un'agricoltura per usi non alimentari, volta cioè alla produzione di materie prime ed ausiliari industriali come alternativa eco-sostenibile ai prodotti di origine petrolchimica. Dalle agroenergie ai biolubrificanti, dai fitofarmaci naturali alle plastiche biodegradabili, l'agricoltura non food, pur tra numerose difficoltà nella fase di avvio delle filiere produttive, sembra una novità in grado di trasformare il comparto primario da settore arretrato in un motore di innovazione per interi comparti della stessa industria manifatturiera in crisi di competitività. Tale approccio prevede quindi la sostituzione di prodotti chimici e fossili generalmente ad elevato impatto ambientale con prodotti rinnovabili, biodegradabili, con positivo bilancio sulla produzione di CO₂ ed in generale a minore tossicità. In alcune di queste filiere, ad esempio quella dei biolubrificanti, è stato possibile prevedere un'utilizzazione dei composti agricoli tal quali, utilizzando quindi la stessa impiantistica disponibile nell'industria alimentare, e raggiungendo performance paragonabili a quelle dei prodotti convenzionali non rinnovabili.

Viceversa, in altre filiere come la produzione di carburanti da oli vegetali o di polimeri da amido, è stato necessario prevedere la costruzione di appositi impianti di trasformazione industriali (bioraffinerie) per modificare chimicamente le molecole vegetali di partenza e renderle idonee per un utilizzo diretto o come molecole di partenze per successive azioni di sintesi chimica o biochimica. Il concetto di bioraffineria può essere ulteriormente ampliato fino a proporre un'alternativa ecosostenibile alle raffinerie petrolchimiche, attraverso impianti in grado di produrre non solo energia, ma un'ampia gamma di materie prime e ausiliari per l'industria (Fig. 1).

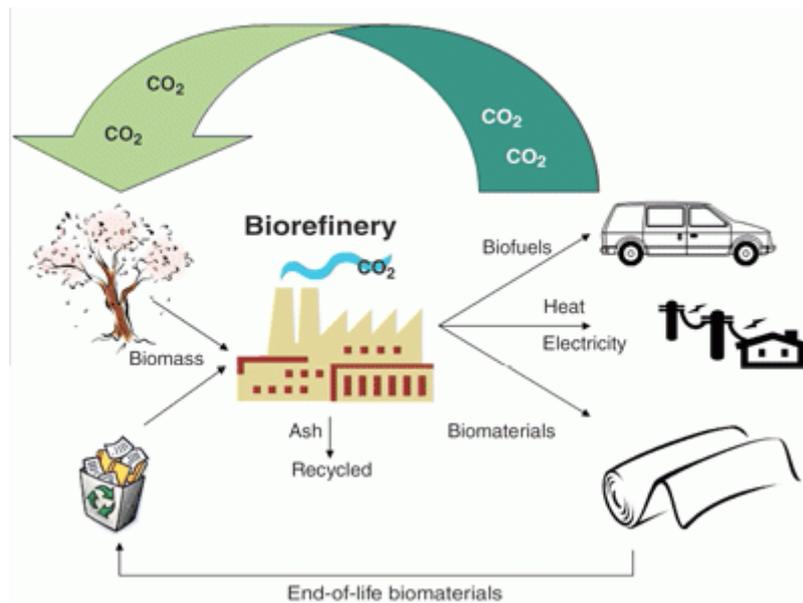


Fig. 1: Schema della bioraffineria

Attraverso la predisposizione di incentivi economici alcune agenzie governative e organizzazioni industriali hanno deciso di promuovere l'utilizzo di risorse rinnovabili. La potenzialità di sviluppo di una produzione chimico-industriale più sostenibile, rispettosa dell'ambiente e della salute è seguita con grande interesse in ambito internazionale dove si registrano i primi investimenti anche da parte di multinazionali quali Cargill e DuPont. Da oltre 15 anni, Cargill collabora con DuPont Nutrition & Health, azienda leader nel mercato degli alimenti ad alto contenuto di proteine della soia. La soia rappresenta una tra le più naturali, affidabili e rinnovabili fonti di proteine, può crescere in molti paesi del mondo ed è un integratore versatile e completo da aggiungere a molti alimenti. Da oltre 70 anni, Cargill sfrutta il potenziale della soia, raccogliendola e trasformandola per i mercati in tutto il mondo.

Nel 2012 Versalis, l'azienda chimica di Eni leader internazionale nella produzione di Elastomeri, ha firmato un importante protocollo di intesa (MoU) con Genomatica (società americana specializzata nello sviluppo di biotecnologie applicate alla produzione di intermedi chimici da fonti rinnovabili) e Novamont (leader nella produzione delle bioplastiche e impresa pionieristica delle bioraffinerie integrate di terza generazione) per la produzione di butadiene da fonti rinnovabili. Grazie all'accordo, Versalis utilizzerà la tecnologia di processo di Genomatica, che consente di produrre butadiene in maniera sostenibile, con notevoli vantaggi competitivi e un minore impatto ambientale. Versalis, infatti, si pone l'obiettivo di essere la prima società chimica a produrre su scala industriale butadiene da fonti rinnovabili.

Nel 2006 anche a Terni, in Italia, è stata inaugurata la prima bioraffineria per la produzione di plastiche dalla collaborazione con Novamont e Coldiretti. Si tratta del primo esempio nel suo genere, che va ad integrare a monte la filiera delle bioplastiche Mater-Bi® ed Origo-Bi® e apre nuove applicazioni nel campo degli intermedi chimici con l'utilizzazione di amido di mais e oli vegetali.

L'utilizzo di risorse rinnovabili desta particolare interesse poiché le molecole estratte risultano essere già funzionalizzate; ciò vale a dire che la sintesi di prodotti chimici specifici richiede un minor numero di stadi rispetto ai building blocks petroliferi con conseguente diminuzione di prodotti di scarto e sottoprodotti [2]. Il problema delle bioraffinerie è questo: l'estrema non economicità dell'investimento. Un discreto ritorno economico è possibile solo se si accoppia alla produzione di un biocombustibile, la produzione di un platform chemical dall'elevato valore aggiunto [1].

1.1 LA BIOMASSA

Si definisce biomassa qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale, destinata a fini energetici o alla produzione agricola e rappresenta una sofisticata forma di accumulo dell'energia solare. Sono quindi biomasse, oltre alle essenze coltivate espressamente per scopi energetici, tutti i prodotti delle coltivazioni agricole e della forestazione, compresi i residui delle lavorazioni agricole e della silvicoltura, gli scarti dei prodotti agro-alimentari destinati all'alimentazione umana o alla zootecnia, i residui, non trattati chimicamente, dell'industria della lavorazione del legno e della carta, tutti i prodotti organici derivanti dall'attività biologica degli animali e dell'uomo, come quelli contenuti nei rifiuti urbani. L'utilizzo delle biomasse presenta una grande variabilità in funzione dei tipi di materiali disponibili e, nel tempo, sono state sviluppate molte tecnologie di conversione energetica, delle quali alcune possono considerarsi giunte ad un livello di sviluppo tale da consentirne l'utilizzazione su scala industriale, altre invece, più recenti e molto complesse, necessitano di ulteriore sperimentazione al fine di aumentare i rendimenti e ridurre i costi di conversione energetica.

Le biomasse sono una delle poche risorse che mostrano un elevato potenziale per affrontare le sfide della sostenibilità energetica, perciò si prevede una crescita del loro utilizzo nel prossimo futuro. Infatti, diversi governi hanno attuato una normativa vincolante per aumentare la

produzione interna di energia da fonti rinnovabili, in particolare da biomasse. Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha fissato obiettivi ambiziosi per ricavare il 20% del carburante per il trasporto da biomasse entro il 2030. L'Unione europea ha fissato un obiettivo obbligatorio del 20% per la quota di energie rinnovabili sul consumo totale entro il 2020 e un obiettivo minimo obbligatorio del 10% di fonti energetiche rinnovabili nel settore dei trasporti [3]. Questo implica anche l'uso della biomassa utilizzando metodi in accordo con i principi della Green Chemistry e la bioraffineria ha proprio lo scopo di utilizzare la biomassa come combustibile o fonte di prodotti chimici, adottando vari tipi di processi chimici, termici e di estrazione, così da assicurare maggiore flessibilità nella lavorazione di un ampio range di materie prime a base di carbonio.

Un problema riguardo alla produzione di biomasse sorge sulla competizione che si viene così a creare tra le colture utilizzate per la produzione di cibo, di biofuels (bioetanolo e biodiesel) e di prodotti per la chimica. Inoltre, sono presenti anche numerose complicazioni nello sviluppo di processi chimici per l'utilizzo delle risorse rinnovabili causate dal fatto che l'approvvigionamento e la composizione delle materie prime rinnovabili varia a seconda degli anni, delle stagioni e del luogo in cui è situata la coltura. Questo problema potrebbe essere in parte risolto mediante l'utilizzo di colture geneticamente modificate, impiegate solamente nella produzione di sostanze chimiche: ciò permetterebbe una fornitura costante di queste materie prime durante tutto il periodo annuale [2].

Al momento l'argomento è fonte di numerose discussioni.

Un altro importante problema risiede nel loro elevato costo di lavorazione: questi processi di lavorazione delle biomasse sono ancora agli inizi e devono essere ottimizzati dal punto di vista economico. Logicamente, il costo di lavorazione delle biomasse si ripercuote successivamente sul costo dei prodotti chimici finali, rendendoli meno competitivi rispetto ai prodotti sintetici derivanti da combustibili fossili, ottenuti mediante processi già ottimizzati e quindi più efficienti e meno onerosi.

1.1.1 Conversione della biomassa in molecole piattaforma

Come affermato precedentemente, la bioraffineria è caratterizzata dall'utilizzo di biomassa come materia prima. Tra tutte le risorse disponibili, la lignocellulosa è la più abbondante e conveniente, quindi sono molti gli sforzi finalizzati alla conversione dei suoi costituenti in prodotti chimici utili [4]. Nel corso degli anni, l'aumento dell'uso di biomassa lignocellulosica in luogo di petrolio, carbone e gas naturale ha contribuito a contenere le emissioni di CO₂ in

atmosfera [1]. Quando una biomassa è utilizzata per scopi energetici, la CO₂ che emette è pari a quella che ha assorbito nella fase di crescita, dando un contributo netto pari a zero. Queste biomasse sono composte essenzialmente da polimeri di carboidrati come cellulosa ed emicellulosa e da polimeri aromatici come la lignina (Fig. 1.1.1(a)).

La cellulosa è il principale costituente delle biomasse vegetali (30-60% in peso); è un polimero di molecole di glucosio unite tra loro da legami β 1-4 glicosidici a formare catene lineari di zuccheri. Queste catene si dispongono parallelamente le une alle altre e si uniscono mediante legami a idrogeno a formare fibrille, catene molto lunghe difficili da dissolvere. La formazione delle fibrille impartisce resistenza ed elasticità alla fibra vegetale.

L'emicellulosa costituisce il 10-40% della biomassa lignocellulosica. Si presenta come un polimero misto, relativamente corto (da 10 a 200 molecole) e ramificato, formato sia da zuccheri a sei atomi di carbonio (glucosio, mannosio, galattosio) sia da zuccheri a cinque atomi di carbonio (xilosio e arabinosio). Alla presenza dell'emicellulosa si devono alcune importanti proprietà delle fibre, la principale delle quali è quella di favorire l'imbibizione delle stesse, quando è presente l'acqua, che ne provoca il rigonfiamento. L'emicellulosa presenta proprietà adesive, pertanto tende a cementare o a diventare di consistenza cornea con la conseguenza che le fibre diventano rigide e si imbibiscono più lentamente.

La lignina è uno dei costituenti principali dei vegetali poiché ne rappresenta il 10-30% della massa, in dipendenza della specie. La sua principale funzione consiste nel legare e cementare tra loro le varie fibre per conferire compattezza e resistenza alla pianta.

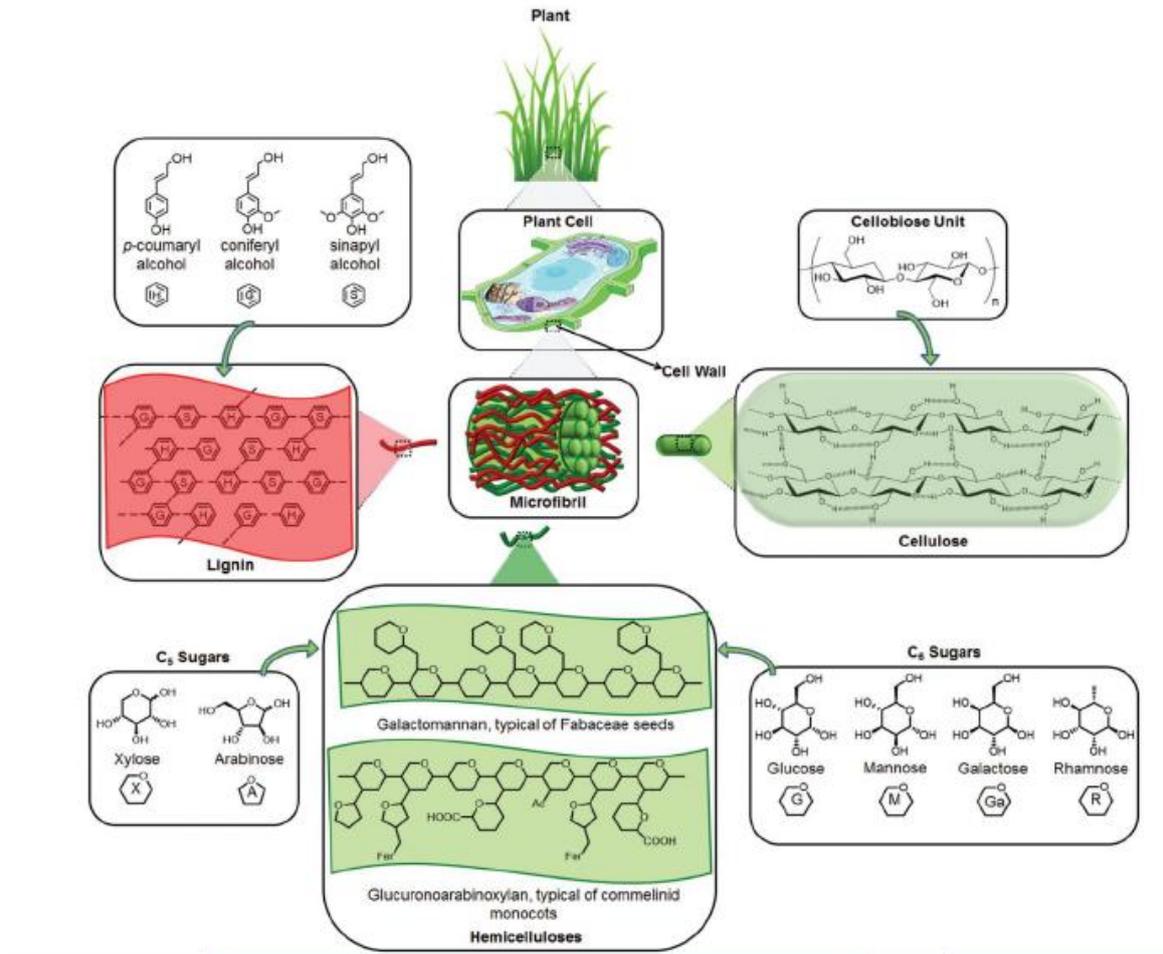


Fig. 1.1.1(a): Composizione della lignocellulosa

Il problema principale legato all'utilizzo di questo tipo di biomasse è proprio la lignina, che viene separata, ad esempio con processi come la steam explosion e bruciata per produrre energia. La possibilità di sfruttare anche la lignina presente in questo tipo di biomasse potrebbe contribuire a rendere gli impianti di bioraffineria più convenienti dal punto di vista economico. Il Department of Energy americano (DOE) ha stilato una lista dei chemical più indicati ad essere prodotti in bioraffineria, come supporto alla produzione di biocombustibile e sono mostrati in Fig. 1.1.1(b).

Succinic, fumaric and malic acids
 2,5-Furan dicarboxylic acid
 3-Hydroxypropionic acid
 Aspartic acid
 Glucaric acid
 Glutamic acid
 Itaconic acid
 Levulinic acid
 3-Hydroxybutyrolactone
 Glycerol
 Sorbitol
 Xylitol/arabinitol

Fig. 1.1.1(b): Chemical indicati per la produzione in bioraffineria

Per poter essere utilizzata per la produzione di bio-combustibili e prodotti chimici, la biomassa deve essere depolimerizzata e deossigenata. Spesso nella produzione di prodotti chimici è richiesta una minore deossigenazione in quanto la presenza dell'ossigeno è utile a livello di proprietà chimiche e fisiche del prodotto, mentre per la produzione di biocombustibili è necessario ridurre la presenza di ossigeno in quanto altrimenti ne ridurrebbe il contenuto energetico, oltre ad aumentarne la polarità, che ne limita la miscibilità con i combustibili esistenti. Tali processi di lavorazione della biomassa lignocellulosica si possono dividere in due vie principali: via processi termochimici e via molecole piattaforma (Fig. 1.1.1(c)).

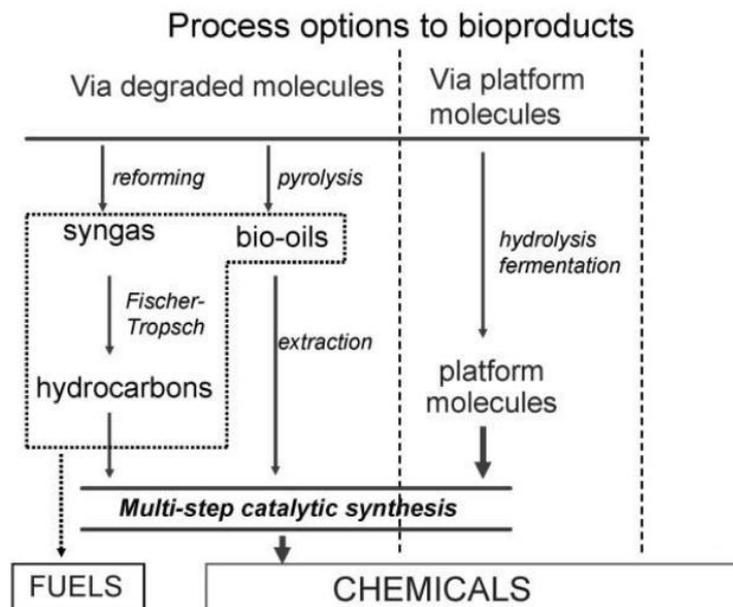


Fig. 1.1.1(c): Processi di lavorazione della biomassa lignocellulosica

I processi termochimici passano attraverso la degradazione della molecola e i principali sono la gassificazione e la pirolisi. La prima consiste in un trattamento termico della biomassa ad alta temperatura con ossigeno in rapporto stechiometrico per produrre syngas quali H₂, CO, CO₂ e

CH₄. La pirolisi invece è un processo fatto in assenza di ossigeno che converte la biomassa principalmente in bio-olio e in quantità inferiori in carbone e in gas simili ai syngas.

La strada via molecole piattaforme vede due processi differenti: processi chimici e processi fermentativi. La biomassa per questi processi deve subire un pretrattamento che consiste nel modificare la matrice lignocellulosica al fine di separarla nei suoi vari componenti. Un esempio è la steam explosion che porta ad una disgregazione meccanica della lignina ed in parte anche dell'emicellulosa, tramite la pressurizzazione e successiva depressurizzazione della lignocellulosa in presenza di acqua (Fig. 1.1.1(d)).

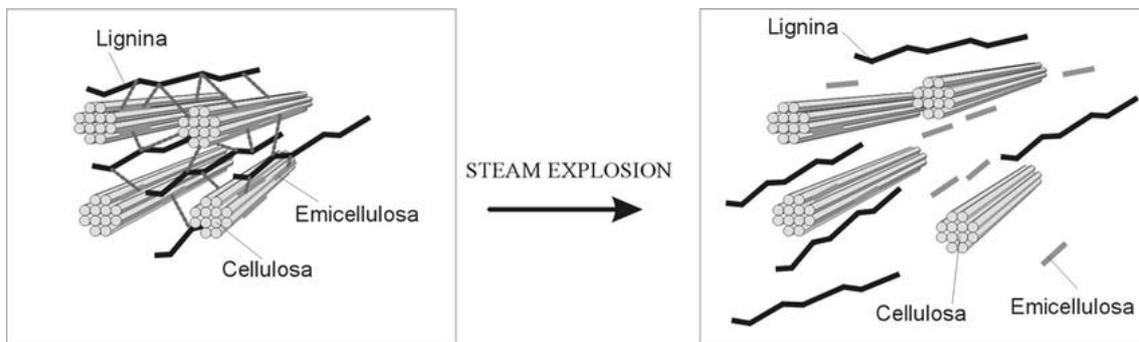


Fig. 1.1.1(d): Processo di separazione della lignina attraverso steam explosion

Nella fermentazione vengono utilizzati enzimi e/o microorganismi per trattare il substrato fermentabile producendo principalmente alcol e acidi organici. I trattamenti chimici invece, comportano una modifica della struttura chimica delle molecole trattate, tra cui il più comune è l'idrolisi acida o basica che porta alla depolimerizzazione dei polisaccaridi (cellulosa ed emicellulosa) negli zuccheri da cui sono composti. I monosaccaridi vengono poi ulteriormente convertiti in un largo gruppo di bio-molecole piattaforma, ovvero building-block per la produzione di ulteriori composti chimici ad alto valore aggiunto.

1.2 IDROSSI-METIL-FURFURALE (HMF)

L'idrossi-metil-furfurale (Fig. 1.2(a)) è un composto organico derivante dal processo di disidratazione degli zuccheri, in particolare fruttosio e glucosio. Questi ultimi sono zuccheri costituiti da uno scheletro a sei atomi di carbonio con gruppi chetonici e aldosici. L'HMF è una molecola aldeidica costituita da un anello furanico, contenente gruppi funzionali aldeidici e alcolici. A temperatura ambiente si presenta come un solido bianco a bassa fusione idrosolubile e altamente solubile nei solventi organici.

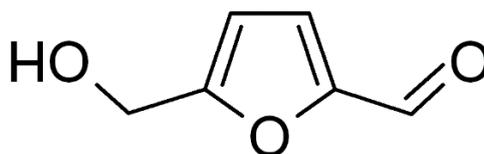


Fig. 1.2(a): Molecola HMF

Alcune importanti proprietà dell'HMF sono riportate di seguito in tabella 1.2.

PROPRIETÀ FISICA	VALORE
PK_A	12,82
PUNTO DI FUSIONE	30 – 34 °C
PUNTO DI EBOLLIZIONE	114 – 116 °C a 1 mbar 292 °C a 760 mmHg
DENSITÀ (20 °C)	1,29 g/cm
INDICE DI RIFRAZIONE (20 °C)	1,562
TENSIONE SUPERFICIALE	50,0 dine/cm
CALORE DI VAPORIZZAZIONE	56,1 kJ/mol
PRESSIONE DI VAPORE (20 °C)	0,0009 mmHg
SOLUBILITÀ IN ACQUA (20 °C)	Molto solubile

Tab. 1.2: Proprietà dell'HMF

Questa molecola fu oggetto di studi riguardanti la sua potenziale tossicità e quindi la possibilità di essere cancerogena per l'uomo. Tuttavia, finora non esiste alcuna rilevanza in merito a ipotetici effetti dannosi per gli esseri viventi. Il potenziale residuo tossico è stato valutato come “piuttosto basso” e livelli di assunzione nell'intervallo di 80 – 100 mg di HMF per kg al giorno non hanno prodotto effetti avversi [5]. Secondo la legislazione alimentare vigente, le concentrazioni di HMF possono essere valutate attraverso analisi HPLC. La dose letale per un

ratto è stimata a 2500 mg/kg di peso corporeo. In Italia, la dose massima legalmente consentita nel miele e in altri alimenti è di 40 mg/kg (40 ppm). L'HMF è anche un'importante molecola di chimica fine poiché rappresenta un intermedio chiave nella sintesi di composti di interesse farmaceutico ad alto valore aggiunto. Inoltre, funge da intermedio chiave nella sintesi di biocarburanti e plastiche biodegradabili come, ad esempio, l'acido 2,5-furandicarbossilico (Fig. 1.2(b)). Quest'ultimo potrebbe sostituire l'acido tereftalico nella produzione del PET.

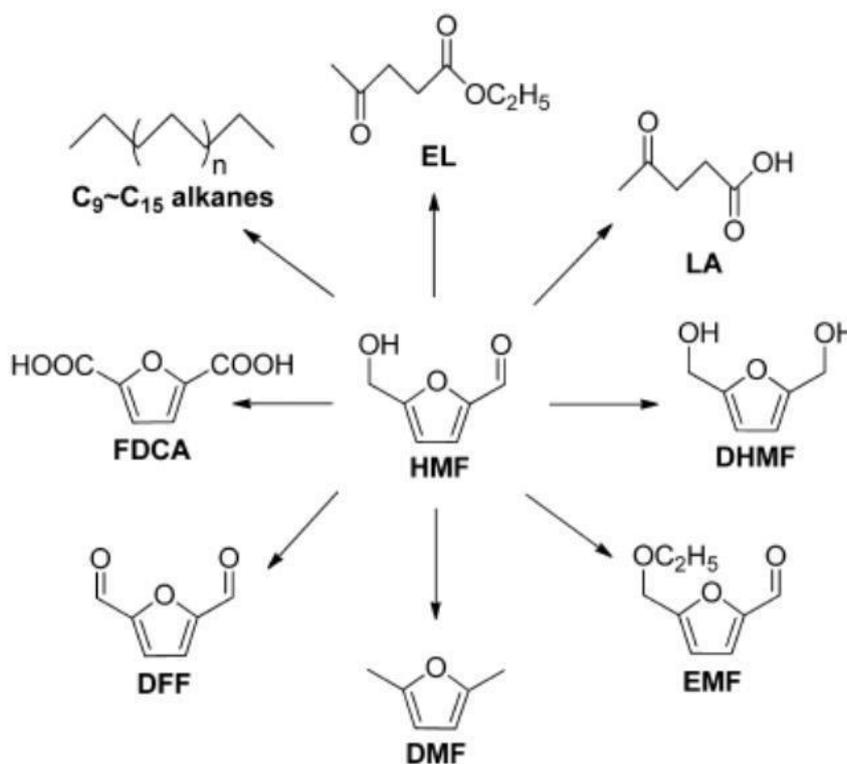


Fig. 1.2(b): Principali prodotti di interesse industriale a partire dall'HMF

1.2.1 Metodi di formazione dell'idrossimetilfurfurale

Sulla base di molti studi sperimentali sono state proposte tre principali vie per la produzione di HMF [6]:

- Disidratazione degli esosi
- Reazione di Maillard degli esosi in presenza di amminoacidi e ammine
- Reazioni di condensazione aldolica di piccole molecole C₃

Il percorso cinetico di disidratazione degli esosi non è ancora ben definito e in letteratura sono riportate due scuole di pensiero: la prima passa attraverso intermedi ciclici, la seconda

attraverso intermedi aciclici [6]. In Fig. 1.2.1(a) vengono riportati i meccanismi di disidratazione a partire da esosi.

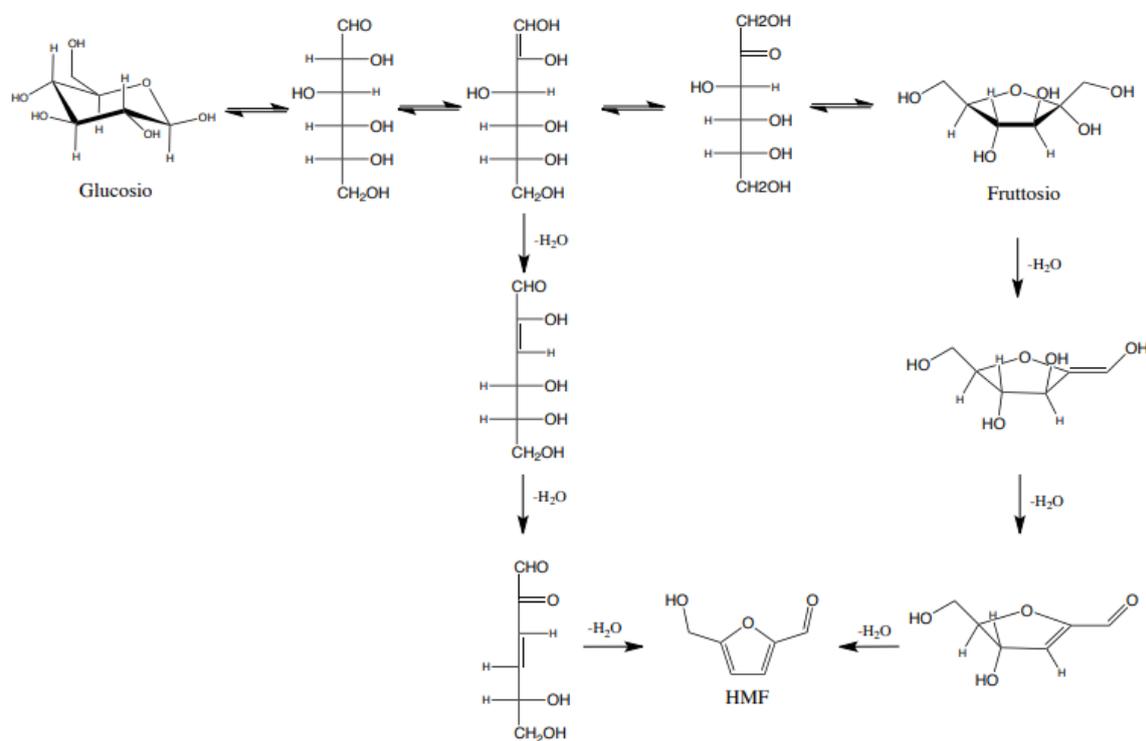


Fig. 1.2.1(a): Meccanismo attraverso intermedi ciclici e aciclici della disidratazione da esosi

Negli ultimi anni, un numero crescente di studi hanno suggerito che il percorso ciclico sia quello dominante [7]. Nella formazione di HMF da glucosio gli studi indicano una reazione di isomerizzazione che passa attraverso la formazione del fruttosio. Il processo di enolizzazione è lo stadio determinante per la formazione di HMF partendo dal glucosio ma questo monosaccaride enolizza in basse quantità rispetto al fruttosio ed è quindi più conveniente partire dal fruttosio che permette di ottenere maggiore selettività [8].

Il solvente ideale e assolutamente sostenibile per la reazione è l'acqua, ma la bassa stabilità dell'HMF in acqua può condurre a bassa selettività con conseguenti limiti all'applicazione pratica di un sistema di reazione acquoso [9]. Per questo motivo i processi di conversione catalitica sono stati condotti sia in fase acquosa che in fase organica polare aprotica (DMSO, N-metilpirrondone, dimetilacetone) ed anche in sistemi bifasici acqua – solvente organico (in particolare acqua-metilisobutilchetone) [10] [11].

Finora si sono concentrati grandi sforzi nella ricerca di catalizzatori per migliorare la velocità di reazione e la selettività. Essi, infatti svolgono un ruolo cruciale nel migliorare la resa di HMF nonché la competitività del processo sia a livello economico che ambientale. Come catalizzatori

si possono usare acidi organici, acidi minerali, sali, acidi di Lewis e catalizzatori solidi. I primi quattro sono catalizzatori omogenei mentre i catalizzatori solidi vengono usati in catalisi eterogenea. I catalizzatori eterogenei mostrano maggiori vantaggi rispetto a quelli omogenei soprattutto per la possibilità di essere separati facilmente dall'ambiente di reazione, purificati e riciclati per un ulteriore utilizzo.

Le resine a scambio ionico acide sono state le prime ad essere sperimentate, sebbene l'attività catalitica non sia eccessivamente elevata e soprattutto è improponibile la loro rigenerazione termica dopo cicli di catalitici ripetuti a causa della loro instabilità termica [12]. Questi catalizzatori possono essere eventualmente impiegati con prestazioni più apprezzabili in presenza di un co-solvente organico (acetone o metilisobutilchetone) che permette di allontanare i prodotti di reazione e soprattutto i sottoprodotti uminici passivanti della superficie del catalizzatore.

Ulteriori risultati estremamente promettenti sono stati raggiunti impiegando catalizzatori a base di niobio, ed in particolare niobio fosfato commerciale [13]. Il niobio fosfato è un catalizzatore solido amorfo insolubile in acqua e non disattivato nel mezzo acquoso, dotato di acidità di Lewis e Bronsted. In Fig. 1.2.1(b) è riportato il meccanismo catalitico condiviso dalla letteratura per la trasformazione di un carboidrato modello (glucosio) in HMF in presenza del fosfato di niobio [14].

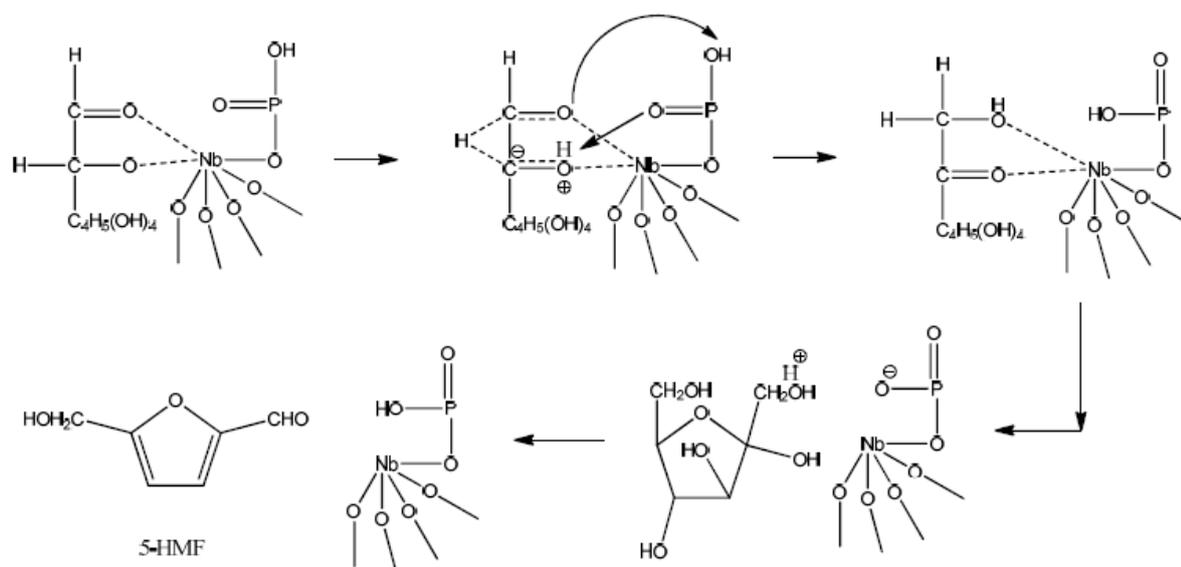


Fig. 1.2.1(b): Ruolo catalitico del fosfato di niobio per la conversione di glucosio ad HMF

Questo catalizzatore è disponibile commercialmente e viene sintetizzato in modo semplice ed economico per reazione tra acido fosforico e soluzioni contenenti niobio pentavalente.

L'attenzione su questo catalizzatore si è concentrata non solo per le sue ottime prestazioni, ma anche perché il niobio è il trentatreesimo elemento più abbondante sulla crosta terrestre e largamente disponibile su tutto il pianeta.

Un altro studio si basa sull'uso di catalizzatori acidi a base di niobio e vanadio fosfato dove si possono ottenere elevate selettività di HMF (>80%) dal fruttosio anche se la conversione del fruttosio è molto bassa (25-50%) [15].

Nonostante gli incoraggianti vantaggi questi catalizzatori eterogenei soffrono la disattivazione, lisciviazione, contaminazione durante la produzione e trasferimento di massa che creano problematiche durante il loro uso. Pertanto, sono state studiate diverse strategie catalitiche utilizzando sistemi bifunzionali [16]. Questi uniscono il miglioramento del recupero del prodotto e l'altra selettività, con reazioni secondarie minimizzate, alla riutilizzabilità e versatilità grazie alla regolazione dell'acidità superficiale.

È possibile produrre HMF anche mediante processi con liquidi ionici. Zhao et al. [17] ha proposto un processo catalizzato da CrCl_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ per 3 ore ottenendo come prodotti HMF e il liquido ionico 1-etil-3-metilimidazolio cloruro ([EMIM] Cl) con rese rispettivamente del 68% e 65%. Essendo una resa molto alta si deduce che l'efficace interazione tra CrCl_2 e glucosio promuove notevolmente l'isomerizzazione del glucosio in fruttosio. Un altro processo è quello descritto da Zhang et al. [18] che utilizza un sistema metallo cloruro-IL con la cellulosa attraverso una coppia di catalizzatori $\text{CuCl}_2 - \text{CrCl}_2$. La reazione consiste in una conversione diretta della cellulosa che produce il 55% di HMF in [EMIM] Cl. Attraverso l'estrazione di HMF con MIBK (metilisobutilchetone) si riesce a recuperare il liquido ionico e l'attività del catalizzatore viene mantenuta per almeno tre cicli di reazione. Più in generale la separazione dell'HMF da liquidi ionici risulta difficile e richiede notevoli quantità di solvente estraente: se a questo si aggiunge il costo dei liquidi ionici e la loro difficoltosa riciclabilità e purificazione è evidente che al momento quest'ultime ricerche hanno soltanto un interesse accademico.

È importante ricordare che la problematica maggiore, che ha reso difficile la sua produzione industriale a basso costo è rappresentata dall'ottenimento dell'HMF anidra ad alta purezza, che deve essere ottenuta per concentrazione di soluzioni acquose con costi energetici notevoli. Lo stadio di purificazione rappresenta il punto economicamente più significativo di tutto il processo di sintesi. Inoltre, l'HMF altamente concentrata è meno stabile e deve essere conservata a bassa temperatura in quanto tende a formare polimeri solubili ed umine [19].

1.2.2 HMF nei processi industriali

Attualmente i principali impianti di produzione della HMF si basano su fonti fossili anche se vi sono molti studi scientifici che riportano la sintesi di questo prodotto chimico a partire da fonti rinnovabili come le biomasse. In un'ottica di chimica verde è fondamentale studiare approcci più green per la trasformazione di tale intermedio nei prodotti finali di interesse. Tali approcci prevedono l'assenza di solventi tossici per l'uomo e l'ambiente e l'applicazione di condizioni di reazione blande (bassa pressione e temperatura) e a basso consumo energetico.

Un esempio è l'impianto pilota della Avantium [20] (Fig 1.2.2) situato nei Paesi Bassi per la produzione di poliesteri YXY e biocarburanti YXY. Con il marchio YXY, Avantium identifica una nuova generazione di intermedi da risorse rinnovabili per la produzione di biomateriali e biocarburanti in grado di competere sotto il profilo prestazionale e dei costi con i prodotti chimici tradizionali, di natura petrolchimica. L'impianto è utilizzato per la commercializzazione di YXY che ha proprietà simili a quelle del PET e ha una capacità di targa compresa tra 20 e 40 tonnellate/anno. I furanici prodotti da Avantium sono marchiati come YXY. La produzione di HMF viene fatta attraverso la conversione della cellulosa, una sfida molto difficile a causa della sua intrinseca proprietà instabile. Avantium ha formulato un derivato etere HMF stabile chiamato RMF in condizioni acide brevettando così il processo chimico catalitico che converte i carboidrati in composti furanici.



Fig. 1.2.2: Veduta aerea dell'impianto pilota Avantium [20]

Il processo chimico catalitico utilizza zuccheri C₅ e C₆ da biomassa non alimentare come materia prima. I carboidrati della biomassa vengono disidratati per produrre derivati 5 – HMF, chiamati RMF. Successivamente l'ossidazione catalitica di RMF produce l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) di cui si parlerà nel capitolo 1.3.1 Ossidazione dell'HMF.

Nell'Ottobre del 2016 NOVAMONT espone la sua ricerca sulla produzione dell'HMF e dell'acido furandicarbossilico a partire dalle radici del cardo. Si tratta di un complesso sistema di tecnologie integrate, tutte ispirate al basso impatto. L'obiettivo era quello di creare un impianto dimostrativo e validare il prodotto in alcune prime applicazioni a partire dal 2018. È stato possibile così realizzare il MATER-BI di quinta generazione nonché una serie di prodotti con proprietà barriera all'ossigeno e all'anidride carbonica. La materia prima era ricavata dalle radici delle piante di cardo ed era sempre più disponibile con l'espansione di questa filiera agricola.

AVA Biochem [21] ha sviluppato, pilotato e brevettato un processo completamente a base acquosa per la conversione di zuccheri industriali nella molecola al 100% a base biologica 5-HMF. Questa sostanza chimica è ideale per sostituire vantaggiosamente i prodotti chimici di origine petrolifera in varie applicazioni del mercato di massa, grazie alla sua versatilità, non tossicità e bio-sourcing. Le applicazioni mirate includono biopolimeri (filati, pellicole, imballaggi), nonché resine e adesivi, in cui il 5-HMF sostituisce la formaldeide altamente tossica. AVA Biochem utilizza un innovativo processo a base acquosa, chiamato Hydrothermal Processing (HTP), convertendo materie prime rinnovabili in 5-HMF producendo nuovi prodotti chimici innovativi di origine biologica e aprendo le porte alla chimica verde.

Nel 2016 il team guidato da Valentine Ananikov all'Accademia delle Scienze della Russia scopre un processo per la formazione della resina ottenuta in due semplici passaggi partendo dalla cellulosa, che viene convertita in 5-HMF, e dall'etanolo [22]. Nel 2017 lo stesso gruppo di chimici russi scopre che il polietilene furanoato (PEF) può essere usato per la produzione di un filamento che diviene una materia prima per la produzione di una serie di oggetti in plastica. La produzione di PEF è solo un singolo esempio fra i tanti che, nonostante i bassi prezzi del petrolio negli ultimi tre anni, stanno emergendo in tutto il mondo abbattendo i costi delle bioproduzioni grazie allo sviluppo di nuovi processi chimici basati su materie prime a bassissimo costo come la cellulosa, la glicerina o la lignina. Un'azienda australiana, per esempio, sta industrializzando in Malesia il primo impianto al mondo basato sulla tecnologia Glycell™ per la produzione di zuccheri dalla cellulosa, da utilizzarsi come building block della

raffineria di nuova generazione. Il processo è tanto semplice quanto poco costoso e fa uso di glicerina grezza come mezzo stabilizzante in cui avviene la semplice reazione di idrolisi della biomassa lignocellulosica. Si liberano la lignina e il glucosio, pronti per essere convertiti in una molteplicità di prodotti chimici come l'HMF.

1.2.3 HMF nell'industria alimentare

Oggi l'HMF è classificato come “agente per il miglioramento degli alimenti” e viene utilizzato principalmente nell'industria alimentare sottoforma di additivo o come biomarcatore e agente aromatizzante [23]. Quando si parla di alimenti “zuccherosi” l'HMF gioca un ruolo importante e la sua presenza riveste un diverso ruolo a seconda delle matrici alimentari considerate. Sono principalmente due i prodotti radicati nella tradizione culinaria italiana che vengono influenzati in maniera consistente dall'HMF nelle loro proprietà organolettiche come sapore e colore: il miele e l'aceto balsamico. Come spesso accade nel mondo delle tecnologie alimentari, sono tempo e temperatura a condizionare maggiormente l'aspetto e il gusto del prodotto e in questo caso non avviene altro che la reazione di Maillard.

Lo zucchero in condizioni di temperature nemmeno troppo elevate, inizia la sua trasformazione attraverso reazioni di disidratazione che lo portano alla trasformazione in un composto furanico recante un gruppo alcolico primario e un carbossile aldeidico, molto solubile in acqua e a sua volta poco stabile, quindi, facilmente degradabile.

Perché si verifichi la conversione ad HMF è sufficiente conservare sostanze alimentari a temperature superiori a 30°C per tempi prolungati. Le reazioni di Maillard, infatti sono indotte in particolare dalle alte temperature, da cattive condizioni di conservazione, per esposizione alla luce e in caso l'alimento venga sottoposto a trattamenti termici. Una delle matrici su cui deve essere controllato il quantitativo di tale sostanza è il miele. Le normative consentono per questo parametro un limite massimo di 40 mg/kg; tuttavia, si tratta di un valore eccessivamente elevato, poiché un miele di qualità non dovrebbe presentare, alla produzione, un valore di HMF superiore a 10 mg/kg [23]. Per tale ragione la maggior parte delle aziende produttrici di miele e dei distributori eseguono controlli periodici sia sul prodotto appena confezionato sia sullo stock presente in magazzino, proprio per accertarsi che durante il “tempo morto”, in cui il prodotto si trova sugli scaffali del supermarket o del magazzino, non si verifichi una degradazione degli zuccheri.

1.3 APPLICAZIONI SINTETICHE DELL'IDROSSIMETILFURFURALE

Grazie alle diverse funzionalità nella struttura dell'HMF è possibile effettuare trasformazioni sintetiche per la formazione di molecole target attraverso ossidazione e riduzione selettiva, eterificazione, amminazione, condensazione e altre reazioni. La riduzione e l'ossidazione sono le principali in quanto forniscono vie sintetiche più convenienti per la produzione di building blocks sia per l'industria polimerica che dei bio-combustibili. A partire dall'HMF possono essere prodotti moltissimi composti chimici. Queste molecole sono intermedi ad alto potenziale industriale perché sono monomeri a sei atomi di carbonio che potrebbero sostituire, ad esempio, acidi adipici, alchildioli o l'esametildiammina nella produzione di polimeri [24].

1.3.1 Ossidazione dell'HMF

L'ossidazione dell'HMF può essere effettuata selettivamente sul gruppo aldeidico o sul gruppo ossidrilico per ottenere rispettivamente l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA) e il 2,5-diformilfurano (DFF) oppure può avvenire su entrambi i gruppi funzionali: in questo caso si ha la formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). È stato scoperto che il meccanismo di reazione per la sintesi dell'FDCA prevede un'ossidazione veloce dell'HMF a HMFCFA, che si accumula nel mezzo di reazione. L'HMFCFA è successivamente ossidato ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che si converte rapidamente in FDCA come riportato in Fig. 1.3.1(a).

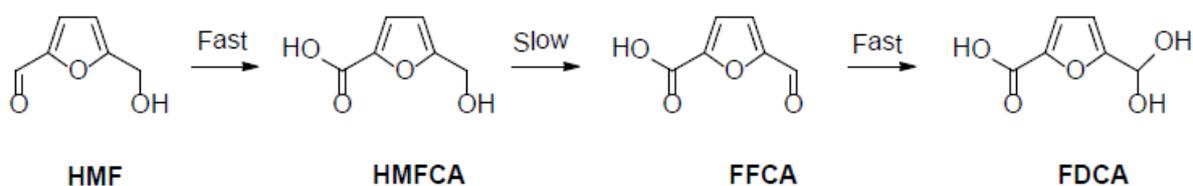


Fig. 1.3.1(a): Schema della reazione di ossidazione dell'HMF in FDCA

L'FDCA è una molecola molto importante suggerita come componente rinnovabile perché può sostituire l'acido tereftalico nella produzione di poliesteri e altri polimeri contenenti una frazione aromatica, ad esempio il polietilene 2,5-furandicarbossilato.

El-Hajj [25] e Cottier [26] hanno sviluppato una sintesi partendo dall'HMF e ossidandolo fino ad ottenere l'FDCA. El-Hajj ha ottenuto come prodotto esclusivamente il diacido, affermando che era una reazione molto selettiva mentre Cottier ha scoperto che l'ossidazione con acido nitrico portava alla formazione oltre all'FDCA, anche dell'acido 5-formil-2-furancarbossilico

e che il rapporto tra questi due prodotti dipendeva dalle condizioni di reazione. Per questo motivo hanno testato 100 solventi acquosi e misti (come DMSO o acetic acid), hanno studiato il comportamento chimico con e senza il catalizzatore e l'influenza di ultrasuoni: in ogni caso, è stata rilevata la formazione di entrambi i prodotti. Secondo Cottier il formilacido era così resistente all'ossidazione in condizioni acide a causa della protonazione del gruppo carbossilico che portava alla stabilizzazione del gruppo formile, mostrato in Fig. 1.3.1(b).

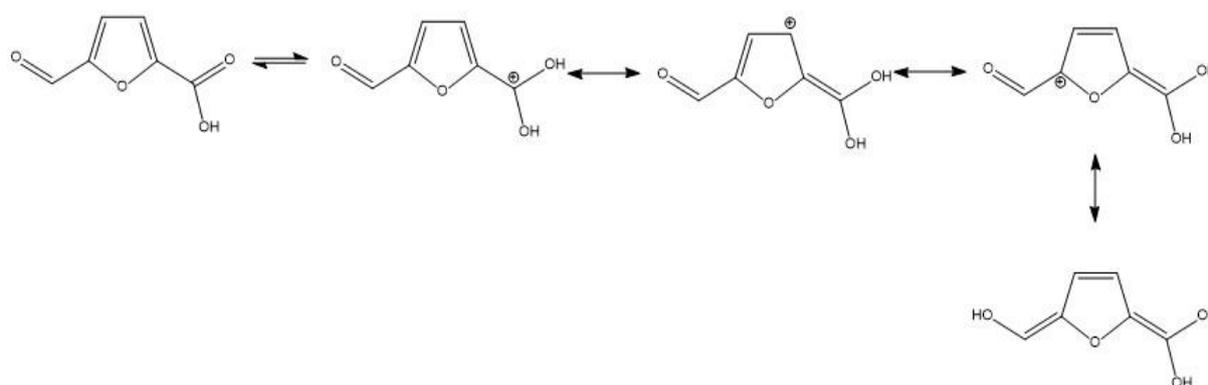


Fig. 1.3.1(b): Schema di risonanza sulla stabilizzazione del gruppo formile

Lew [27] ha brevettato metodi molto efficienti per la sintesi di FDCA attraverso l'ossidazione catalitica di HMF. In uno dei suoi lavori è stato utilizzato carbone attivo adsorbito su platino come catalizzatore riportando l'isolamento dell'FDCA con una resa del 95%. Invece, applicando una miscela catalitica Pt/C / CuO-Ag₂O, si è ottenuto FDCA con una resa del 99%. Lew ha suggerito che l'HMF era ossidato in acido 5-idrossimetilfuroico con coppia CuO/Ag₂O e quest'ultimo successivamente veniva ossidato in FDCA con un catalizzatore Pt/C come mostrato in Fig. 1.3.1(c).

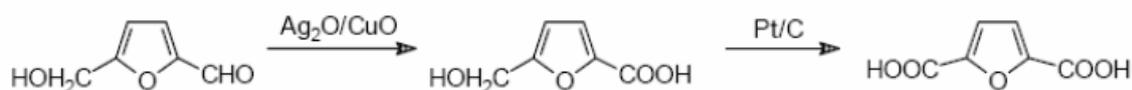


Fig. 1.3.1(c): Schema di ossidazione catalitica di HMF in FDCA proposta da Lew [27]

In conclusione, la sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico è molto più semplice della sintesi di HMF. Sono state trovate diverse reazioni, comunque, da essere abbastanza economiche ed efficienti per poter essere utilizzate su una scala industriale.

Con l'impianto pilota della Avantium l'ossidazione catalitica di RMF (derivato del 5 – HMF) produce l'acido 2,5-furan-dicarbossilico (FDCA). L'FDCA e i suoi derivati possono essere utilizzati come monomeri per la produzione di polimeri o come mattoni per rivestimenti e plastificanti. La polimerizzazione dell'FDCA mediante policondensazione e

transesterificazione con componenti dioli produce poliesteri. Inoltre, l'RMF può essere idrogenato o convertito in eteri furanici mediante eterificazione. Gli eteri possono essere miscelati con benzina, diesel o cherosene.

Il processo catalitico di Avantium presenta numerosi vantaggi come efficienza in termini di costi, tempi di lavorazione e produzione rispettosa dell'ambiente rispetto alla produzione biologica. La tecnologia può anche essere equipaggiata in raffinerie e impianti chimici esistenti e infatti la società prevede di autorizzare la tecnologia per la commercializzazione su scala industriale.

Nel giugno 2011, Solvay e Avantium hanno stretto una partnership per sviluppare e commercializzare poliammidi verdi ad alte prestazioni basate sui mattoni YXY mentre nel 2016 Avantium ha costituito una joint venture con BASF per costruire un impianto di riferimento in grado di produrre 50.000 tonnellate di FDCA all'anno.

AVA Biochem ha sviluppato un progetto chiamato PAIRELOX per la costruzione di un impianto pilota continuo integrato per l'ossidazione dell'HMF in acqua con ossidazione elettrochimica accoppiata per ottenere FDCA e la sua successiva purificazione. Questo progetto ha ricevuto finanziamenti dal programma di ricerca e innovazione European Union's Horizon 2020. Questa tecnologia ha dei vantaggi poiché l'ossidante è sostituito dagli elettroni e l'ossidazione avviene sia nell'anodo che nel catodo quindi, i rifiuti e l'energia prodotti sono ridotti al minimo. dell'Unione europea. Oltre alla produzione di FDCA questa azienda riesce a produrre anche il metil estere furandicarbossilico (FDME), estere dimetilico dell'FDCA. Esso svolge un ruolo importante come monomero per vari poliesteri organici ad alte prestazioni, poliammidi e poliuretani.

1.3.2 Riduzione dell'HMF

La riduzione selettiva del gruppo formile dell'HMF porta alla formazione in particolare del diolo 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF) che è un'importante molecola base per la produzione di polimeri e schiume poliuretatiche. Questo argomento verrà di seguito approfondito in un paragrafo dedicato alla sintesi del BHMF.

L'idrogenazione dell'HMF è stata testata da molti gruppi di ricerca utilizzando catalizzatori convenzionali come Nichel-Raney, cromato di rame e metalli nobili supportati su carbone (tipicamente Pd) [28]. La riduzione dell'HMF con idrogeno molecolare su catalizzatori eterogenei è il metodo più semplice per convertire composti ricchi in ossigeno. Tale processo

può coinvolgere molti tipi di reazioni come l'idrogenazione del legame C=O, l'idrogenazione dell'anello furanico, l'idrogenolisi del legame C-O, reazioni di riarrangiamento, dissociazioni del legame C-C e polimerizzazioni. L'HMF possiede i legami C=C e C=O sullo stesso piano, e, dal punto di vista termodinamico, l'energia del legame C=O e del legame C=C sono rispettivamente 715 kJ/mol e 615 kJ/mol. Questo implica che l'idrogenazione del doppio legame C=C è più facile di quella del doppio legame C=O. La presenza però della coniugazione dei doppi legami presente nell'anello furanico rende l'idrogenazione del legame C=O relativamente più semplice di quella del legame C=C favorendo quindi la produzione dei prodotti contenenti l'anello furanico [28]. Le molecole ottenute dipendono in ogni caso dal tipo di catalizzatore e dalle condizioni di reazione e tipicamente sono il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF), il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (BHMTF), il 2,5-dimetilfurano (DMF), il 2,5-dimetiltetraidrofurano (DMTHF) e prodotti di apertura dell'anello (Fig. 1.3.2 (a)).

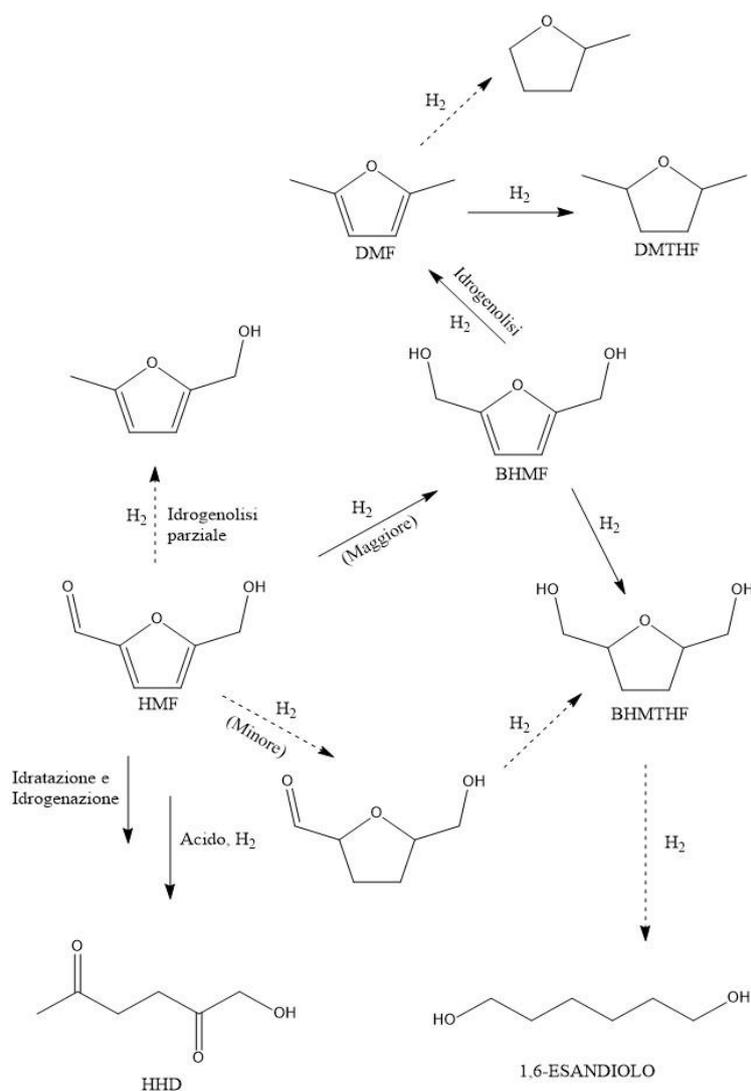


Fig. 1.3.2(a): Principali prodotti di idrogenazione dell'HMF

Produzione di 2,5-dimetilfurano (DMF)

É possibile ottenere la riduzione sia del gruppo aldeidico che del gruppo alcolico, attraverso una via di sintesi a singolo stadio ottenendo il 2,5-dimetilfurano (DMF), molecola di interesse particolare per il suo alto contenuto energetico ed il suo potenziale utilizzo come biocarburante (Fig. 1.3.2 (b)).

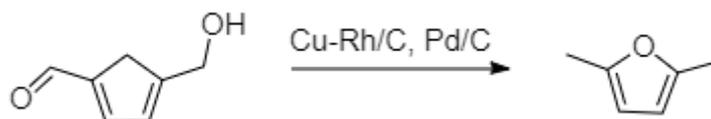


Fig. 1.3.2 (b): Schema di sintesi del DMF partendo dall'HMF

Roman Leshkov et al. hanno riportato un processo per la produzione del DMF: l'HMF (ottenuto dal D-fruttosio in reattore bifasico) sotto atmosfera di H₂ trattato con un catalizzatore di rame e rutenio supportato su carbonio (CuRu/C) porta a rese molto buone (76-79%) in DMF [29].

Il processo di sintesi chimica denominato Eco-Reforming consente la conversione di un'ampia varietà di biomasse di scarto, ricche di cellulosa ed altri polisaccaridi, in carburanti e prodotti chimici attualmente ottenuti da combustibili fossili, come per esempio il dimetilfurano (DMF), prodotto dallo zucchero fruttosio, compatibile con gli attuali motori e con la rete di distribuzione di carburante esistente, con il pregio di una maggiore resa energetica rispetto all'etanolo. Le biobenzine ottenute in questo modo permetterebbero di ridurre da un 20% al 30% i costi rispetto all'etanolo [30], con una produzione annua stimabile in 4 m³ di biocarburanti per ettaro di terreno.

In questi ultimi anni è stata proposta la sintesi per l'idrodeossigenazione dell'idrossimetilfurfurale (HMF) verso il dimetilfurano (DMF) utilizzando dei catalizzatori CuZnO [31]. In questo lavoro, si è dimostrato che il robusto CuZnO può essere un catalizzatore efficiente e auto-sintonizzato per la sintesi del DMF (additivo per biocarburanti). Questi catalizzatori CuZnO possono essere ulteriormente attivati nell'ambiente di reazione e questo processo dipende fortemente dalle proprietà iniziali del catalizzatore e quindi dal metodo di preparazione del catalizzatore. Le particelle di rame più piccole sono più attive ma più inclini alla formazione di depositi di carbonio. Sulla base dei test di attività e ampia caratterizzazione fatti, si è concluso che sia i siti Cu (n+) che Cu (0) sono necessari per un'alta conversione di HMF. Mentre questi due siti favoriscono l'elevata conversione e l'elevata resa del 2,5-

bishydroxymethylfuran (BHMF), è stata proposta che la formazione *in situ* dei siti di acido di Lewis sia necessaria per ottenere un alto rendimento di DMF.

In Fig. 1.3.2(c) viene riportata l'idrogenazione di HMF su un catalizzatore Cu/Ru che fornisce DMF in alto rendimento [32]. DMF è considerato un biocarburante di seconda generazione in quanto presenta vantaggi vitali rispetto all'etanolo, come il pieno utilizzo dei sei carboni dei precursori dello zucchero; inoltre, il suo contenuto energetico è simile a quello della benzina, ha un punto di ebollizione più alto (di 16 °C) ed è immiscibile con acqua.

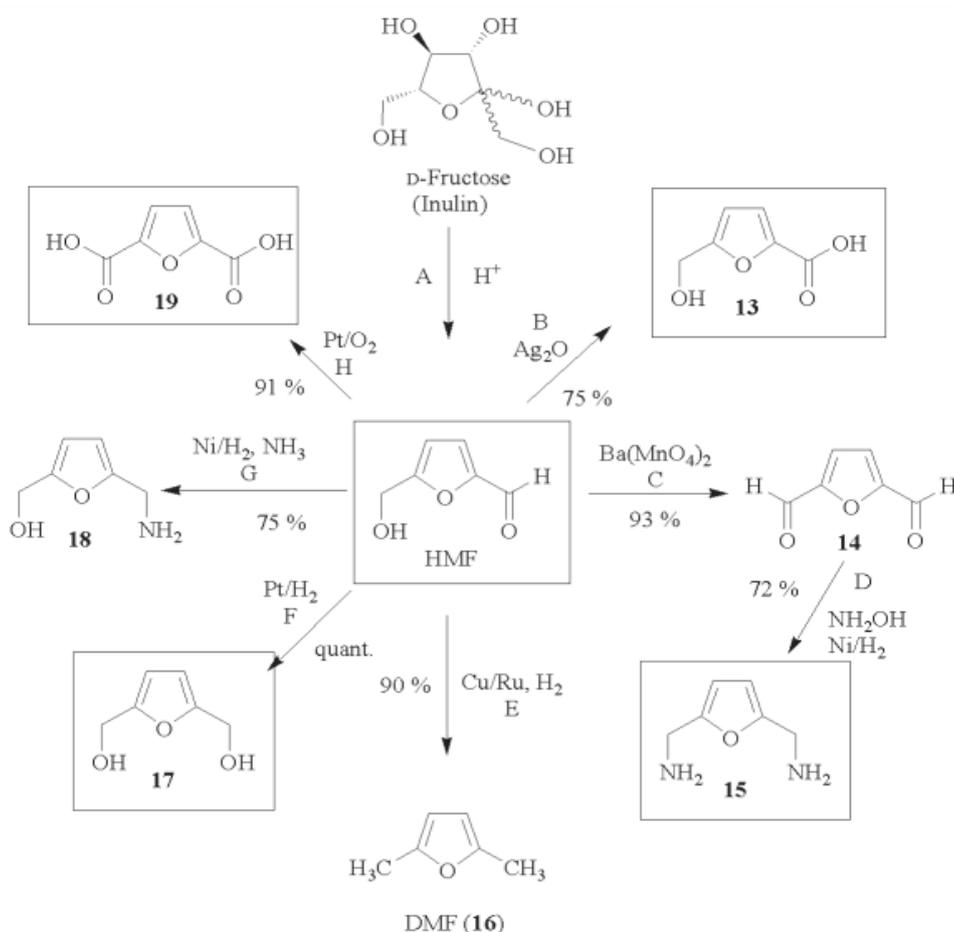


Fig. 1.3.2(c): Idrogenazione di HMF a DMF su un catalizzatore Cu/Ru

Per diventare un prodotto industriale su larga scala, tuttavia, la base delle materie prime per la sua generazione deve cambiare dal D-fruttosio (Fig. 1.3.2(c)) o D-glucosio (riarrangiamento di base a D-fruttosio) a materie prime non alimentari, vale a dire biomassa cellulosa proveniente dall'agricoltura e rifiuti forestali. In effetti, ci sono alcuni sviluppi promettenti in questa direzione. Un esempio può essere un'esposizione della cellulosa al trattamento con dimetilacetamide contenente cloruro di litio in presenza di $CrCl_2$ a 140 °C che offrirebbe HMF con una resa del 54% [33], mentre la biomassa lignocellulosa non trattata come materia prima,

sottoposta a queste condizioni ad eccezione dell'utilizzo di CrCl_3 come promotore, offrirebbe HMF con una resa del 48% [33]. Questi risultati promettenti, dopo un ulteriore sviluppo lungo questo percorso, probabilmente finiranno per trasformare l'HMF e i relativi prodotti in prodotti chiave derivati dalla biomassa; in particolare DMF come biocarburante.

Produzione di 2,5-bisidrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF)

Un altro prodotto di idrogenazione è il 2,5-bisidrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF) che viene successivamente convertito in polioli lineari [34]. Inoltre, questo composto può essere utilizzato come reagente di partenza per la sintesi dell'1,6-esandiolo, monomero per la produzione di polimeri. Il BHMTHF viene ottenuto, con rese superiori al 95%, utilizzando catalizzatori a base di Ni, Pd come ad esempio Ni-Pd/SiO₂ lavorando a 40°C ed 80 bar per 2 ore o Ni-Raney in condizioni di 60°C e 4,8 bar di H₂ per 4 ore. Tuttavia, questi catalizzatori si sono mostrati meno selettivi alla riduzione del gruppo aldeidico, idrogenando anche l'anello furanico [35].

Al settimo Workshop Nazionale della Chimica Sostenibile [36] è stato presentato un lavoro riguardante lo sviluppo di un processo sostenibile per la sintesi dell'HMF a partire da soluzioni concentrate di mono e polisaccaridi, come fruttosio ed inulina, e la sua idrogenazione a due importanti monomeri quali il 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF) e il 2,5-bisidrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF). In accordo con i principi della Green Chemistry, la sintesi dell'HMF è stata condotta in acqua impiegando l'irraggiamento a microonde come metodo di riscaldamento. Per questa reazione sono stati impiegati catalizzatori sia eterogenei (NbPO, ZrPO, Amberlyst-70) sia omogenei (Cu(NO₃)₂). Per ciascun catalizzatore sono state ottimizzate le condizioni di reazione per massimizzare la resa in HMF raggiungendo valori fino a 54%. Dall'altro lato, l'idrogenazione dell'HMF a BHMF e BHMTHF è stata condotta sia in reattore batch sia in continuo e si sono raggiunte rese in ciascun prodotto superiori al 90%, modulando opportunamente le condizioni sperimentali. Inoltre, sono state effettuate prove di idrogenazione partendo da idrolizzati reali ottenuti dalla deidratazione del fruttosio che hanno dimostrato la fattibilità di un approccio in cascata permettendo di raggiungere rese in BHMF e BHMTHF pari a 73 e 81% nelle rispettive condizioni ottimizzate [37].

Un ulteriore studio portato avanti da Sara Fulignati e il suo team di ricerca consiste nell'idrogenazione dell'HMF puro in dioli furanici [38]. Hanno testato tre catalizzatori commerciali, Ru/C, Pd/C e Pt/C nell'idrogenazione di soluzioni acquose di HMF (2-3% in peso) usando un carico di metallo dell'1% in peso rispetto al contenuto di HMF. Mediante un'adeguata sintonizzazione delle condizioni di processo, BHMF o BHMTHF sono stati ottenuti in buone

rese e Ru/C è risultato il miglior catalizzatore per questo scopo, permettendo di ottenere rese BHMF o BHMTHF fino al 93,0 e 95,3%, rispettivamente. Inoltre, le analisi ICP-OES e TEM hanno mostrato che il catalizzatore non era soggetto a importanti fenomeni di lisciviazione e sinterizzazione, come ulteriormente confermato dallo studio sul riciclaggio del catalizzatore.

1.3.3 Sintesi del diidrossimetilfurano (BHMF)

Utne descrisse l'idrogenazione dell'HMF con H₂ a una pressione di 350 bar e 150 °C a 2,5-diidrossimetilfurano (molecola n°5 in Fig. 1.3.3(a)) usando cromite di rame (CuCrO₂) come catalizzatore e ottenendo il prodotto con una resa del 100% [39]. Si è visto inoltre che, aumentando la pressione e la temperatura, si otterrebbe una miscela di prodotti contenente 2,5-diidrossimetiltetraidrofurano (molecola n°50 in Fig. 1.3.3(a)), 1,2,6-esantriolo (molecola n°51 in Fig. 1.3.3(a)), 1,2-esandiolo (molecola n°52 in Fig. 1.3.3(a)) e 1,6-esandiolo (molecola n°10 in Fig. 1.3.3(a)). Le quantità relative di questi potrebbero essere variate da sottili cambiamenti di solvente e temperatura.

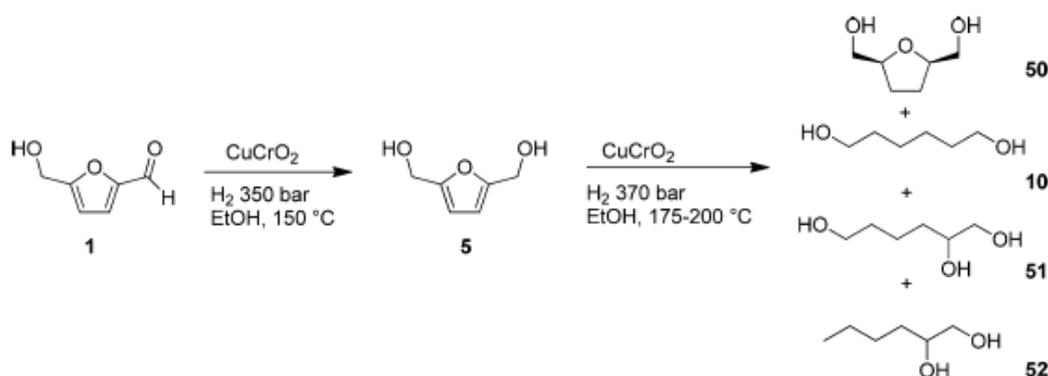


Fig. 1.3.3(a): Riduzione a BHMF elaborata da Utne [39]

Per scopi sintetici il BHMF viene ottenuto attraverso un'idrogenazione con NaBH₄, segnalata da Cram e dei suoi collaboratori, con una resa del 92% [40]. Ulteriori diversi studi con l'uso di diversi catalizzatori hanno portato ad una buona conversione di HMF in BHMF e una selettività quasi del 100% utilizzando: 10% mol di 2CuO · Cr₂O₃ a 60 °C, 1% mol di Pt/C a 30 °C o 1% mol di PtO₂ a 60 °C [34]. Questa strategia presenta però alcuni problemi, come il trattamento dell'agente riducente e la produzione di sali. Per ovviare a questi svantaggi, sono state effettuate diverse ricerche per trovare sistemi catalitici appropriati in grado di idrogenare l'HMF a BHMF selettivamente e con buone rese. Un esempio può essere l'idrogenazione selettiva dell'HMF a BHMF in acqua. Essa è stata studiata sia da J. Ohyama et al. [41] che da M. Chatterjee et al. [42]. Ohyama utilizzava catalizzatori preparati con la tecnica della deposizione per impregnazione ed erano costituiti dall'1 wt% di Au supportato su ossidi metallici. Durante la

reazione questi si sono mostrati molto attivi in particolare il più attivo e selettivo è risultato essere l'Au supportato su Al_2O_3 che grazie all'acidità di questo supporto vado a migliorare la selettività. La reazione veniva condotta a 120°C , con una pressione di H_2 pari a 65 bar fino ad ottenere una conversione di HMF pari al 96%. Chatterjee invece utilizzava un catalizzatore a base di Pt (1% wt) supportato su zeolite MCM-41. La reazione veniva condotta a 35°C e a una pressione di H_2 di 8 bar ottenendo così una selettività di BHMF del 99% per una conversione totale di HMF. Anche in questo caso l'acqua gioca un ruolo fondamentale nella conversione e nella selettività della reazione.

Di recente è stata proposta una sintesi di idrogenazione selettiva del doppio legame aldeidico della 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase omogenea [43]. Sono state inoltre studiate l'attività e la selettività del catalizzatore di idrogenazione di Shvo 1, un complesso a base di rutenio stabilizzato in un basso stato di ossidazione grazie al legante ciclopentadienone che è coinvolto come parte attiva nella formazione del complesso. Nel corso di questo lavoro di tesi è stato sintetizzato e caratterizzato il catalizzatore di Shvo 1 secondo una nuova metodologia sperimentale che prevedeva l'utilizzo delle microonde e che consentiva di ridurre notevolmente i tempi di reazione (50 min; 110°C) ottenendo rese paragonabili a quelle riportate per le condizioni classiche (40 ore a riflusso). Una volta ottenuto, il catalizzatore 1 è stato impiegato per l'idrogenazione selettiva dell'HMF a BHMF in fase omogenea (utilizzando toluene come solvente) ed in miscela bifasica (toluene + H_2O). Il catalizzatore è risultato essere attivo e totalmente selettivo verso la formazione del BHMF ed inoltre, per valutare il comportamento del catalizzatore si è studiato l'andamento della resa in BHMF in funzione di diversi parametri di reazione, quali solvente, rapporto molare HMF/catalizzatore 1, temperatura, pressione di idrogeno, tempo di reazione, [HMF], riciclo del catalizzatore. Sulla base dei risultati ottenuti sono state individuate le condizioni operative ottimali per lo studio del comportamento del catalizzatore: $T=90^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$, $t=1\text{h}$, rapporto molare HMF/cat= 1000, $V_{\text{toluene}}=30\text{mL}$ e $[\text{HMF}]=0,050\text{M}$.

Wenfeng Zhao et al. propone una sintesi quantitativa di 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF) da 5-idrossimetilfurfurale (HMF) derivati da biomassa e zuccheri su catalizzatori solidi riutilizzabili a basse temperature [44]. La produzione quantitativa di 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF) è stata ottenuta a temperatura ambiente (25°C) mediante idrogenazione altamente selettiva di HMF derivato da biomassa impiegando come catalizzatore il sale alcalino KF e polimetilidrossano (PMHS) come fonte di idrogeno. Lo schema di reazione viene mostrato in Fig. 1.3.3(b).

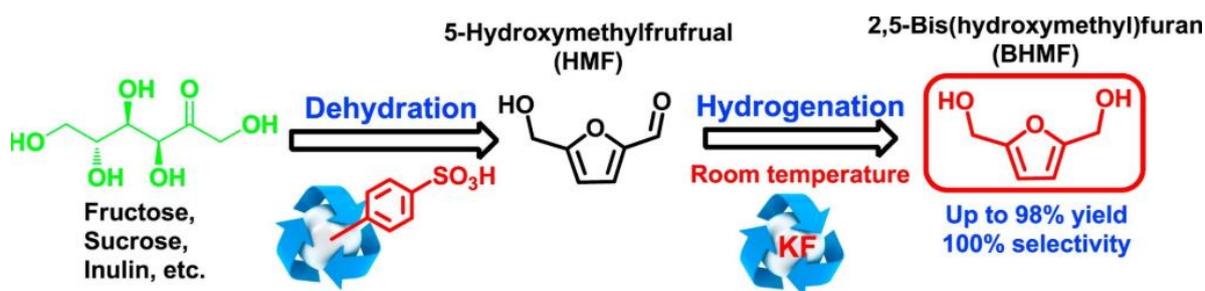


Fig. 1.3.3(b): Sintesi quantitativa di BHMf da HMF derivati da biomassa e zuccheri

Questo sistema catalitico offre un alto rendimento BHMf e selettività fino al 98% e >99% rispettivamente da HMF [44]. Inoltre, le prestazioni catalitiche di KF potrebbero rimanere per almeno cinque cicli consecutivi nella conversione di HMF in BHMf per cui KF può catalizzare quantitativamente l'idrogenazione selettiva di HMF e bio-zuccheri.

Al XX Congresso Nazionale di Catalisi (2018) S. Fulignatia et al. [45] hanno presentato un lavoro sull'idrogenazione selettiva di HMF a due dioli, 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMf) e 2,5-idrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF), entrambi promettenti monomeri per la sintesi di polimeri rinnovabili (Fig. 1.3.3(c)). In questo lavoro è stata studiata e ottimizzata la reazione sia in reattori batch che in quelli a flusso.

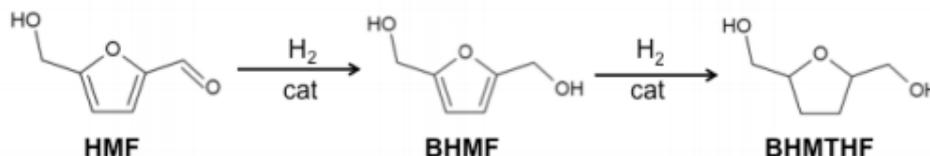


Fig. 1.3.3(c): Idrogenazione selettiva di HMF in BHMf e BHMTHF

Nel reattore discontinuo l'idrogenazione è stata effettuata a partire dalla soluzione acquosa di HMF e sono stati testati numerosi catalizzatori metallici supportati. Ru/C è risultato essere il più promettente permettendo di ottenere una resa in BHMf del 93% in moli e una resa in BHMTHF del 95% in moli rispettivamente sotto condizioni di reazione ottimizzate. Il catalizzatore esaurito è stato recuperato al termine della reazione e la sua stabilità è stata valutata attraverso le tecniche BET, TGA, ICP e TEM che hanno mostrato la presenza di lisciviazione trascurabile del rutenio e leggera sinterizzazione del catalizzatore. Dall'altra parte, nel reattore di flusso, l'idrogenazione di HMF è stata effettuata adottando lo stesso metodo nelle stesse condizioni. In questo caso, Ru/C era stabile solo fino a 14 ore di tempo in streaming. Tuttavia, ci ha permesso di ottenere BHMf e BHMTHF con rese rispettivamente dell'88% e del 93%, lavorando nelle stesse condizioni di reazione (100°C e 50bar) e modificando facilmente il tempo di permanenza.

Capitolo 2: CATALIZZATORI A BASE DI Pt

I metalli del gruppo del platino, ovvero rutenio, rodio, palladio, osmio, iridio e platino, vengono tutti utilizzati per catalizzare idrogenazioni e tra questi, il platino ed il palladio sono stati fino ad ora i metalli più utilizzati fin dagli stadi iniziali della storia dell'idrogenazione catalitica. Una caratteristica di questi metalli è che sono attivi in condizioni molto blande in confronto ad altri metalli e sono stati utilizzati efficientemente nella conduzione di idrogenazioni in fase liquida a temperatura ambiente e a pressione atmosferica o leggermente maggiore di idrogeno. I catalizzatori a base dei metalli del gruppo del platino sono stati utilizzati sia nella forma di particelle metalliche fini oppure nello stato supportato su materiali inerti porosi o non porosi come carbone attivo, zeolite, allumina e titania [46].

2.1 CATALIZZATORI ETEROGENEI SUPPORTATI

L'industria della catalisi è un'industria da miliardi di dollari che rappresenta la produzione del 60% di tutte le sostanze chimiche utilizzate per la maggior parte dei processi chimici. Alcuni dei prodotti derivati dai processi catalitici includono polimeri, materie plastiche, prodotti farmaceutici e detersivi. Dopo decenni di ricerca, sono state stabilite e accumulate informazioni sistematiche sulle proprietà catalitiche di molti catalizzatori. I catalizzatori eterogenei sono diventati una parte cruciale di molte attività industriali, come la sintesi organica, la raffinazione del petrolio e il controllo dell'inquinamento. Attualmente, i catalizzatori eterogenei sono ottimizzati per la massima velocità di reazione, che a sua volta si traduce in una selettività ottimale. È possibile migliorare l'attività del catalizzatore eterogeneo modificando il supporto con approcci come la nanotecnologia e la nanoscienza o controllando la struttura dei pori. Per una catalisi eterogenea, il problema della separazione e del recupero del catalizzatore dalla matrice di reazione viene affrontato utilizzando vari supporti di catalizzatore per immobilizzare la particella. Questo a sua volta fornisce una superficie sufficientemente ampia per il catalizzatore eterogeneo da non dissolversi nella matrice della soluzione. Pertanto, il catalizzatore eterogeneo con ampi supporti come Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO e altri viene applicato in base alla sua ampia disponibilità e alle modalità di sintesi economicamente vantaggiose.

Recentemente, l'importanza di un materiale di supporto di un catalizzatore appropriato è stata di grande interesse. L'idea è che il catalizzatore principale dovrebbe essere disperso su un supporto adeguato a rendere stabili le nanoparticelle catalitiche, ottenere prestazioni ottimali e ridurre la quantità di metallo costoso utilizzato, che di conseguenza diminuisce le spese totali del catalizzatore. Inoltre, con caratteristiche porose i materiali di supporto offrono un'alta dispersione del catalizzatore di nanoparticelle e semplificano il trasferimento di elettroni, che contribuiscono entrambi a migliorare le attività catalitiche. La selezione sul catalizzatore eterogeneo di supporto deve conservare le sue proprietà specifiche, quali porosità, area superficiale, dispersione, selettività e attività. La morfologia e la dimensione dei pori dei materiali di supporto selezionati svolgono un ruolo importante nel migliorare la stabilità e le prestazioni del catalizzatore eterogeneo.

Secondo la letteratura, il supporto del catalizzatore eterogeneo può essere allumina, zeoliti, nanofibre di carbonio, carbone attivo e ossidi di metallo, come TiO_2 , CeO_2 , MnO_2 e ZrO_2 . TiO_2 è un catalizzatore eterogeneo utilizzato come supporto, per esempio, nella lavorazione del carburante grazie alla sua superficie e distribuzione porosa sintonizzabile, elevata stabilità termica e resistenza meccanica. L'utilizzo, in questo modo contribuisce all'abilità di TiO_2 per sviluppare l'acidità di Lewis e le proprietà redox.

2.1.1 TiO_2

TiO_2 esiste in tre forme cristalline: anatase e rutilo sono i tipi più comuni e la dimensione cristallina del rutilo è sempre maggiore della fase di anatase. Brookite è la terza forma strutturale, una struttura ortorombica, che viene raramente utilizzata, ed è priva di interesse per molte applicazioni. La fase rutilo è termicamente la più stabile tra le tre fasi. La fase anatase contiene catene a zig-zag di molecole ottaedriche collegate tra loro, mentre il rutilo è costituito da catene lineari di struttura ottaedrica contrapposte ai bordi.

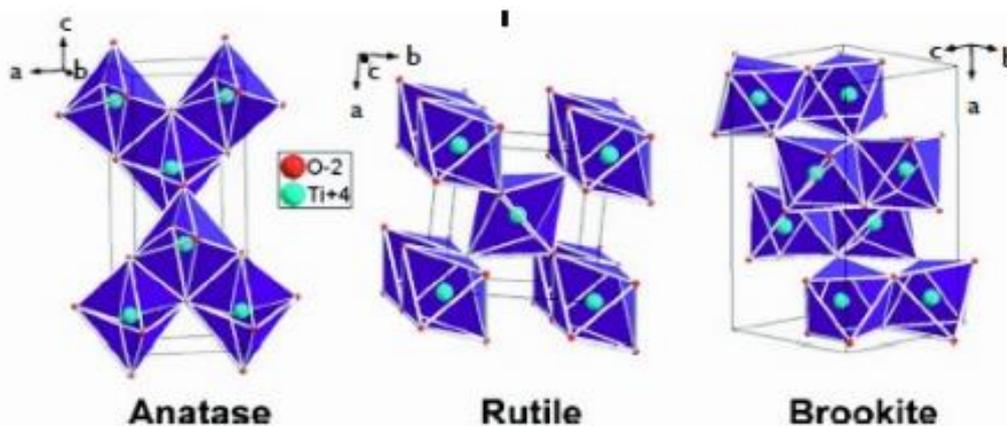


Fig. 2.1.1: Strutture cristalline delle tre principali fasi della titania

TiO₂ a causa della sua non tossicità, stabilità fotografica a lungo termine e alta efficacia, è stato ampiamente utilizzato nella mineralizzazione di contaminanti ambientali tossici e non biodegradabili. Possiede inoltre una buona resistenza meccanica e stabilità in ambienti acidi e ossidativi. Queste proprietà rendono TiO₂ un candidato ideale per il supporto di catalizzatori eterogenei. Ci sono anche alcuni inconvenienti nell'uso di TiO₂ in catalisi eterogenea ovvero le piccole aree di superficie specifiche, bassa efficienza quantistica e basse capacità di adsorbimento. Inoltre, sia i costi che le difficoltà nella separazione del catalizzatore dai mezzi di reazione e l'inadeguatezza per l'elaborazione continua hanno limitato le applicazioni di TiO₂ come catalizzatore eterogeneo nelle industrie su larga scala. Nonostante questi inconvenienti, numerosi studi si sono concentrati sulla reazione catalitica con TiO₂ come materiale di supporto.

2.1.2 Catalizzatore eterogeneo Pt/TiO₂

La dispersione e il caricamento di nanoparticelle di platino (Pt) sul supporto TiO₂ è controllato dalla struttura e dalla porosità di TiO₂. Di conseguenza, un'adeguata combinazione di conducibilità elettronica passabile e morfologia nanostrutturata con porosità controllata potrebbe realizzare catalizzatori eterogenei Pt/TiO₂ molto promettenti [47]. Ad esempio, un nuovo elettro-catalizzatore basato su nanoparticelle Pt mesoporose supportate da TiO₂ indica un'elevata stabilità e attività ai test di stress accelerato rispetto a un catalizzatore commerciale supportato da Pt. Alcuni studi hanno studiato l'influenza del trattamento riduttivo sulle proprietà strutturali di Pt/TiO₂, con la loro attività catalitica per l'ossidazione della formaldeide [48]. Si afferma che la prestazione catalitica si riflette sulla dispersione uniforme di nanoparticelle di Pt e nell'interazione tra Pt e TiO₂. Pertanto, l'applicazione di Pt come catalizzatore eterogeneo diventa più incoraggiante.

Diversi metodi sono stati applicati nella preparazione di nanoparticelle di Pt depositate su substrati di TiO_2 , tra cui deposizione potenziale inferiore, trattamento idrotermico, riduzione fotoassistita e deposizione sottovuoto. L'elettrodeposizione è l'approccio più semplice per la sintesi di TiO_2 supportato da Pt, ed è altamente richiesto per la produzione di architetture complesse di elettrodi nelle celle a combustibile [47]. Ciò a sua volta ha determinato un tasso di evoluzione di H_2 del 3% in peso di Pt/ TiO_2 , che era relativamente maggiore di quello del 3% in peso di Pt/ Al_2O_3 . Altri studi hanno scoperto che TiO_2 , come materiale di supporto, migliora l'attività di riduzione di PtO_2 aiutando meccanismi come la diffusione della superficie dei reagenti e lo spillover di O_2 .

2.1.3 Applicazioni sintetiche del catalizzatore Pt/ TiO_2

Molto recentemente Su Yuan et al. [49] hanno investigato sull'ossidazione catalitica di formaldeide a bassa concentrazione utilizzando come catalizzatore Pt/ TiO_2 : questa reazione è un modo efficace per eliminare l'inquinamento indoor. In questo studio, vengono preparati una serie di catalizzatori Pt/ TiO_2 per impregnazione e vengono studiati gli effetti della quantità di carico di Pt e il tipo di cristallo di TiO_2 sulle proprietà fisiche e chimiche oltre alle prestazioni catalitiche nella reazione di ossidazione della formaldeide (HCHO). I risultati mostrano che la quantità di sito attivo e la mancanza di ossigeno dei catalizzatori aumentano con l'aumentare del contenuto di Pt, il che risulta essere vantaggioso per promuovere ulteriormente le prestazioni dei catalizzatori. Rispetto al supporto del catalizzatore Pt/ TiO_2 sul rutilo, il supporto del catalizzatore Pt/ TiO_2 sull'anatase ha un'area superficiale specifica più ampia e il catalizzatore con contenuto di Pt dello 0,1% in peso e supportato dall'anatase TiO_2 ha mostrato le migliori prestazioni catalitiche. L'efficienza di conversione di HCHO raggiunge il 98% a 50°C , il 100% a 100°C mentre il tempo di stabilizzazione è superiore a 140h.

Un altro studio è stato presentato alla conferenza Thermal e Catalytic Sciences Symposium sul potenziamento catalitico dei vapori di pirolisi ottenuti da biomassa utilizzando Pt/ TiO_2 come catalizzatore [50]. Il potenziamento della fase vapore può produrre un liquido con un valore di ossigeno più basso e una densità di energia più elevata di quanto possa fare la sola pirolisi. Pertanto, si prevede che la pirolisi catalitica, seguita da un singolo stadio di idrotrattamento, costituirà una via più economica per i carburanti idrocarburici rispetto alla pirolisi rapida con idrotrattamento a più stadi. È stato utilizzato un pirolizzatore a letto fluido gorgogliante con una velocità di alimentazione di 150 g/h di farina di pino e un catalizzatore allo 0,5% di Pt/ TiO_2 che ha prodotto un liquido con ossigeno inferiore al 40% di efficienza del carbonio a 400°C e un rapporto biomassa-catalizzatore pari a 3 per numerosi cicli. Il

catalizzatore è stato rigenerato e riutilizzato per l'ossidazione con aria e la riduzione con idrogeno. I tempi di ossidazione e riduzione sono stati ridotti rispettivamente a 2 ore e 1 ora senza compromettere le prestazioni o il controllo della temperatura del catalizzatore. Le prestazioni sono risultate essere generalmente simili al 2wt% Pt/TiO₂ ma con costi di catalizzatore molto ridotti. Sulla base dei risultati ottenuti dovranno essere discusse le modifiche ad altri parametri e le prospettive di ulteriori miglioramenti.

Oleg S. Alexeev et al. hanno studiato gli effetti della temperatura di riduzione e l'interazione metallo-supporto sull'attività catalitica di Pt/ γ -Al₂O₃ e Pt/TiO₂ per l'ossidazione di CO in presenza e assenza di H₂ [51]. Usando come supporto γ -Al₂O₃, le proprietà catalitiche, elettroniche e strutturali delle particelle di Pt formate non sono state influenzate sostanzialmente dalle condizioni di pretrattamento. Al contrario, le proprietà superficiali e l'attività catalitica di Pt/TiO₂ sono state fortemente influenzate dalle condizioni di pretrattamento. In questo caso, un aumento della temperatura di riduzione ha portato a una maggiore densità di elettroni su Pt, alterando le sue proprietà chimico-assorbenti, indebolendo i legami Pt-CO e aumentando la sua attività per l'ossidazione di CO. L'elevata attività di Pt/TiO₂ per l'ossidazione di CO può anche essere attribuita alla capacità di TiO₂ di fornire o stabilizzare specie di ossigeno altamente reattive all'interfaccia di supporto del metallo. Tuttavia, tali specie sembrano essere più reattive nei confronti di H₂ rispetto a CO e di conseguenza, Pt/TiO₂ mostra una selettività sostanzialmente inferiore verso l'ossidazione di CO rispetto a Pt/ γ -Al₂O₃.

2.1.4 Idrogenazione selettiva

L'idrogenazione è una reazione chimica dove viene addizionato idrogeno ad un substrato, che può essere un elemento o un composto chimico, in presenza di un catalizzatore. La riduzione catalitica che utilizza H₂ molecolare è altamente desiderabile a causa della sua economicità e disponibilità, infatti, è facilmente disponibile rispetto ad altri donatori di idrogeno ed è anche ecologico avendo come unico sottoprodotto l'acqua. A seconda della specie reagente si possono verificare la rottura di doppi e tripli legami presenti rispettivamente negli alcheni e alchini o una reazione di riduzione come nel caso di aldeidi e chetoni in alcol. L'idrogenazione costituisce una reazione fondamentale nell'ambito dell'industria petrolchimica in quanto nel petrolio greggio sono presenti molti composti insaturi di scarso utilizzo. Nel campo dell'industria alimentare, invece, l'idrogenazione viene usata per convertire i grassi polinsaturi per saturare parzialmente i doppi legami convertendo gli oli vegetali in grassi solidi come quelli che sono presenti nella margarina.

Le reazioni di idrogenazione catalitica vengono realizzate generalmente in fase eterogenea. Vengono effettuate in presenza di catalizzatore in quanto pur essendo in genere favorite da un punto di vista termodinamico non lo sono da un punto di vista cinetico. Le caratteristiche che deve presentare un catalizzatore eterogeneo sono: elevata attività, alta selettività, possibilità di riciclo. L'attività e la selettività dipendono dalla scelta del metallo che influenza la forza di adsorbimento dei reagenti, la velocità di desorbimento dei prodotti di reazione e la velocità delle trasformazioni chimiche. I catalizzatori eterogenei possono essere supportati, cioè dispersi in forma di nanoparticelle su supporti porosi come carbone attivo, allumina, titania o silice-allumina.

I nanocatalizzatori di metallo supportati svolgono un ruolo cruciale nell'impegno a sviluppare nuove tecnologie per l'energia e l'ambiente, compresa la produzione di prodotti chimici fini e carburanti da materie prime rinnovabili e sostenibili allo stesso tempo, nel raggiungimento di obiettivi di emissione ridotti. Le reazioni di idrogenazione selettiva catalizzate dalle nanoparticelle di metallo supportate sono una tra le più studiate in ambito accademico e industriale. Le reazioni di idrogenazione catalitiche sono in genere processi a costi relativamente contenuti in quanto il catalizzatore metallico può essere spesso recuperato.

Nelle applicazioni industriali quando viene effettuata un'idrogenazione si presenta un problema di selettività: il prodotto di reazione che si vuole ottenere, infatti, è solo uno dei possibili prodotti che si possono ottenere a seguito della stessa. La velocità di formazione dei vari prodotti possibili dipende da diversi parametri quali la temperatura, la pressione, la concentrazione dei reagenti e la quantità di catalizzatore ed è quindi necessario ottimizzare tali parametri per ottenere un'alta resa di reazione.

I solventi sono una componente importante ma non indispensabile nell'idrogenazione catalitica eterogenea. Un substrato liquido può infatti essere idrogenato in assenza di solvente, anche se i solventi sono utili in quanto influenzano fortemente la velocità di reazione e la selettività e fungono da dissipatori di calore.

L'idrogenazione può essere effettuata in una varietà di solventi, da acqua a solventi organici non polari. Reazioni di idrogenazione catalizzate da metalli del gruppo del platino può essere effettuata in acqua, alcoli, tetraidrofurano (THF), acetato di etile o più raramente dimetilformammide (DMF), acetone, eteri o esano.

L'idrogenazione catalitica eterogenea è un processo che può essere pericoloso in quanto l'idrogeno, a contatto con l'aria può formare una miscela esplosiva ed inoltre il catalizzatore, specie quando è esaurito diventa piroforico. Occorre pertanto effettuare uno studio cinetico e termodinamico della reazione considerando anche le possibili reazioni collaterali, isolare possibili fonti che possano generare combustione, evitare l'accumulo di reagenti la cui alta concentrazione potrebbe causare reazioni incontrollate.

2.2 STRONG METAL-SUPPORT INTERACTION

L'interazione tra metalli e supporti ha una grande importanza in catalisi eterogenea e in elettrocatalisi. Il termine STRONG METAL-SUPPORT INTERACTION (SMSI) fu usato per la prima volta nel 1978 dove un gruppo di ricercatori scoprirono che il chemisorbimento di H₂ e CO di cluster metallici su un supporto di TiO₂ sarebbe diminuito significativamente se il materiale veniva ridotto ad alte temperature. Ora, il termine SMSI è generalmente usato per riassumere i cambiamenti nell'attività catalitica e nella selettività quando i metalli dell'ottavo gruppo supportati su ossidi riducibili sono trattati con un processo di riduzione ad alta temperatura [52]. I supporti su cui avviene la SMSI sono supporti riducibili come CeO₂, TiO₂, Nb₂O₅ e V₂O₃. Questo fenomeno veniva originariamente spiegato dal trasporto di elettroni tra supporto e metallo o tramite la formazione di una fase intermedia. Oggi bisogna considerare anche i fenomeni interfacciali e di trasporto, insieme a una redistribuzione della carica durante la formazione dell'interfaccia metallo-supporto (Fig. 2.2). L'SMSI dà origine a tre principali effetti considerati i fattori chiave per determinare le performance del catalizzatore in catalisi eterogenea e nei nanodispositivi:

1. Effetto elettronico: il cambiamento delle proprietà elettroniche del catalizzatore metallico è originato dalla forte interazione fra cluster e ossido (supporto).
2. Effetto geometrico: è originato dalla copertura fisica di uno strato sottile di una specie di ossido riducibile che blocca i siti catalitici attivi sulla superficie del metallo.
3. Effetto bifunzionale: fornisce doppi siti attivi sul perimetro tra metallo e supporto che migliorano significativamente l'attività catalitica e la selettività.

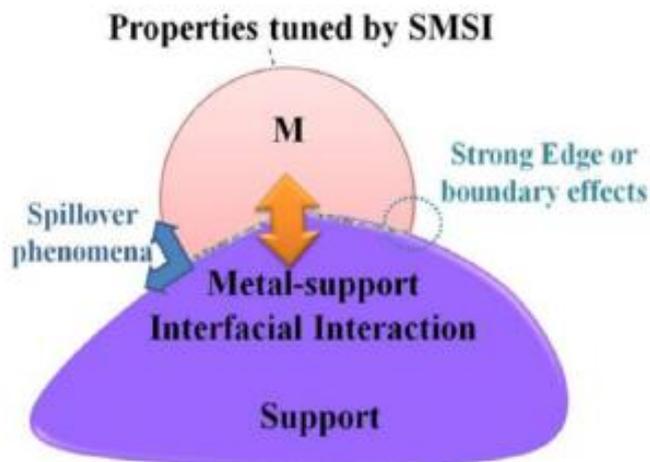


Fig 2.2: illustrazione degli effetti di interazione all'interfaccia metallo-supporto

Nella catalisi eterogenea la grandezza del materiale catalitico è nell'ordine dei nanometri per avere il maggior rapporto area/superficie sulla quale avviene la reazione. Sono stati fatti molti progressi nella comprensione dell'interazione metallo-supporto grazie alle moderne tecniche di scienza delle superfici e ai metodi avanzati di modelli computazionali.

2.2.1 Meccanismo della Strong Metal-Support Interaction

Effetto elettronico

Quando un metallo è in contatto con un supporto, a seconda del grado di interazione, possono verificarsi interazioni deboli o forti chiamate WMSI (Weak Metal-Support Interaction) o SMSI. Questi fenomeni sono spesso usati per spiegare gli effetti catalitici derivanti dal trasferimento di elettroni tra metalli e supporti.

I trasferimenti di elettroni avvengono sempre in corrispondenza di interfacce reattive, dove si rompono legami chimici già esistenti e si formano nuovi legami, con la conseguente formazione di nuove fasi con uno spessore di almeno un monostato. La redistribuzione della carica locale è un riarrangiamento elettronico che coinvolge alcuni strati atomici all'interfaccia. Le proprietà elettroniche possono essere regolate modificando la natura delle interazioni metallo-supporto come mostrato in Fig. 2.2.1 (a).

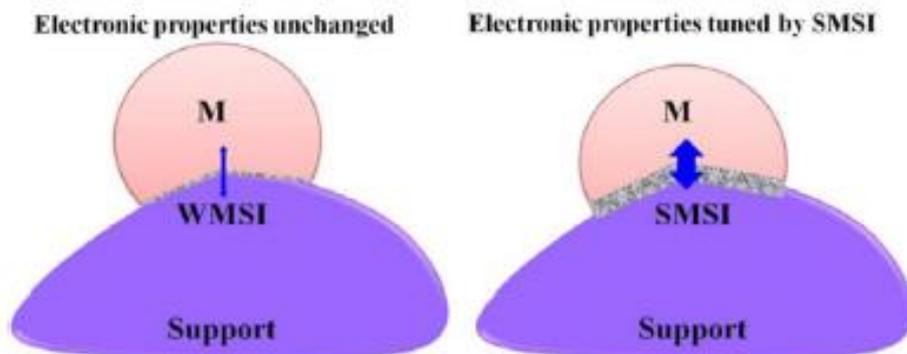


Fig. 2.2.1 (a): Effetto elettronico per interazioni metallo-supporto deboli (WMSI) e forti (SMSI)

La struttura elettronica del metallo è pressochè invariata nel caso di WMSI. Tuttavia, la forte interazione induce cambiamenti significativi nelle proprietà elettroniche. A seconda della natura dei sistemi metallo/ossido, le interazioni elettroniche possono essere dominate da meccanismi diversi.

Effetto geometrico

L'SMSI porta alla copertura parziale della superficie del metallo con cluster di metallo o all'incapsulamento che copre completamente la superficie del metallo, seguito da una parziale riduzione del supporto ossido ad alta temperatura come osservato nella Fig. 2.2.1 (b).

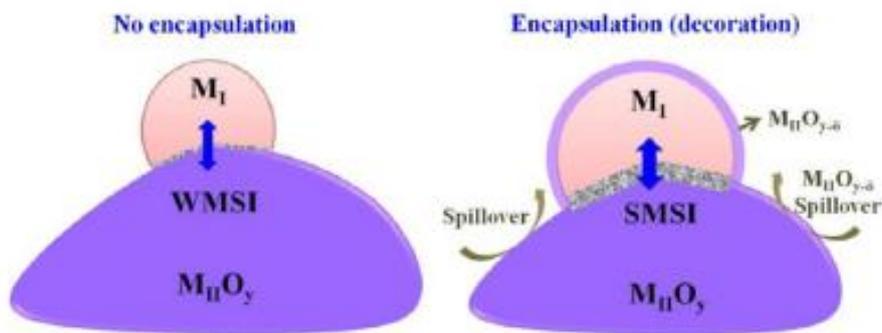


Fig. 2.2.1 (b): Effetto geometrico di incapsulazione o decorazione dovuta a SMSI

Sono stati proposti vari meccanismi per spiegare i fenomeni di incapsulamento. Per studiare questo meccanismo Fu et al. [53] proposero un procedimento in due fasi. Il processo prevedeva il trasporto di massa dei cationi interstiziali di Ti (Ti^{3+} , Ti^{4+}) vicino alla regione superficiale. Questo step era favorito dall'alta diffusività del Titanio nel supporto ad alte temperature. Successivamente vi era la reazione di incapsulazione: essa richiede che l'energia superficiale del metallo sia maggiore di quella del supporto. Il trasferimento di massa di TiO_x , i metalli ad alta energia superficiale e gli ossidi a bassa energia superficiale portano all'incapsulamento con

il fine di minimizzare l'energia totale. Questi autori hanno inoltre sottolineato che supporti come TiO_2 e V_2O_5 , con basse energie superficiali, contribuiscono più facilmente all'SMSI rispetto ad ossidi come SiO_2 o Al_2O_3 , ad alte energie superficiali. Di conseguenza, metalli con alta energia superficiale come Pt, Rh e Pd favoriscono l'incapsulamento.

Le particelle metalliche possono essere appiattite e stabilizzate sulla superficie dell'ossido parzialmente ridotto. La Fig. 2.2.1 (c) mostra come SMSI può influenzare la morfologia dei cluster metallici grandi e piccoli.



Fig. 2.2.1 (c): Effetto geometrico sulla morfologia del metallo derivante da SMSI

L'interazione di piccoli cluster di metallo cataliticamente attivi con i supporti porta spesso a un cambiamento nelle proprietà elettroniche degli atomi vicino alle interfacce di supporto del cluster. Per i grandi cluster di metallo, la maggior parte della superficie attiva è più lontana dall'interfaccia del supporto, causando solo effetti minori sul comportamento del catalizzatore. Quindi con la riduzione della dimensione dei cluster di metallo, l'SMSI diventa più evidente.

Effetto bifunzionale

Con il termine "meccanismo bifunzionale" si indica che il metallo e il supporto forniscono siti di reazione separati, ma sinergici, per migliorare le prestazioni catalitiche (in termini di selettività ed attività). Questo effetto include fenomeni di spillover in cui le specie reattive migrano dal metallo o dal supporto e reagiscono sul perimetro in cui il supporto ossido fornisce il secondo sito di reazione. Nella fig. 2.2.1 (d) si illustrano i fenomeni di spillover in cui la molecola "A" viene assorbita sulla superficie del supporto e la molecola "B" sulla superficie del metallo.



Fig. 2.2.1 (d): Effetto bifunzionale risultante dalla SMSI

La reazione tra “A” e “B” può avvenire per generare prodotti sul perimetro. Lo spillover di “A” sul supporto e “B” dal metallo è essenziale per il potenziamento dell’attività catalitica.

2.3 IDROGENAZIONE CATALITICA CON STRONG METAL-SUPPORT INTERACTION

L'idrogenazione selettiva di composti organici contenenti gruppi funzionali insaturi è un passo importante nella preparazione di vari prodotti chimici fini che possono essere utilizzati nell'industria delle fragranze, degli alimenti e farmaceutica. Sono due le sfide principali nella produzione di prodotti chimici fini ovvero la riduzione del consumo di energia e la riduzione al minimo dei rifiuti ambientali. Nel caso di aldeidi e chetoni insaturi, è altamente desiderabile idrogenare selettivamente il legame carbonilico per formare un alcool lasciando intatti i legami C=C. Questa reazione viene spesso applicata usando catalizzatori metallici dell’ottavo gruppo. Tuttavia, non è facile idrogenare un legame carbonilico in presenza di un legame olefinico usando catalizzatori a base di metallo, poiché l'idrogenazione del legame C=O non è termodinamicamente favorita come quella del legame C=C. D'altra parte, metalli nobili supportati su ossidi convenzionali (es. SiO₂), sono attivi per l'idrogenazione del doppio legame C=C ma inattivi per l'idrogenazione di C=O. Di conseguenza, sono necessari nuovi catalizzatori per migliorare la selettività durante la sintesi di alcoli insaturi. Sono stati fatti diversi tentativi per sviluppare un adeguato sistema catalitico in grado di migliorare la selettività a favore della formazione di alcoli insaturi. Uno degli approcci più promettenti è l'uso di supporti riducibili che presentano SMSI, come TiO₂ o Nb₂O₅. In questi materiali è stata affidata la presenza di SMSI come responsabile del miglioramento della selettività. Ad esempio, la titania, utilizzata

come supporto per catalizzatori di lega a base di platino, ha dimostrato di favorire l'idrogenazione del legame C=O rispetto alla riduzione C=C ed è noto che questo miglioramento della selettività è dovuto al forte effetto di interazione metallo-supporto [54].

Per l'idrogenazione di un gruppo carbonilico contenente una molecola insatura, Hayek et al. [55] ha suggerito che i siti di confine supporto-metallo svolgono un ruolo cruciale nella determinazione dell'attività e della selettività della reazione. Questo è stato studiato in un sistema modello in cui la quantità di monossido di ossido, come TiO_x e NbO_x depositati sulla superficie di una lamina di Rh, ha sviluppato un forte effetto promotore sulla reazione di idrogenazione [56]. Il potenziamento dell'idrogenazione è attribuito alla formazione di complessi acido-base di Lewis tra l'ossigeno del CO adsorbito e le vacanze di ossigeno presenti ai margini del confine ossido-metallo.

I catalizzatori metallici supportati da TiO_2 sono un sistema molto studiato per l'idrogenazione del citrale [57], mostrato in Fig. 2.3. Nello stato SMSI, la specie TiO_x migra sulla superficie del metallo e induce l'attivazione del legame C=O nel citrale.

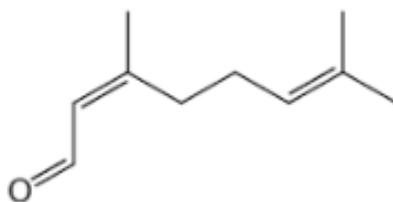


Fig. 2.3: Citrale

Un ulteriore esempio è stato studiato da Serrano Ruiz et al. utilizzando catalizzatori bimetallici di Pt-Sn supportati su cerio altamente disperso nell'idrogenazione del citrale [58]. Sono stati notati diversi comportamenti catalitici tra i catalizzatori trattati a bassa temperatura e trattati ad alta temperatura. Con il trattamento a bassa temperatura (473 K), il catalizzatore monometallico Pt-CeO₂ mostra la migliore attività catalitica, mentre l'aggiunta di Sn, rendendo il sistema catalitico bimetallico, ne sopprime l'attività. Per il trattamento ad alta temperatura (773 K), sia l'attività che la selettività di PtSn-CeO₂ erano migliori di quella del catalizzatore monometallico Pt-CeO₂. Questo aumento da parte dei catalizzatori bimetallici si potrebbe spiegare considerando l'emergenza di siti perimetrali Pt-CeO_x e Pt-SnO_x dopo trattamento riduttivo a 773 K.

L'idrogenazione della fenilacetaldeide su catalizzatori di Pt supportati da TiO_2 è stata studiata da Vannice et al. [59]. L'attività di idrogenazione più elevata osservata è attribuita alle specie

TiO_x che migrano sulla superficie del Pt per creare siti attivi sul perimetro Pt-titania, mentre contemporaneamente viene osservata una capacità di idrogenolisi ridotta a causa della copertura di grandi complessi di atomi di Pt richiesti per reazioni di idrogenolisi. La reazione di idrogenolisi è una reazione sensibile alla struttura la cui attività è soppressa dai catalizzatori nello stato SMSI: pertanto, la concorrenza di siti diversi per i singoli prodotti desiderati solleva un altro problema. L'effetto di SMSI sulle prestazioni catalitiche è osservato macroscopicamente dalla distribuzione dei prodotti di reazione. Recentemente, le tecniche spettroscopiche hanno fornito un mezzo per osservare l'effetto dei siti attivi del metallo sul supporto sulle reazioni di idrogenazione catalitica. Ad esempio, Somorjai et al. [60] ha applicato la spettroscopia vibrazionale di generazione di frequenza (SFG) per sondare il meccanismo di reazione d'idrogenazione dell'aldeide furanica a livello molecolare. Le vacanze di O sulla superficie di TiO₂ sono cataliticamente attive e quindi la barriera all'idrogenazione C=O viene drasticamente ridotta a causa del legame della furfurale nei siti Ti³⁺ ridotti che circondano un posto vacante di ossigeno. L'effetto bifunzionale indotto da SMSI può fornire un sito di doppia reazione per l'idrogenazione selettiva. Questi siti di reazione non si sarebbero creati senza l'esistenza di stati SMSI nei catalizzatori. Il meccanismo di miglioramento delle prestazioni catalitiche (aumento della selettività) sembra essere correlato all'attivazione del legame C=O attraverso l'interazione dell'atomo di ossigeno con le vacanze di ossigeno creati dal trattamento riduttivo, polarizzando il gruppo carbonilico adsorbito e alterando la barriera e il percorso di reazione. Ad esempio, uno strato di TiO_x parzialmente ridotto contiene siti di Lewis che possono coordinare la coppia di elettroni del legame C=O, come mostrato nella Fig. 2.3(a).

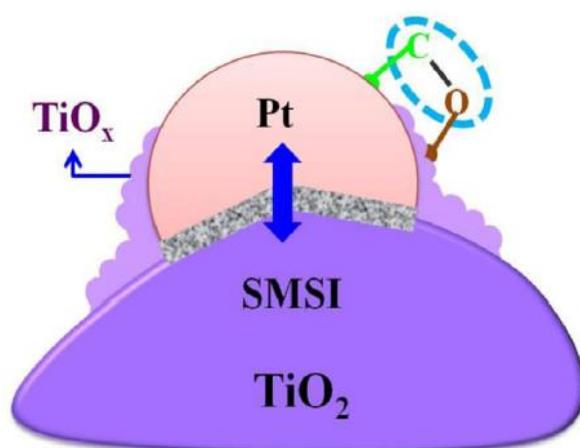


Fig. 2.3(a): Meccanismo a doppio sito per l'idrogenazione di aldeidi insature

Secondo questo modello, l'adsorbimento dell'aldeide insatura avviene su siti di interfaccia ossido-metallo con il gruppo carbonilico che viene adsorbito sull'ossido ridotto e il legame C=C

sulla superficie del platino. Il meccanismo bifunzionale viene generalmente proposto come responsabile della migliore selettività per l'idrogenazione. Tuttavia, esistono ancora alcuni problemi controversi a causa dell'influenza di fattori come la morfologia, le proprietà elettroniche dei metalli supportati e l'effetto dell'acidità dei siti acidi di Lewis superficiali sulle prestazioni catalitiche.

Il dibattito sul meccanismo per una migliore selettività rimane irrisolto e deve essere ulteriormente esplorato, soprattutto in termini di varie combinazioni di catalizzatori e supporti. Il catalizzatore metallico coperto dallo strato di ossido ridotto provoca il blocco del sito attivo del metallo e quindi, la conversione sarebbe ridotta. La chiave del miglioramento è aumentare la frequenza di turnover (TOF) di ciascun sito attivo al fine di compensare la perdita dell'area attiva, ad esempio sintonizzando gli effetti elettronici e/o geometrici con l'ausilio di approcci computazionali, pertanto, la conversione può essere migliorata anche se parte del sito attivo è stata bloccata. Il controllo dell'interfaccia metallo-supporto è quindi cruciale per l'idrogenazione selettiva e la generazione dei prodotti desiderati.

Capitolo 3: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Il progetto vuole valutare l'attività e la selettività del catalizzatore Pt/TiO₂ a diversi metal loading verso la riduzione selettiva del doppio legame polare del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase eterogenea. L'HMF è un composto di natura organica facilmente ottenibile dalle biomasse, il quale può essere impiegato come building block per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto per la chimica fine o additivi per biocarburanti aventi un elevato potere calorifico. In particolare, la nostra attenzione si è rivolta alla produzione del 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF), un importante building block per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche.

La reazione è stata condotta in un reattore batch di tipo autoclave utilizzando acqua come solvente e H₂ molecolare come riducente mentre i catalizzatori investigati sono a base di Platino: un catalizzatore commerciale Pt/C 5 wt% e due catalizzatori home-made Pt/TiO₂ preparati mediante incipient wetness impregnation a diverso metal loading (0,5 wt% e 1,5 wt%). Analizzando gli effetti dei principali parametri di reazione e grazie ad un'approfondita analisi qualitativa, si vuole investigare il meccanismo con cui avviene tale reazione ricercando le condizioni ottimali per innalzare la selettività nei prodotti desiderati. In particolare, la nostra attenzione si è rivolta alla produzione del 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF), un importante building block per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche. Il lavoro di tesi da me svolto ha riguardato principalmente lo studio del catalizzatore nella sua attività catalitica durante la riduzione di HMF a BHMF (vedi Fig. 3.1). Il comportamento del catalizzatore è stato monitorato studiando la resa in BHMF in funzione di tutti i parametri di reazione: temperatura, pressione di H₂, solvente, rapporto molare substrato/catalizzatore, concentrazione e tempo.

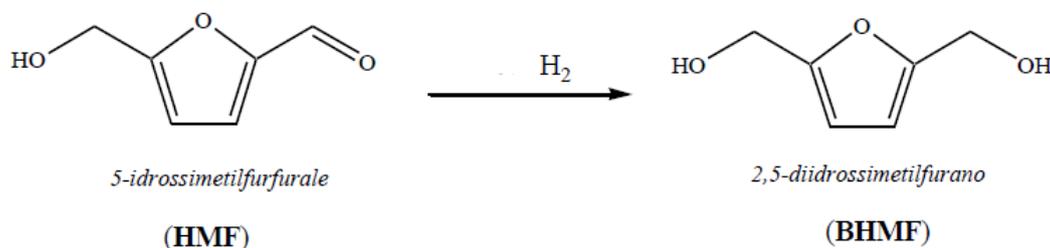


Fig 3.1: Schema di reazione per la riduzione di HMF a BHMF.

3.1 MATERIALI UTILIZZATI

In tabella 3.1 sono riportati i composti e le materie prime utilizzate nell'esecuzione dei test catalitici e nella sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori.

Composto	Stato fisico	PM [g/mol]	Purezza [%]	Produttore
5-idrossimetil-2-furaldeide (HMF)	Solido giallo-arancio	126,11	99,99	Ava Biochem
2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF)	Solido bianco-giallino	128,13	-	Toronto Research Chemicals
Acido Cloroplatinico (H₂PtCl₆)	Liquido arancio	409,82	20% Pt	Alfa Aesar
Titania	Solido bianco	79,87	-	Millennium Inorganic Chemicals

Tabella 3.1: Materiali utilizzati per i test catalitici e per la caratterizzazione dei campioni.

3.2 SINTESI DEI CATALIZZATORI Pt/TiO₂

3.2.1 Metodo di preparazione dei catalizzatori a base di Pt/TiO₂

Si è deciso di preparare 3,0g di catalizzatore. Inizialmente si pesa su un vetrino d'orologio una quantità leggermente maggiore di 3,0g di Titania e si mette in stufa per circa 10 minuti. Questo procedimento si fa per togliere l'acqua all'interno della Titania nel caso fosse idrata. Successivamente si pesano alla bilancia analitica 3,0g precisi di Titania anidra. In un becher a parte da 100 mL viene pesata la quantità necessaria di H₂PtCl₆ per ottenere il metal loading desiderato e si scioglie in 2/3 mL di H₂O. A questo punto con una pipetta pasteur si fa gocciolare sopra la Titania la soluzione appena preparata e man mano che si aggiungono le gocce si cerca con una spatola di omogeneizzare la Titania con la soluzione di Pt. Una volta terminata questa procedura si mette il catalizzatore in stufa per un paio di ore e successivamente si setaccia. Si formano quindi delle pastiglie di catalizzatore e si rompono all'interno dei setacci. Questa prova viene ripetuta fino ad ottenere il catalizzatore della granulometria desiderata. Infine, viene

ridotto in un calcinatore verticale per 4 ore a 450 °C e una volta raffreddato viene macinato finemente per essere poi utilizzato.

3.2.2 Metodo di preparazione dei catalizzatori SMSI a diversi metal loading (UK)

Sono stati preparati diversi catalizzatori di Pt/TiO₂ ciascuno con diverso caricamento di nanoparticelle di Pt. Questi sono stati sintetizzati utilizzando il metodo di impregnazione a umido. I materiali essiccati sono stati quindi trattati termicamente in vari modi e testati per la riduzione selettiva di HMF. Per la tipica preparazione del catalizzatore (2 g), una soluzione acquosa di acido esacloroplatinico (9,6 mg Pt/ml, dosaggio 30,21% di H₂PtCl₆) viene diluita in 16 ml di acqua deionizzata e riscaldata in un bagno d'olio a 60 °C con agitazione vigorosa (800 rpm) prima dell'aggiunta del supporto (TiO₂, Evonik P25). La temperatura viene successivamente aumentata a 95 °C per 16 ore per asciugare il liquame nell'aria. Il materiale risultante è macinato a fondo e una porzione di esso, circa 500 mg, viene calcinata in aria statica e ridotta con un flusso costante del 5% H₂/Ar o semplicemente ridotta senza calcinatura. I trattamenti sono stati effettuati a 450 °C per 4 ore con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min. Tutti questi materiali, riportati in tabella 3.2.2, sono stati testati come catalizzatori senza ulteriori trattamenti. D'ora in poi verrà assegnata la scritta "calc+red" per i campioni calcinati e ridotti e "only red" per i campioni che hanno subito solo la riduzione.

Copertura (wt%) di Pt su TiO₂	Trattamenti effettuati
0,058%	Calc + Red
0,058%	Only Red
0,08	Calc + Red
0,08	Only Red
0,2	Calc + Red
0,2	Only Red
0,5	Calc + Red
0,5	Only Red

Tabella 3.2.2: Campioni sintetizzati per la riduzione selettiva di HMF.

3.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI SMSI A DIVERSI METAL LOADING (UK)

I catalizzatori utilizzati nei test catalitici sono stati caratterizzati mediante le tecniche di microscopia elettronica a scansione in trasmissione (STEM), di spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS) e di spettroscopia di assorbimento a raggi X (XANES).

3.3.1 Microscopia elettronica a scansione in trasmissione (STEM)

La microscopia elettronica a scansione in trasmissione (denominata STEM dall'acronimo inglese per scanning transmission electron microscopy) è una metodologia da lungo tempo utilizzata nello studio della morfologia, della chimica e della struttura cristallografica di campioni d'interesse per la scienza dei materiali. Le caratteristiche di un esperimento STEM rendono questa metodologia particolarmente adatta quando si voglia avere anche informazioni di carattere spettroscopico con le più elevate risoluzioni spaziali raggiungibili.

Il fascio elettronico è focalizzato sul campione dove abbiamo quindi un insieme di vettori d'onda k , eguali in modulo ma con direzione distribuita all'interno del cono d'illuminazione, che illumina il campione in un'area con diametro che può essere più piccolo di un decimo di nm. Tale dimensione del fascio è dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche di molti materiali d'interesse tecnologico. L'immagine è formata muovendo la sonda elettronica su tutta l'area d'interesse e raccogliendo il segnale, con opportuni rivelatori posti al di sotto del campione (vedi Fig. 3.3.1(a)). Questa peculiarità nella geometria dell'esperimento STEM e la dimensione sub-nanometrica della sonda elettronica rende la metodologia ideale se si vogliono ottenere, oltre all'immagine del campione, anche informazioni spettroscopiche.

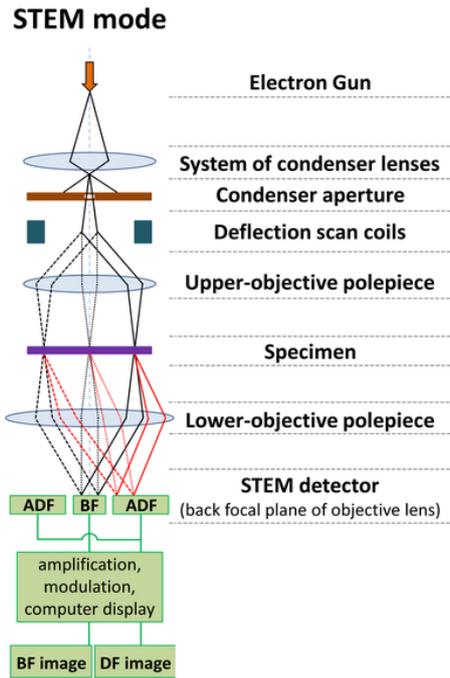


Fig. 3.3.1(a): Schema di un microscopio STEM

Nella modalità di lavoro STEM il fascio elettronico convergente viene pilotato in scansione su una regione di interesse ad esempio area, linea e spot. Può avere anche un detector anulare che consente la raccolta degli elettroni scatterati ad alto angolo, si parla di High Angle Annular Dark Field (HAADF), utilizzati per la formazione di immagini a contrasto di numero atomico (Fig.3.3.1(b)).

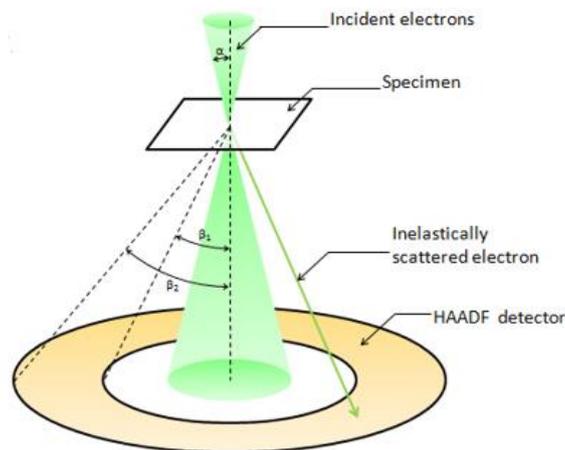


Fig. 3.3.1(b): Imaging tramite microscopia elettronica in trasmissione e raccolta anulare ad alto angolo (STEM-HAADF).

I campioni per l'analisi STEM sono stati preparati mediante dispersione secca della polvere di catalizzatore su un film di carbonio bucato supportato da una griglia di TEM in rame con maglia 300. Le immagini in campo chiaro e HAADF-STEM sono state scattate utilizzando un

Microscopio JEM-ARM-200CF (vedi Fig.3.3.1(c)), corretto per l'aberrazione operante a 200 kV. Questo strumento è inoltre dotato di un rivelatore Centurio al silicio per la spettroscopia a dispersione di energia a raggi X (JEOL). Un correttore sferico di aberrazione di terzo ordine vicino al campione consente a correnti di fascio più elevate di essere focalizzate su sonde di dimensioni più piccole che mai. Un nuovo design del rivelatore di raggi X consente la raccolta di dati di analisi chimiche spettroscopiche con sensibilità ed efficienza superiori rispetto a qualsiasi altro sistema disponibile. L'intero sistema è ottimizzato per funzionare a tre potenziali di accelerazione, consentendo di esaminare una gamma più ampia di materiali con una risoluzione a livello atomico. Questo strumento possiede anche una risoluzione di imaging HAADF – STEM migliore di 78pm con una risoluzione target di 70pm.

L'analisi della distribuzione granulometrica è stata eseguita dall'analisi di micrografie elettroniche HAADF utilizzando ImageJ Pacchetto software v.1.52i 50.



Fig. 3.3.1(c): Microscopio elettronico a trasmissione JEM-ARM200CF.

3.3.2 Spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS)

L'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) è una tecnica spettroscopica basata sull'effetto fotoelettrico: quando un campione viene investito da una radiazione elettromagnetica avente energia $E = h\nu$ nella regione dei raggi X, si ha emissione degli elettroni dei livelli energetici più interni; l'intero processo, viene chiamato "fotoemissione". Gli elettroni contenuti negli atomi del materiale si trovano su livelli energetici, ovvero su orbitali, caratterizzati da una determinata Binding Energy (BE) o energia di legame. Come mostrato in Fig. 3.3.2, misurando l'energia cinetica (KE) degli elettroni fotoemessi si può determinare la loro Binding Energy.

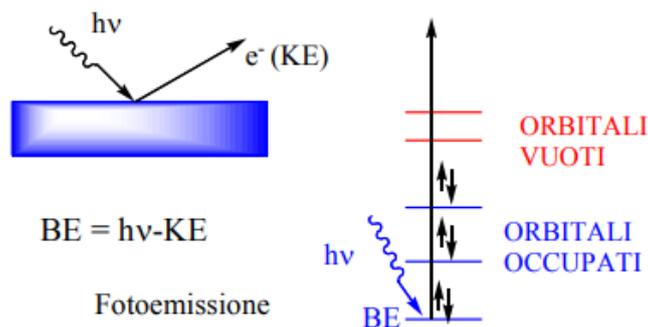


Fig. 3.3.2: Calcolo dell'energia di legame (BE) tramite analisi XPS.

La BE degli elettroni di un dato atomo dipende fondamentalmente dall'elemento chimico cui appartengono e dal loro livello energetico; analizzando lo spettro degli elettroni fotoemessi si può determinare quali elementi sono presenti nel nostro materiale.

La BE è influenzata dall'intorno chimico dell'atomo in esame, cioè, dai legami che l'atomo forma con gli atomi vicini: elettroni 1s appartenenti ad atomi di carbonio in intorni chimici diversi generano segnali diversi; gli spettri XPS possono quindi fornire anche informazioni sulla struttura chimica dei materiali. L'intensità di un segnale è proporzionale al numero di atomi nel materiale che si trova in quel dato intorno chimico; la spettroscopia XPS consente quindi di effettuare un'analisi qualitativa e quantitativa degli atomi presenti nel materiale.

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è stata eseguita utilizzando due sistemi: il primo è uno spettrometro Kratos Axis Ultra con rivelatore di linea di ritardo che utilizza una radiazione Al K α monocromatica (con una potenza della sorgente di 140 W). L'energia di passaggio dell'analizzatore è di 160 eV ed è stata utilizzata per le scansioni di rilievo mentre a 40 eV è stata utilizzata per l'acquisizione dettagliata delle singole regioni elementari.

Il secondo sistema è uno spettrometro Thermo Scientific K-Alpha che utilizza una radiazione microfocalizzata monocromatica Al K α (con una potenza della sorgente di 72 W) con un'energia di passaggio all'analizzatore da 40 e 150 eV. I dati sono stati analizzati con l'ausilio del computer per le analisi della superficie, utilizzando i fattori di sensibilità corretti per la profondità di fuga forniti dai produttori di strumenti.

3.3.3 Spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS)

Uno spettro di assorbimento si ottiene illuminando il campione della sostanza in esame con un fascio monocromatico di fotoni (ovvero aventi un certo valore di energia) e misurando l'attenuazione della sua intensità dopo il passaggio. L'attenuazione varia monotonamente con l'energia dei fotoni incidenti eccetto che per alcuni valori in corrispondenza dei quali si hanno

dei salti d'assorbimento come quello a circa 8980 eV mostrato in Fig. 3.3.3(a). Questi valori sono denominati soglie di assorbimento e corrispondono all'energia necessaria al fotone per eccitare gli elettroni dell'atomo assorbitore dai livelli elettronici di *core* a quelli esterni non occupati che si estendono tra gli stati di valenza e il continuo.

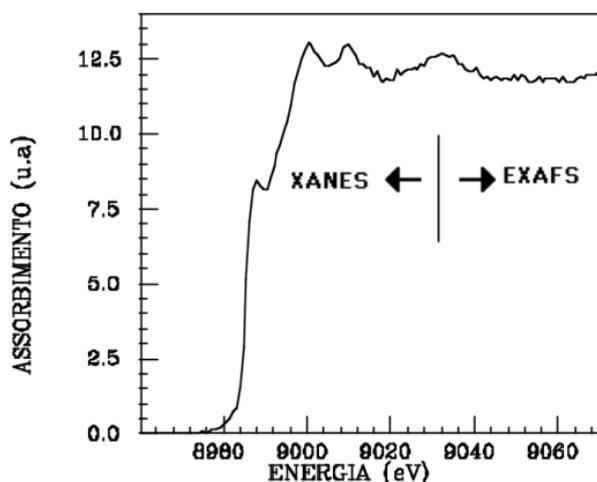


Figura 3.3.3(a): Spettro di assorbimento XANES della soglia K del rame. È mostrata approssimativamente la divisione tra la "regione XANES" e la "regione EXAFS". La regione di soglia comprende circa 8 eV attorno alla soglia di assorbimento (8985.4 eV).

Gli spettri della soglia K sono dovuti alle transizioni $1s \rightarrow p$ e perciò descrivono gli stati finali con $l=1$ (per la regola di selezione in approssimazione di dipolo elettrico $\Delta l = \pm 1$), in altre parole la densità degli stati finali di orbitali p non occupati. Lo spettro di assorbimento fino a circa 1 keV dopo la soglia non varia monotonamente con l'energia, ma ha un comportamento che si può suddividere qualitativamente in tre parti:

1. La regione di soglia, che si estende per circa 8 eV, dove si osservano strutture (picchi d'assorbimento) deboli (come nel caso della soglia K del Fe) dovute a transizioni di dipolo e quadrupolo dal livello 1s agli orbitali molecolari.
2. La regione XANES (X-ray Adsorption Near-Edge Structure) che si estende per circa 50 eV dopo la regione di soglia ed è caratterizzata da strutture intense.
3. La regione EXAFS (Extended X-ray Adsorption Fine Structure) che si estende per circa 1 keV dopo la regione XANES ed è caratterizzata da oscillazioni multiple.

Questo tipo di comportamento appare solo quando gli atomi sono nello stato condensato. Per atomi isolati, l'assorbimento dopo la soglia varia in modo monotono. Le strutture osservate in fase condensata sono dovute all'interazione del fotoelettrone con gli atomi che circondano quello emettitore. È possibile infatti, elaborando questi dati, ottenere informazioni sulla struttura locale intorno all'atomo foto assorbitore.

Nella materia condensata gli stati che legano il sistema e che ne determinano le proprietà elettroniche sono quelli che si estendono a energie comprese tra lo stato di core e quello non legato e cioè tutti i livelli non occupati da quello di Fermi fino a quelli prossimi al continuum. Questi vengono anche detti stati XANES poiché sono i livelli che sono popolati dagli elettroni eccitati con fotoni di raggi X il cui valore di energia si estende dal valore di soglia fino a circa 50 eV al sopra di essa.

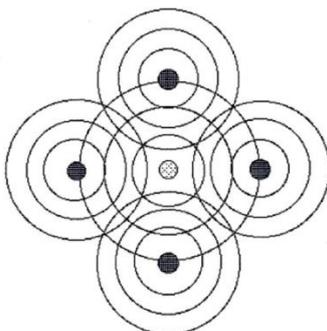


Fig. 3.3.3(b): Rappresentazione schematica dell'interferenza tra la porzione entrante e quella uscente della funzione d'onda del fotoelettrone emesso dall'atomo assorbente.

Nella regione EXAFS, l'interazione tra gli elettroni eccitati e gli atomi è così debole che l'unico contributo rilevante alla funzione d'onda dello stato finale in prossimità dell'atomo assorbente, è dato dai cammini in cui l'elettrone ha subito una sola diffusione. Quando l'energia del fotoelettrone è localizzata nella regione XANES, l'interazione tra l'elettrone e gli atomi aumenta e il fenomeno della diffusione multipla diventa un contributo molto importante.

Nel regime EXAFS dello spettro, dominato dal *single scattering*, l'informazione strutturale è facilmente estraibile come funzione di distribuzione radiale effettuando la trasformata di Fourier delle oscillazioni del coefficiente di assorbimento. Nel regime XANES, il segnale è dominato dal fenomeno del *multiple scattering* fotoelettronico che conferisce al segnale una sensibilità strutturale non soltanto alle distanze radiali ma anche agli angoli di legame.

I vantaggi di queste tecniche per questo tipo di studi sono i seguenti:

- A differenza della tecnica di diffrazione dei raggi X, non è necessario che la struttura abbia un ordine a lungo raggio e quindi può essere usata anche per studiare sistemi in soluzione oltre che a quelli allo stato solido.
- Le strutture nella regione XANES dello spettro sono normalmente molto più intense delle oscillazioni nella regione EXAFS e quindi permettono di studiare la struttura in sistemi in soluzione con maggiore dettaglio rispetto alla seconda.

- Le stesse strutture locali in sistemi con diverso ordine a lungo raggio possono avere uno spettro XANES molto simile ed è quindi possibile usare molecole modello più semplici per studiare la struttura locale presente in molecole più complesse.
- La misura XANES effettuata con il metodo dispersivo è molto rapida con tempi che possono avvicinarsi a quelli delle reazioni biologiche. In questo modo è possibile studiare i meccanismi di queste reazioni.

Sono state eseguite misurazioni di spettroscopia XAFS sulle stazioni B18 e I20 presso la Diamond Light Source (Oxon), funzionante a 3 GeV in modalità multibunch con una corrente di 200 mA. Entrambe le stazioni sono dotate di un monocromatore Si (111) a doppio cristallo, camere ioniche per la misurazione incidente e intensità del fascio trasmesso e/o un rivelatore al Ge multielemento (fluorescenza) per la registrazione degli spettri di assorbimento dei raggi X. Le misurazioni sono state effettuate in aria su wafer autoportanti (circa 100 mg) sul bordo Pt L3 e un foglio di Pt spesso 10 μm è stato utilizzato come campione di calibrazione per il monocromatore.

Le misurazioni sono state eseguite a temperatura ambiente. Per migliorare il rapporto segnale/rumore sono state eseguite più scansioni. Tutti i dati sono stati sottoposti alla correzione di background utilizzando Athena51 (ovvero un pacchetto software IFEFFIT per pre- e post-sottrazione di fondo e normalizzazione dei dati). Gli spettri XAFS sono stati normalizzati da 30 a 150 eV sopra l'energia di bordo, sebbene gli spettri EXAFS siano stati normalizzati da 150 eV all'ultimo punto dati utilizzando l'algoritmo Autobk. La normalizzazione è stata eseguita tra $\mu(E)$ e $\mu_0(E)$ mediante una regressione lineare attraverso i dati nella regione sotto il bordo e sottratti dai dati. Il polinomio è stato quindi regredito ai dati sopra il bordo ed estrapolato all'indietro all'energia di soglia (E_0). Il valore estrapolato del polinomio post-bordo a E_0 è stato utilizzato come costante di normalizzazione. E_0 è normalmente determinato utilizzando o il massimo nella derivata prima (circa il 50% dell'aumento bordo di assorbimento) o immediatamente dopo qualsiasi caratteristica pre-bordo o spalla. Gli spettri EXAFS isolati sono stati analizzati utilizzando il DL-EXCURV52. I dati erano analizzati utilizzando un'analisi di adattamento EXAFS a guscio singolo o doppio dei minimi quadrati che era eseguita su dati che erano stati corretti in fase utilizzando potenziali muffin-tin.

3.4 TEST CATALITICI

In questa sezione verrà descritto il reattore utilizzato per le prove catalitiche di riduzione dell'HMF in fase liquida utilizzando H_2 come riducente e acqua come solvente. Verranno poi descritti i metodi di analisi della miscela di reazione e di elaborazione dei dati.

3.4.1 Procedura standard

Le reazioni in sistema discontinuo sono state condotte con un reattore batch di tipo autoclave (mostrato in fig. 3.4.1). Il reattore è costituito da un vessel d'acciaio collegato alla testa del reattore tramite una giunzione flangiata. Per assicurare la tenuta è presente una guarnizione di teflon ancorata al bordo superiore del vessel. Sulla testa del reattore è presente un manometro, una termocoppia, una linea di carico del gas, una di scarico e una per eventuali prelievi durante la reazione, tutte controllate da una valvola di intercettazione.

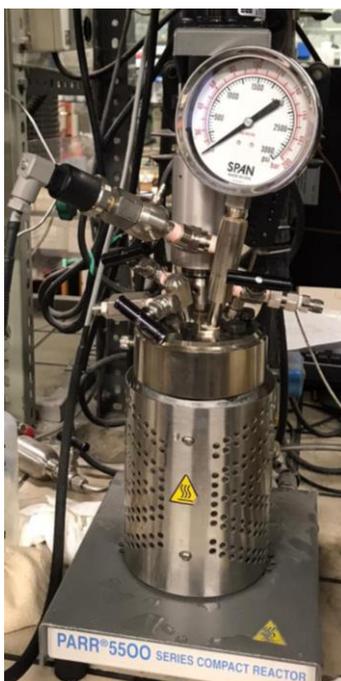


Fig. 3.4.1: Reattore batch di tipo autoclave.

Tutte le reazioni sono state effettuate in fase liquida utilizzando 25 mL di una soluzione acquosa con concentrazione di HMF a 0,050M e 0,025M. Alla miscela viene aggiunta una massa di catalizzatore variabile in base al metal loading tale da mantenere un preciso rapporto molare HMF/metallo in ogni prova effettuata. Dopo aver aggiunto tutti i reagenti l'autoclave viene chiusa poggiando la testa del reattore mediante l'uso di ganasce. Il reattore viene avvinato tre volte con idrogeno puro prima di iniziare la reazione. L'idrogeno viene caricato alla pressione

di reazione e funge da riducente. Una volta caricato e chiuso il reattore, viene collegata la termocoppia e viene posto a contatto con un mantello riscaldante. Tale mantello riscaldante porta il sistema alla temperatura di set-point tramite un riscaldamento a feedback. Contemporaneamente viene attivata l'agitazione al massimo dei giri (600 rpm) così da garantire un efficace scambio di materia e di calore.

Alcune prove sono state condotte a tempo "zero", ovvero fermate nel momento in cui il sistema raggiunge le condizioni di temperatura di set point. Il riscaldamento viene eseguito seguendo una precisa rampa in modo da avere un metodo il più riproducibile possibile. Trascorso il tempo di reazione stabilito, per fermare velocemente la reazione, il reattore viene posto in un bagno di ghiaccio e successivamente sfiatato. Una volta raffreddato il sistema, il vessel viene smontato e la miscela di reazione viene recuperata per essere sottoposta agli opportuni trattamenti prima di venire analizzata.

3.4.2 Trattamento campione

Al termine di ogni reazione, la miscela ottenuta viene raccolta all'interno di una provetta e centrifugata per 5-6 minuti a 3500 rpm, così da separare il catalizzatore solido dalla fase liquida. Il surnatante, ovvero la miscela di reazione contenente i prodotti, viene recuperato per essere poi analizzato al gas cromatografo (GC). Il campione così ottenuto viene conservato in un vial di vetro in frigorifero in modo da evitare la degradazione di composti labili. Il surnatato, contenente il catalizzatore invece, viene recuperato e conservato in caso di bisogno. Ogni campione preparato viene analizzato quantitativamente tramite GC e HPLC e qualitativamente tramite GC-MS se necessario.

3.4.3 Condizioni operative

- Concentrazione HMF = 0,025 – 0,500 M
- Temperatura di reazione = 50 – 110 °C;
- Pressione di H₂ = 1 – 45 bar;
- Tempo di reazione = 0 – 3 h
- Rapporto molare HMF/Pt = 100 – 1000

3.5 ANALISI CAMPIONI DI FINE REAZIONE

Le miscele di fine reazione in uscita dall'autoclave vengono conservate in vial di vetro per poi essere analizzate quantitativamente tramite gas cromatografia, HPLC e gascromatografia-spettrometria di massa GC-MS, per l'analisi qualitativa di reagenti e prodotti.

3.5.1 Gas Cromatografo (GC)

Nella tecnica gas-cromatografica la fase mobile è un gas che fluisce attraverso una colonna in cui si trova la fase stazionaria, la quale può essere un solido granulare poroso oppure un liquido. Lo schema dello strumento è riportato in fig. 3.5.1.

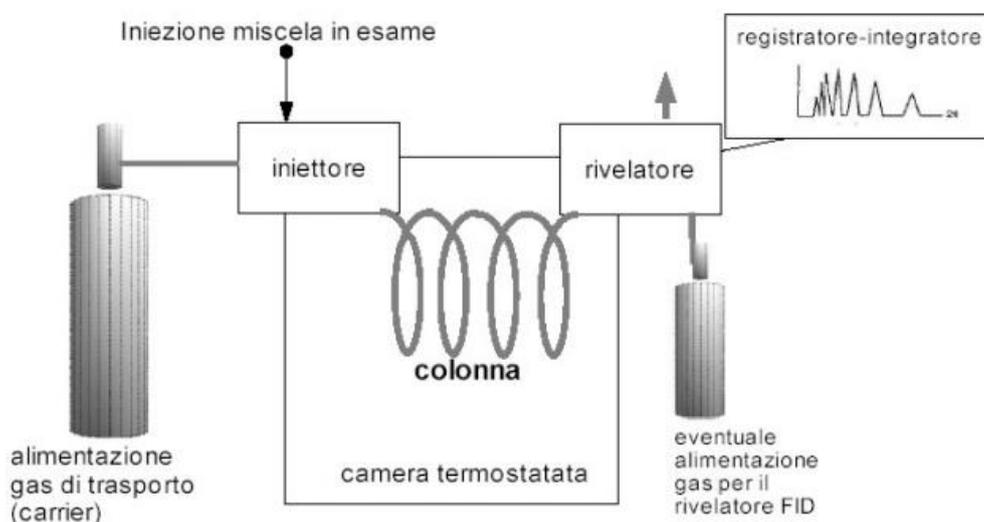


Fig. 3.5.1: Schema riassuntivo del GC per poter capire l'intero processo di analisi.

L'alimentazione del gas di trasporto consiste in bombole di gas inerte (azoto, elio, argon), talvolta può essere utilizzato anche l'idrogeno. Lo scopo principale è quello di trascinare i componenti della miscela in analisi lungo la colonna cromatografica.

Poiché con l'uso di colonne capillari (vedi più avanti) la quantità di campione da iniettare è dell'ordine dei nanolitri e misurare queste quantità con siringhe è praticamente impossibile, sono state messe a punto particolari tecniche di iniezione. Spesso si utilizzano quindi opportune tecniche (split, splitless) che consentono di far entrare effettivamente in colonna solo una parte del liquido iniettato. La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. L'introduzione del campione viene effettuata con un'iniezione su un apposito disco di gomma al silicone, posto tra una ghiera metallica e il dispositivo di attacco alla colonna.

La colonna può essere di due tipi: impaccata o capillare. L'impaccata (diametro interno 2-4 mm, lunghezza 1-4 m), usata nella gas-cromatografia classica, comporta una separazione in colonna di acciaio o di vetro (due metri circa) riempita di materiale inerte (supporto per la fase stazionaria) sul quale è distribuita una pellicola sottile di liquido (fase stazionaria) continuamente attraversata da un gas (fase mobile) detto gas di trasporto. Il processo di separazione è limitato dalla lentezza di eluizione della molecola del campione lungo la colonna. La capillare (diametro interno 0,1-0,8 mm, lunghezza 10-100 m), ormai di uso comune, rappresenta un'importante innovazione per la sua rapidità di eluizione e per una migliore risoluzione (il numero di picchi risolti, in metà tempo, è superiore di oltre quattro volte quello della colonna impaccata). Essa è molto più lunga dell'impaccata (anche cento metri), di diametro molto minore e quindi contiene una quantità molto minore di fase stazionaria, per cui la quantità di campione da iniettare è molto più piccola e viene eluita prima. Le colonne sono alloggiare in una camera termostatica, in genere a circolazione di aria calda, con questo sistema viene assicurata una buona stabilità di temperatura. Un dispositivo permette all'operatore di fissare la temperatura, la quale può essere mantenuta costante per tutta la durata dell'analisi (isoterma) oppure fatta variare (programmata). Il segnale in uscita dal rivelatore passa ad un registratore che ha il compito di realizzare il tracciato cromatografico. I moderni strumenti sono corredati anche di un integratore che permette il calcolo automatico delle aree dei picchi, operazione indispensabile per effettuare analisi di tipo quantitativo.

Lo strumento utilizzato è un Gascromatografo PerkinElmer Clarus 500. L'iniettore è splitless ed è mantenuto alla temperatura di 250°C mentre l'iniezione viene eseguita manualmente iniettando, tramite una siringa graduata, 0.5µL di soluzione. La colonna è di tipo capillare, modello Agilent HP5, composta da 5% fenil - 95% dimetil – polisilossano, lunghezza 30 m e diametro 0,32 mm. La separazione avviene per gradiente di temperatura: 2 minuti a 40°C seguiti da una rampa di temperatura pari a 10°C/min fino a 120°C, 4 minuti sempre a 120°C/min seguiti da una rampa di temperatura pari a 10°C/min fino a 250°C. Il gas carrier, che trasporta il campione vaporizzato all'interno della colonna dove avviene la separazione dei componenti, è He alimentato con un flusso pari a 1,2 mL/min. In Fig. 3.5.1 viene riportato un esempio di cromatogramma che si ottiene dall'analisi del post reazione. A 12,9 minuti e 13,1 minuti si riescono a vedere i picchi rispettivamente di BHMF e HMF. A 9,0 minuti si vede il picco dello standard ovvero 1-esanolo, a 8,2 minuti il picco del BHMTFH mentre a 2,5 minuti si vede il picco del solvente Isopropanolo.

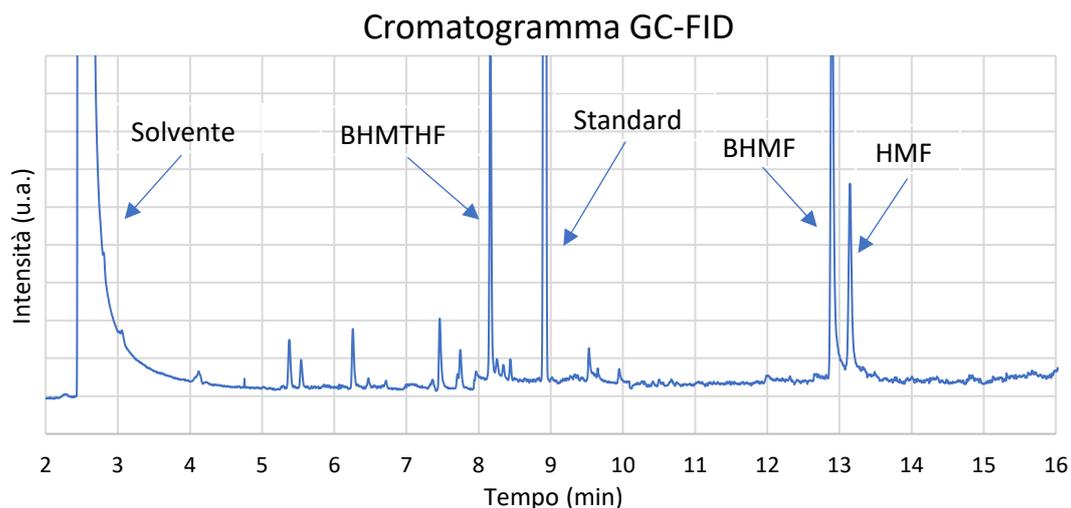


Fig. 3.5.2: Spettro di massa che si ottiene dall'analisi del post reazione al GC-MS. Solvente (Isopropanolo): 2,5 minuti, BHMTFH: 8,2 minuti, Standard (1-esanolo): 9,0 minuti, BHMF: 12,9 minuti, HMF: 13,1 minuti.

3.5.2 Gas Cromatografo con Spettrometro di massa (GC – MS)

La gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS) è una tecnica di indagine analitica che combina le caratteristiche della cromatografia gas-liquido con la spettrometria di massa per l'identificazione dei più svariati analiti presenti in matrici complesse. Le applicazioni della GC/MS sono molto ampie e riguardano sia l'identificazione di sostanze sconosciute sia l'analisi di sostanze in tracce. Le caratteristiche di questa tecnica sono: velocità, semplicità, sensibilità, richiesta di poco campione e grande potere di separazione. Il processo di separazione si basa sulla distribuzione dei componenti tra due fasi: una fase fissa (stazionaria) ed una in movimento (mobile). La miscela viene introdotta nella fase mobile all'inizio del sistema di separazione in modo tale che i componenti hanno l'opportunità di interagire con la fase stazionaria. La GC è applicabile a campioni che hanno un'elevata tensione di vapore alla massima temperatura operativa della colonna. Dopo che il campione è stato iniettato, la fase mobile lo trasporta attraverso il sistema cromatografico. I componenti in esso presenti possono interagire con la fase stazionaria verso la quale avranno differente affinità. Il trasporto degli analiti avverrà solo nel momento in cui essi saranno presenti nella fase mobile. All'uscita della colonna di separazione i diversi componenti della miscela sono inviati al rivelatore a spettrometria di massa DSQ (Quadrupolo a Doppio Stadio) dove possono essere riconosciuti grazie alla frammentazione in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica. Il diagramma risultante che riporta l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa, tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto.

Lo strumento utilizzato è un Gascromatografo Agilent serie 6890N accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 Inert con sistema di ionizzazione a filamento EI (impatto elettrico) e analizzatore di massa a quadrupolo. L'iniettore è splitless ed è mantenuto alla temperatura di 250°C mentre l'iniezione viene eseguita manualmente iniettando, tramite una siringa graduata, 0.5µL di soluzione. La colonna è di tipo capillare, modello Agilent HP5, composta da 5% fenil - 95% dimetil – polisilossano, lunghezza 30 m e diametro 0,32 mm. La separazione avviene per gradiente di temperatura: 2 minuti a 40°C seguiti da una rampa di temperatura pari a 10°C/min fino a 120°C, 4 minuti sempre a 120°C/min seguiti da una rampa di temperatura pari a 10°C/min fino a 250°C. Il gas carrier, che trasporta il campione vaporizzato all'interno della colonna dove avviene la separazione dei componenti, è argon alimentato con un flusso pari a 1,0 mL/min. Lo strumento lavora sotto pressione a 52 kPa ed alla fine della colonna è presente uno split che indirizza una quantità nota del flusso allo spettrometro di massa. All'interno del rivelatore le molecole vengono ionizzate e frammentate, ottenendo degli ioni con diversa carica e massa. Gli ioni passano attraverso un campo magnetico che li devia in base al loro rapporto m/z (massa/carica) fino al rivelatore che produce un segnale direttamente proporzionale alla loro abbondanza e che ne identifica la massa a seconda della deviazione subita. In questo modo, dopo la separazione dei vari componenti della miscela tramite gas-cromatografia, si ottiene l'analisi in massa di ogni picco.

L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma viene effettuata dal software dello strumento, che confronta gli spettri di massa di ogni picco con quelli presenti nella libreria NIST. In Fig. 3.5.2 viene riportato un esempio di spettro di massa che si ottiene dall'analisi del post reazione. A 12 minuti e 12,5 minuti si riescono a vedere i picchi rispettivamente di BHMF e HMF.

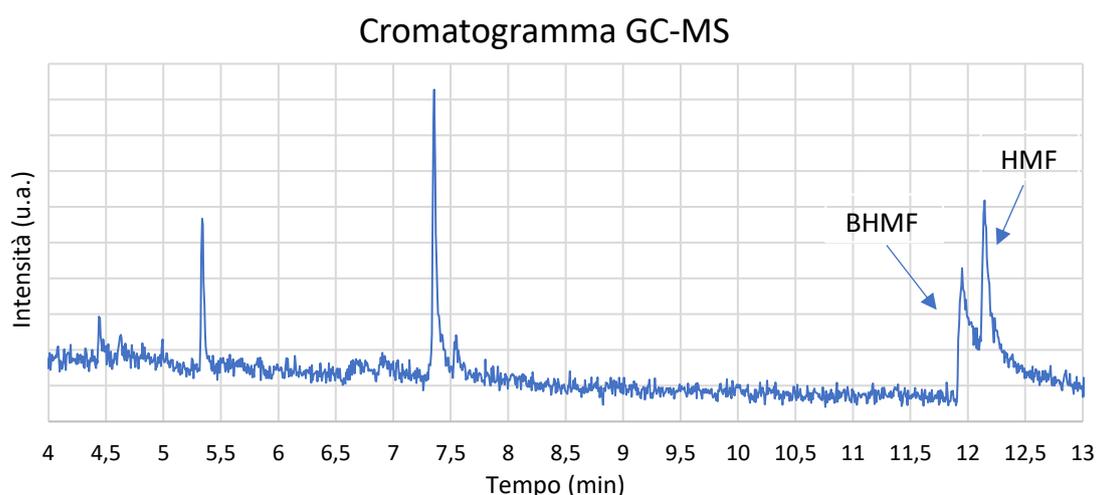


Fig. 3.5.2: Spettro di massa che si ottiene dall'analisi del post reazione al GC-MS.

BHMF: 12 minuti, HMF: 12,5 minuti.

3.5.3 Cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC)

L'HPLC è una tecnica in chimica analitica utilizzata per separare e purificare i componenti in una miscela, per identificare ogni componente e per quantificare ciascun componente. Essa si basa su pompe in cui passa un solvente liquido pressurizzato contenente la miscela campione attraverso una colonna riempita con un materiale adsorbente solido. Ogni componente nel campione interagisce in modo diverso con il materiale adsorbente, causando diversi tempi di uscita per i diversi componenti e porta alla separazione dei componenti mentre scorrono sulla colonna cromatografica nella quale vengono trattenuti (ogni sostanza si trattiene in modo diverso). La cromatografia può essere definita come un processo di trasferimento di massa che coinvolge l'adsorbimento. L'HPLC si basa su pompe in cui circola un liquido in pressione detto fase mobile ed una miscela campione attraverso una colonna riempita con un adsorbente detta fase stazionaria, che porta alla separazione dei componenti del campione. Il componente attivo della colonna, l'adsorbente, è tipicamente un materiale granulare costituito da particelle solide (ad esempio silice, polimeri, ecc) di dimensioni 2-50 micrometri. I componenti della miscela campione sono separati gli uni dagli altri a causa dei diversi gradi di interazione con le particelle adsorbenti. Il liquido in pressione è tipicamente una miscela di solventi (ad esempio acqua, acetonitrile e / o metanolo). La sua composizione e la temperatura gioca un ruolo importante nel processo di separazione influenzando le interazioni che avvengono tra i componenti del campione e adsorbente. Queste interazioni sono di natura fisica, come dispersiva, dipolo-dipolo e ionica, più spesso una loro combinazione. *Per analizzare i campioni delle prove catalitiche sono stati utilizzati due HPLC diversi, che differiscono sia per il tipo di colonna che per il tipo di rivelatore, oltre che allo strumento in sé. Entrambi sono HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity Series.*

Il primo strumento è dotato di rivelatore DAD UV-Vis e per la separazione delle molecole di reagente e prodotti è stata utilizzata una colonna C-18 (Core Shell) Agilent POROshell 120 4.6x100 mm con diametro delle particelle pari a 2,7 μ m. La colonna utilizzata è caratterizzata da una fase stazionaria composta da sfere di silice di piccola dimensione alla cui superficie è legata una catena alchilica di 18 atomi di carbonio. In questo modo si sfrutta il principio della cromatografia a fase inversa dove la fase stazionaria è apolare, quindi più affine a molecole apolari e l'eluente polare così da far correre più velocemente le molecole polari, più affini all'eluente. Infatti, le molecole più polari presentano tempi di ritenzione minori di quelle meno polari che eluiscono più lentamente. Al fine di limitare il tempo di analisi, l'eluizione viene eseguita in gradiente diminuendo la polarità dell'eluente e favorendo l'uscita successiva delle molecole più apolari. Quest'analisi, che richiede tempi ridotti, è stata effettuata per quantificare velocemente la conversione di HMF e la resa in BHMF. L'eluizione viene condotta con eluizione a gradiente partendo da una miscela 10:90 Acetonitrile:Acqua, mantenendo questo rapporto tra i due eluenti per i primi 3 minuti. Nel tempo

viene diminuita la polarità dell'eluente aumentando il rapporto Acetonitrile:Acqua: dopo 3 minuti viene aumentato a 50:50 e dopo altri 4 minuti a 70:30 (vedi fig 3.5.3).

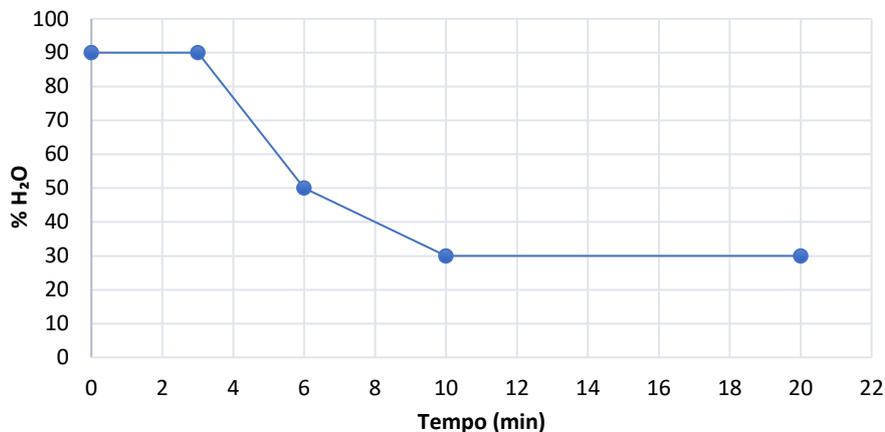


Fig. 3.5.3: Rampa di eluizione di lavoro durante l'analisi HPLC-DAD.

L'eluizione viene condotta per un totale di 20 minuti ad un flusso costante di 0.7mL/min e mantenendo la colonna ad una temperatura di 30°C. A seguito di ogni eluizione viene effettuata un'operazione di post-run della durata di 5 minuti in cui viene reimpostata la composizione di eluizione iniziale in maniera graduale così da non sottoporre la colonna a sbalzi di pressione eccessivi. Durante l'eluizione vengono registrati i segnali acquisiti a 5 diverse lunghezze d'onda: 284.0 nm, 223.0 nm, 192.0 nm, 250.0 nm e 215.0 nm. Le aree relative ai composti analizzati sono state misurate alla lunghezza d'onda in cui presentano il massimo assorbimento, ovvero 284.0 nm per l'HMF e 223.0 per il BHMF. La quantificazione di HMF e BHMF è stata effettuata mediante una precedente taratura eseguita con standard commerciali. Ogni campione viene preparato tramite una diluizione 1:7, in questo modo anche nel caso in cui non fosse avvenuta reazione e quindi si avesse una conversione dell'HMF pari a zero, l'area misurata tramite HPLC corrisponderebbe ad una concentrazione che rimane all'interno dell'intervallo di linearità utilizzato effettuando la retta di taratura. In Fig. 3.5.3(a) viene riportato un esempio del cromatogramma che si ottiene dall'analisi del post reazione. A 2,5 minuti e 3 minuti si riescono a vedere i picchi rispettivamente di BHMF e HMF.

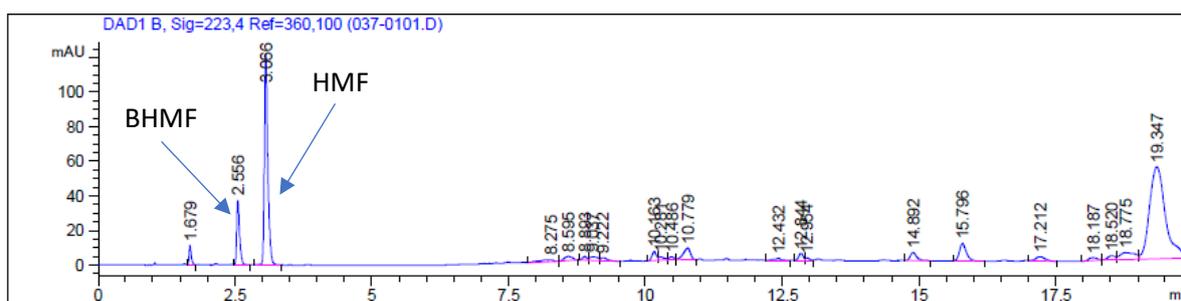


Fig. 3.5.3(a): Cromatogramma che si ottiene dall'analisi del post reazione all'HPLC-DAD.

BHMF: 2,5 minuti, HMF: 3 minuti.

Il secondo strumento utilizzato è un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity Quaternary LC dotato di rivelatore ad indice di rifrazione (RID). Per queste analisi è stata utilizzata una colonna Agilent Technologies Hi-Plex Pb (300 x 7.7 mm), il cui impaccamento consiste in una resina solfonata stirene-divinil benzene associata con lo ione metallico Piombo. La ramificazione della resina microporosa (con un diametro dei pori pari a 9µm) permette di separare i composti in base al peso molecolare mentre la funzionalità solfonica permette di separare i composti tramite il principio di esclusione ionica. In più, la presenza dello ione metallico aumenta la risoluzione grazie al meccanismo di scambio di legante. Il metodo consiste in una eluizione isocratica con acqua UPP come eluente, necessaria intrinsecamente per poter utilizzare il RID come rivelatore. Il flusso è pari a 0.600 mL/min mentre il volume di iniezione è pari a 20µL. Il compartimento della colonna è stato termostato a 80°C mentre il RID è stato mantenuto ad una temperatura costante di 40°C. Il metodo ha una durata totale di 43 min, tempo necessario per far eluire tutti i composti presenti nella miscela.

In Fig. 3.5.3(b) viene riportato un esempio del cromatogramma che si ottiene dall'analisi del post reazione. A 27-28 minuti si vede il picco del BHMF, a 40-41 minuti si vede il picco dell'HMF e a 36 minuti c'è il picco del BHMTHF.

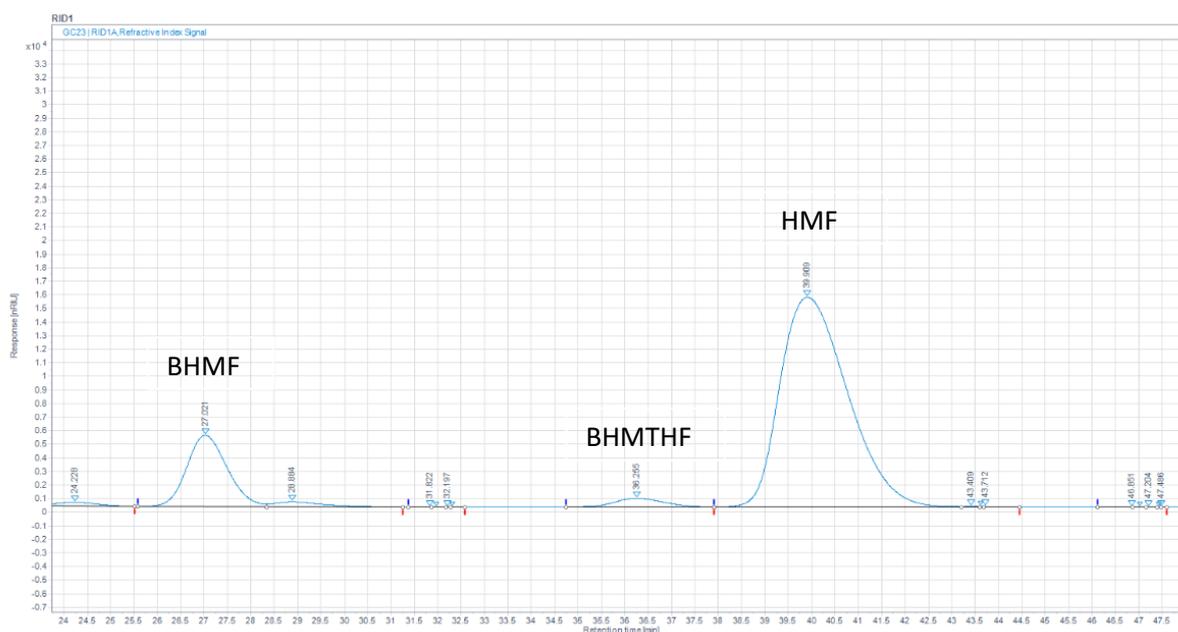


Fig. 3.5.3(b): Cromatogramma che si ottiene dall'analisi del post reazione all'HPLC-RID.

BHMF: 27-28 minuti, BHMTHF: 36 minuti, HMF: 40-41 minuti.

Capitolo 4: DISCUSSIONE DEI RISULTATI

4.1 STUDIO DEL CATALIZZATORE COMMERCIALE Pt/C

Inizialmente è stato eseguito uno screening utilizzando un catalizzatore commerciale di Pt/C al 5 wt% di fase attiva per ottimizzare l'effetto delle diverse condizioni di reazione ovvero cambiando temperatura, tempo e pressione. Per ogni prova il sistema di riscaldamento impiega circa 20/30 minuti a raggiungere la temperatura desiderata, quindi la miscela di reazione resta in contatto con il catalizzatore per un tempo leggermente maggiore. Tutte le prove sono state effettuate cercando di uniformare queste tempistiche e considerando il tempo 0, il momento in cui il reattore raggiunge la T impostata. Per l'analisi GC-FID è stato aggiunto ad ogni post reazione l'1-esanolo, utilizzato come standard e l'Isopropanolo usato come solvente per portare a volume la soluzione da iniettare. Il rapporto molare HMF/Pt, pari a 200/1 è stato mantenuto costante in ogni prova.

Effetto del tempo di reazione

Inizialmente sono state effettuate delle prove a 70 °C fermando la reazione a diversi tempi. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,050M, pressione di H₂ molecolare 10 bar e rapporto molare HMF/Pt pari a 200/1. Tali prove sono state effettuate al tempo zero, ovvero nel momento in cui il sistema raggiungeva la temperatura di reazione, dopo 30 minuti, 1 ora, 1,5 ore, 2 ore e 3 ore. In grafico 4.1.1 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove a diversi tempi di reazione. Viene inoltre aggiunto il risultato ottenuto per il campione "Bianco" ovvero senza introduzione di idrogeno molecolare durante la reazione.

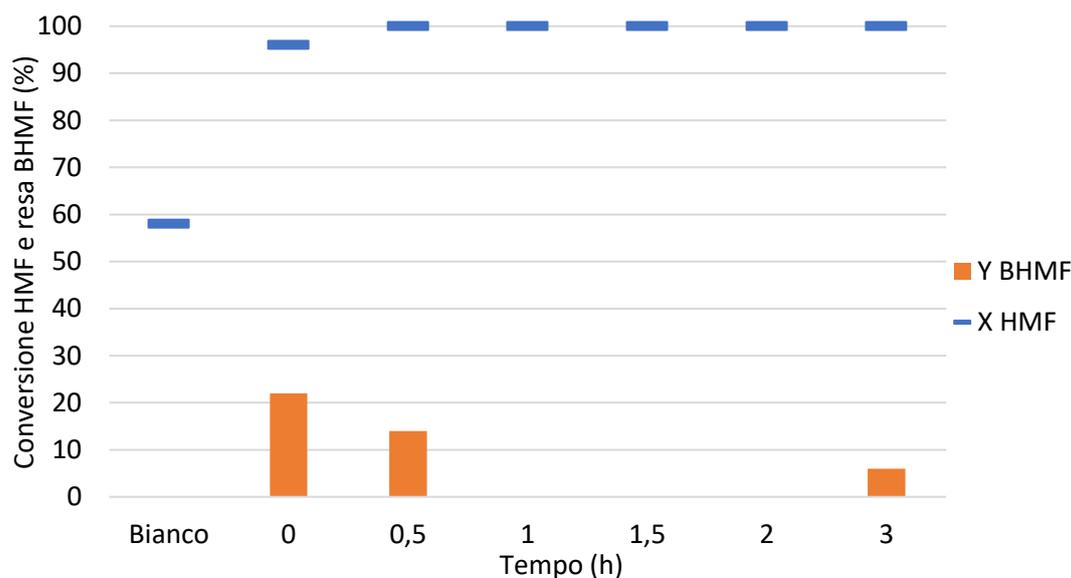


Grafico 4.1.1: Effetto del tempo di reazione sulla conversione del HMF (X %) e resa in BHMf (Y %).
 Condizioni di reazione: $[HMF]=0,050M$, $T=70\text{ }^{\circ}C$, $P_{H_2}=10\text{ bar}$, rapporto molare HMF/Pt= 200/1.

Il valore ottenuto con la prova in bianco mostra come anche senza la presenza di idrogeno l'HMF subisca una conversione di poco minore del 60%. La risposta a questo fenomeno è spiegata dall'adsorbimento dell'HMF sul catalizzatore Pt/C 5 wt%. Questo porta ad avere per ogni prova effettuata una quantità di HMF minore rispetto a quella attesa in quanto gran parte viene assorbita dal carbone. Dal grafico, inoltre è possibile osservare che, già al tempo zero, si raggiunge una conversione di HMF superiore al 90%. Aumentando il tempo di reazione si arriva a conversione 100% di HMF mentre la resa in BHMf subisce un calo presentando un valore nullo per i tempi di 1, 1,5 e 2 ore. È probabile che a tempi elevati i valori elevati di C-Loss, che sono visibili nel grafico, siano dovuti in parte al fenomeno di adsorbimento dell'HMF sul catalizzatore e in parte dovuti alla formazione di BHMTf, prodotto successivo di riduzione del BHMf.

Effetto della temperatura di reazione

Sono state effettuate delle prove alle pressioni di 5 e 10 bar cambiando la temperatura di reazione. Per le prove a 5 bar è stato utilizzato un tempo di reazione pari a 30 minuti mentre per le prove a 10 bar si è utilizzato un tempo pari a 1 ora. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,050M e rapporto molare HMF/Pt pari a 200/1. In grafico 4.1.2 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMf ottenuti per le prove svolte alla pressione di 5 bar a diverse temperature di reazione.

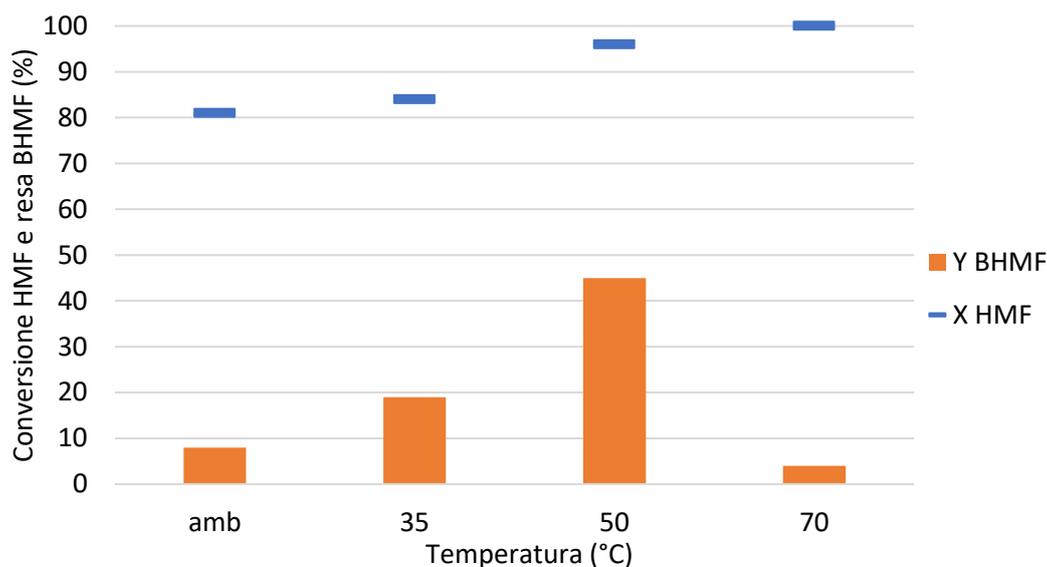


Grafico 4.1.2: Effetto della temperatura sulla conversione del HMF (X %) e resa in BHMf (Y %).
 Condizioni di reazione: $[HMF]=0,050M$, $t=30\text{ min}$, $P_{H_2}=5\text{ bar}$, rapporto molare $HMF/Pt=200/1$.

Dal grafico si osserva che un aumento della temperatura porta ad un aumento della conversione di HMF mentre per la resa del BHMf si ha un andamento diverso: cresce con l'aumento della temperatura fino ad un massimo (50 °C) per poi calare. Il caso migliore tra conversione e resa è la reazione avvenuta a 50°C, 5 bar, migliore anche in termini di C-Loss. È probabile che a temperature elevate, 70°C, la cinetica favorisca la formazione del prodotto di reazione BHMTHF che va a riempire l'ammacco al carbonio che aumenta passando da 50 a 70°C.

In grafico 4.1.3 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMf ottenuti per le prove svolte alla pressione di 10 bar a diverse temperature di reazione.

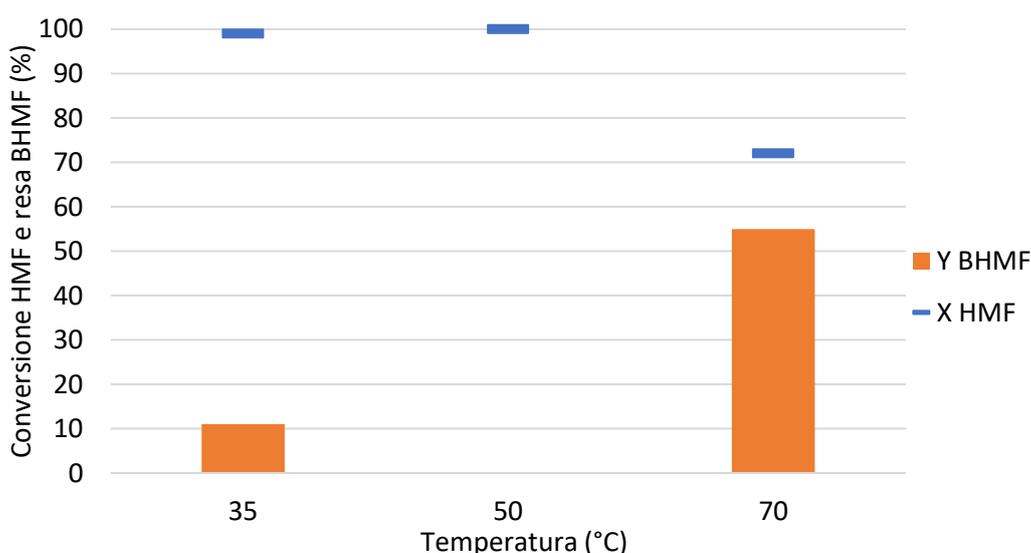


Grafico 4.1.3: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMf (Y %) ottenuti a diverse temperature.
 Condizioni di reazione: $[HMF]=0,050M$, $t=1\text{ h}$, $P_{H_2}=10\text{ bar}$, rapporto molare $HMF/Pt=200/1$.

È evidente che la condizione migliore aumentando sia il tempo di reazione che la pressione sia la prova svolta a 70°C dove abbiamo un valore molto alto in termini di resa di BHMF. È probabile che aumentando il tempo e la pressione di idrogeno la reazione evolva in condizioni più spinte riuscendo a desorbire il prodotto desiderato mentre a temperature più basse è probabile che l'HMF rimanga adsorbito sul catalizzatore spiegando così gli altri valori di C-Loss ottenuti.

Effetto della pressione

Sono state effettuate delle prove cambiando la pressione di idrogeno durante la reazione. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,050 M, temperatura di reazione 35 °C, tempo di reazione 1 ora e rapporto molare HMF/Pt pari a 200/1. Tali prove sono state effettuate alla pressione di 1, 5 e 10 bar. In grafico 4.1.4 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte a diverse pressioni di idrogeno molecolare.

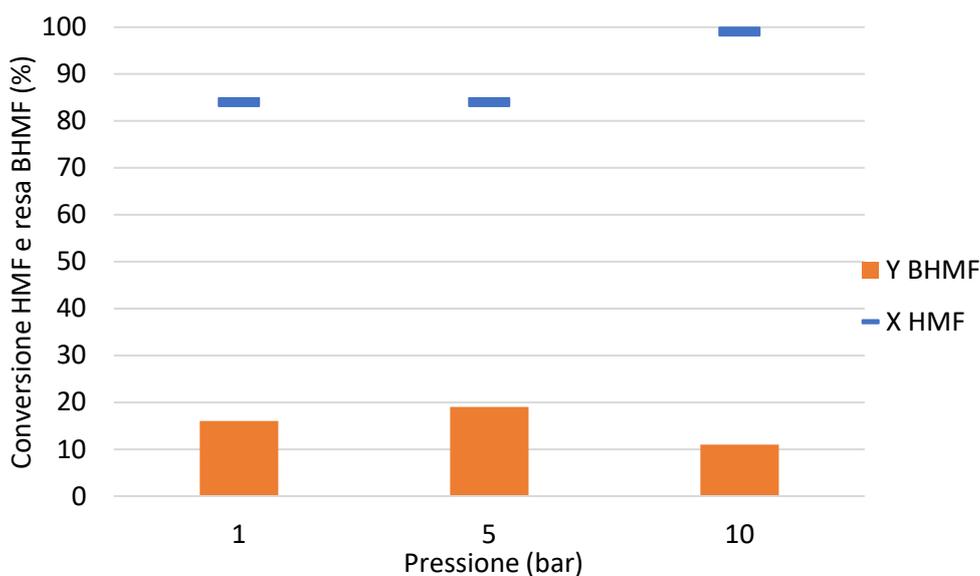


Grafico 4.1.4: Effetto della pressione sulla conversione del HMF (X %) e resa in BHMF (Y %).
Condizioni di reazione: [HMF]= 0,050M, T= 35°C, rapporto molare HMF/Pt= 200/1, t= 1h.

Dal grafico si osserva che aumentando la pressione, aumenta la conversione di HMF. La resa di BHMF più bassa si riscontra per la reazione svolta a 10 bar per 1 ora, caso in cui la conversione di HMF mostra un aumento significativo.

Studio dell'andamento dei picchi incogniti

Durante le prove eseguite sono stati monitorati i cromatogrammi ottenuti al gas cromatografo e si sono visti alcuni picchi non identificati oltre a quello dell'HMF e del BHMF. Si è cercato

quindi di studiare e di associare ad ogni picco incognito una possibile molecola come prodotto secondario della reazione di formazione del BHMF. Nella tabella 4.1.5 vengono riportati i dati numerici relativi ai sei test catalitici fatti durante lo studio del tempo di reazione. In particolare, vengono riportate le aree ottenute per i picchi non ancora tarati.

	Aree dei picchi incogniti per ciascun tempo					
t ritenzione	5,3 min	5,6 min	6,3 min	7,5 min	7,7 min	9,5 min
t (h)	Area X1/Ast	Area X2/Ast	Area X3/Ast	Area X4/Ast	Area X5/Ast	Area X6/Ast
0	0,0072	/	0,0070	0,0090	0,0067	0,0033
0,5	0,0138	0,0067	0,0180	0,0156	0,0148	/
1	0,0229	0,0148	0,0254	0,0307	0,0208	0,0217
1,5	0,0188	0,0335	0,0289	0,0558	0,0061	0,0272
2	0,0087	0,0291	0,0251	0,0521	0,0076	0,0326
3	0,0092	0,0056	0,0153	0,0116	0,0206	0,0048

Tabella 4.1.5: Risultati catalitici, espressi in rapporto tra le aree dei picchi incogniti e standard, ottenuti a diversi tempi di reazione. Condizioni di reazione: $[HMF]= 0,05 M$, Temperatura di reazione= $70^{\circ}C$, $P_{H_2}= 10bar$.

Le aree dei picchi incogniti sono state normalizzate per poter essere confrontate avendo notato che le aree dello standard non erano sempre uguali per le diverse prove. Sulla base delle aree trovate per le diverse prove è stato costruito un grafico per vedere meglio i trend dei prodotti di reazione (vedi Fig. 4.1.5).

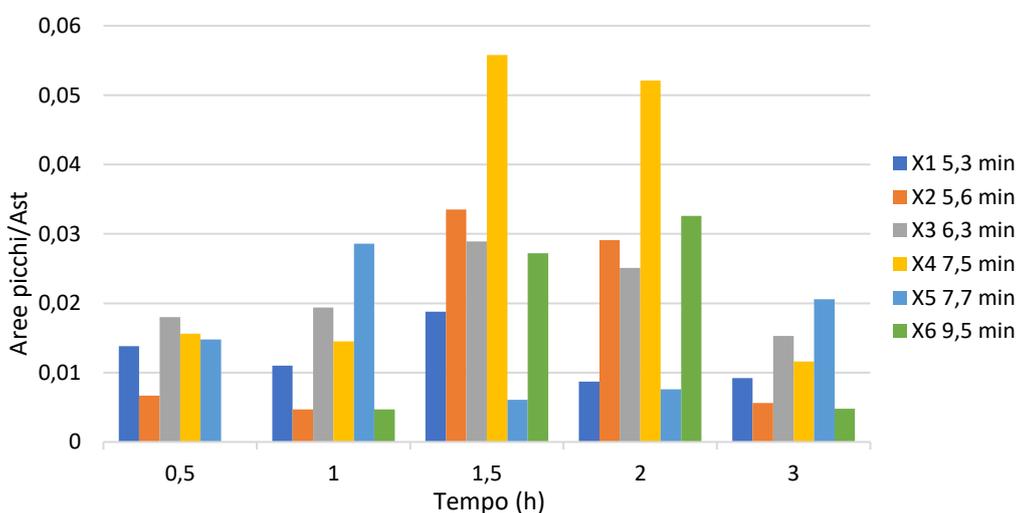


Fig. 4.1.5: Istogramma che mostra le aree dei picchi incogniti per ciascuna prova eseguita. Condizioni di reazione: $[HMF]= 0,050M$, rapporto molare $HMF/Pt= 200/1$, $T= 70^{\circ}C$, $P_{H_2}= 10bar$.

Dal grafico si vedono diversi trend, per esempio, la sostanza X4 aumenta nel tempo fino a un massimo (tempo di reazione 1,5 ore) per poi diminuire. Lo stesso andamento si può notare per le sostanze X2 (5,6 min) e X3 (6,3 min) che hanno sempre come massimo il tempo di reazione

di 1,5 ore. Per quanto riguarda la sostanza a 9,5 min questa non è presente al tempo zero ma inizia a formarsi solo dopo 30 minuti di reazione aumentando fino a un massimo a 2 ore per poi diminuire.

Dalle corrispondenze ottenute con l'analisi GC-MS è stato possibile identificare alcuni dei picchi incogniti (vedi tabella 4.1.6) per i tempi di reazione di 2 e 3 ore.

Tempi di ritenzione (min)	GC-MS PER TEMPO DI REAZIONE 3H		GC-MS PER TEMPO DI REAZIONE 2H	
	Molecola proposta	Match	Molecola proposta	Match
4,435	2-esanone	80	2-esanone	53
4,611	2-esanolo	40	2-esanolo	78
5,331	2,3-diidro-2,5-dimetilfurano	15	2,3-diidro-2,5-dimetilfurano	22
6,611	5-metilFurfuril alcool	53	5-metilFurfuril alcool	64
6,894	2,5-esandione	64	2,5-esandione	25
8,752	/	/	1,2-esandiolo	85

Tabella 4.1.6: Molecole assegnate a ciascun tempo secondo l'analisi GC-MS per tempi di reazione 3h e 2h.

Sulla base di queste considerazioni e confrontando i tempi di ritenzione dei diversi cromatogrammi fra loro (GC-FID e GC-MS) si è cercato di assegnare una possibile molecola per ogni picco incognito. I risultati vengono riportati in tabella 4.1.7.

Tempi di ritenzione GC (min)	Molecola assegnata
5,3	2-esanone
5,6	2-esanolo
6,3	2,3-diidro-2,5-dimetilfurano
7,5	5-metilfurfuril alcool
7,7	2,5-esandione
9,5	1,2-esandiolo

Tabella 4.1.7: Identificazione dei picchi incogniti tramite tempi di ritenzione.

Condizioni di reazione: [HMF]= 0,050M, T= 70°C, P_{H2}= 10bar.

Questo procedimento è stato ripetuto per lo studio della temperatura di reazione. Sulla base delle aree trovate per le diverse prove è stato costruito un grafico per vedere meglio i trend dei prodotti di reazione cambiando la temperatura di reazione (Vedi Fig. 4.1.8).

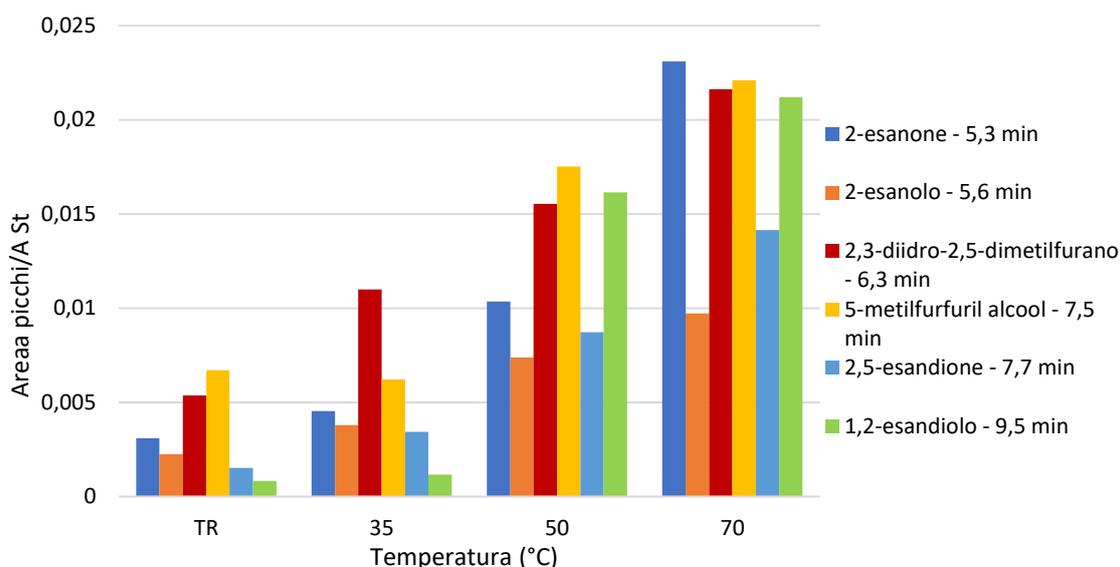


Fig. 4.1.8: Istogramma che mostra le aree dei picchi incogniti per ciascuna prova eseguita. Condizioni di reazione: $[HMF]= 0,050 M$, $t= 30 min$, $P_{H_2}= 5 bar$, $TR= temperatura ambiente$.

Come si può osservare dai vari andamenti, la concentrazione dei prodotti incogniti cresce aumentando la temperatura della reazione il che significa che aumentando la temperatura vengono favoriti i prodotti di riduzione successivi al BHMF.

Conclusioni

Durante l'uso del catalizzatore commerciale Pt/C 5 wt% si è cercato di studiare un possibile andamento variando diversi parametri di reazione quali temperatura, tempo e pressione. I risultati ottenuti sono da studiare maggiormente in quanto da una prova effettuata senza idrogeno si è visto che circa il 60% dell'HMF viene assorbito dal carbone. Questo ha portato a trovare dei valori molto elevati di C-Loss. Quindi l'ammacco al carbonio che si è ottenuto è dato in parte dal fenomeno di adsorbimento dell'HMF sulla superficie del catalizzatore Pt/C e in parte dalla formazione di prodotti secondari di riduzione sia dell'HMF che del BHMF. Le condizioni migliori di reazione studiate e trovate per questo catalizzatore sono a 30 minuti, 5 bar e 50°C utilizzando una concentrazione di HMF 0,050M e un rapporto HMF/Pt pari a 200/1.

Oltre a questo, durante la reazione di idrogenazione si sono individuati altri possibili prodotti di reazioni consecutive di degradazione dell'HMF e del BHMF. In Fig. 4.1.9 vengono riportati tutti i possibili prodotti di idrogenazione e reazioni consecutive per la reazione studiata.

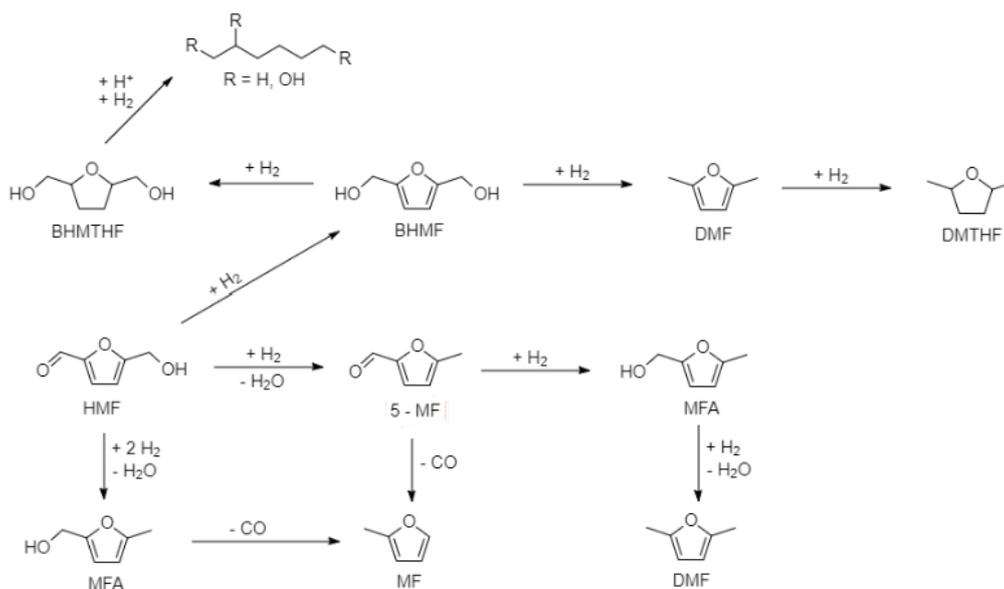


Fig. 4.1.9: Possibili reazioni di idrogenazione e idrogenolisi che coinvolgono l'HMF. HMF: idrossimetilfurfurale, 5MF: 5-metilfurfurale, MFA: 5-metilfurfuralcool, MF: 2-metilfurano, DMF: 2,5-dimetilfurano, BHMTHF: 2,5-diidrossimetilfurano, DMTHF: 2,5-dimetiltetraidrofurano, BHMTHF: 2,5-diidrossimetiltetraidrofurano, prodotti lineari di apertura dell'anello con R= H, OH.

Le molecole identificate sono per lo più prodotti di apertura dell'anello con successive reazioni di degradazione. In tabella 4.1.10 vengono riportate le molecole assegnate durante le prove fatte con i relativi tempi di ritenzione ottenuti dalle analisi eseguite sia al GC-MS che al GC-FID.

t ritenzione GC-MS (min)	t ritenzione GC-FID (min)	Molecola assegnata
4,4	5,3	2-esanone
4,6	5,6	2-esanolo
5,3	6,3	2,3-diidro-2,5-dimetilfurano
6,6	7,5	5-metilfurfuril alcool
6,9	7,7	2,5-esandione
8,7	9,5	1,2 - esandiolo

Tabella 4.1.10: Tempi di ritenzione dei principali prodotti secondari di reazione ottenuti per diversi campioni.

4.2 STUDIO CATALITICO SU CATALIZZATORI HOME-MADE A BASE DI Pt/TiO₂

In un primo momento è stato preparato, mediante incipient wetness impregnation, un catalizzatore Pt/TiO₂ con contenuto metallico del 0,5 wt%. Poiché alcuni dei risultati ottenuti con il catalizzatore commerciale risultavano difficilmente comprensibili a causa del bilancio al carbonio molto basso, dovuto in parte all'adsorbimento di HMF sul carbone attivo, su questi sistemi supportati su TiO₂ si è verificata anche la procedura analitica. La Titania, infatti, con un

area superficiale molto più bassa, non dovrebbe dare problemi di adsorbimento. Sul catalizzatore allo 0,5 wt% sono stati quindi effettuati una serie di test analizzando il fine reazione sia con la metodologia GC che con la metodologia HPLC. Successivamente si sono ottimizzate le condizioni di reazione (temperatura, rapporto HMF/Pt e pressione di H₂).

Successivamente è stato preparato un catalizzatore Pt/TiO₂ con contenuto metallico del 1,5 wt% e su questo campione sono stati approfonditi alcuni studi preliminari già effettuati con il materiale a più basso contenuto di Pt. Inoltre, si è effettuato un confronto tra i due sistemi nelle condizioni di reazione ottimizzate.

4.2.1 Ottimizzazione delle condizioni di analisi di fine reazione

Utilizzando il catalizzatore a basso contenuto di Pt sono stati effettuati numerosi test catalitici e su tutti i test sono stati analizzati mediante analisi GC e HPLC-DAD per confrontare i risultati in termini di resa, selettività e C-Loss. I dati ottenuti sono riportati in tabella 4.2.1.

Nome	Parametri		GC				HPLC				Variazione parametri
	T (°C)	P (bar)	X HMF	Y BHMF	S BHMF	C-Loss	X HMF	Y BHMF	S BHMF	C-Loss	
PROVE STUDIO DELLA TEMPERATURA											
GC17	50	10	19	2	11	89	10	10	100	0	T
GC23	70	10	60	8	13	87	26	18	68	32	T
GC28	90	10	49	10	20	80	40	20	37	63	T
PROVA STUDIO SUL RAPPORTO MOLARE HMF/Pt											
GC16	50	5	24	5	22	78	13	12	91	9	HMF/Pt 200/1
GC18	50	5	55	8	14	86	5	4	18	82	HMF/Pt 400/1
GC19	50	5	32	0	0	100	0	0	0	-	HMF/Pt 1000/1
PROVE DI DISATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE											
GC23	70	10	60	8	13	87	26	18	68	32	I° uso
GC31	70	10	44	18	42	58	35	22	65	36	II° uso
GC32	70	10	34	11	33	67	18	13	72	28	III° uso
PROVE SVOLTE CAMBIANDO AMBIENTE DI REAZIONE											
GC33	70	10	61	9	15	85	57	10	17	83	lpr-OH
GC34	70	10	47	9	19	81	28	4	14	86	Acetonitrile
GC35	70	10	48	5	11	90	14	9	61	39	AcCN:H ₂ O 1:1
GC42	70	10	47	11	24	77	85	3	4	96	Toluene

Tabella 4.2.1: Risultati di resa, conversione, selettività e C-Loss ottenuti sia per le analisi GC che per l'HPLC-DAD.

Le condizioni di reazione sono riportate in tabella; t= 1h.

Come si può notare dai dati in tabella, sono state eseguite prove variando la temperatura, cambiando rapporto HMF/Pt e anche cambiando il solvente di reazione. Per tutte le prove si

nota una grande differenza tra i risultati ottenuti all'analisi GC e all'analisi HPLC-DAD. Per entrambe le analisi i valori di resa di BHMF risultano simili ma molto differente è la conversione dell'HMF che risulta sempre molto maggiore dall'analisi GC portando in questo caso ad un bilancio al carbonio molto scarso. Questi risultati sembrano mostrare che ci siano problemi per l'analisi dell'HMF nelle condizioni GC utilizzate. Potrebbe essere per esempio ipotizzato che l'HMF decomponga in parte quanto vaporizzato a 250°C nell'iniettore portando a valori incoerenti sulla sua conversione.

Sono inoltre state eseguite prove per verificare se vi era una possibile disattivazione del catalizzatore. I dati HPLC hanno un senso ovvero mostrano che utilizzando lo stesso catalizzatore per più volte la selettività nei confronti del BHMF cala così come aumenta l'ammancio al carbonio. Anche qui la differenza maggiore si nota per i dati al GC.

Sulla base di questi confronti si considera il dato più attendibile quello ottenuto con l'HPLC-DAD, anche se questo non permette di ottenere informazioni sui sottoprodotti che si possono formare. Per questo motivo, negli studi successivi si sono effettuate le prove con entrambe le metodologie analitiche ma il GC è stato utilizzato solo allo scopo di verificare la presenza di sottoprodotti mentre i valori di conversione dell'HMF e di resa in BHMF sono stati calcolati utilizzando le analisi HPLC-DAD. In caso di basso bilancio al carbonio i campioni sono stati analizzati anche tramite HPLC-RID e GC-MS per identificare gli eventuali sottoprodotti.

4.2.2 Studio delle prestazioni catalitiche del catalizzatore Pt/TiO₂ al 0,5 wt%

Effetto del rapporto molare HMF/Pt

Sono state effettuate delle prove cambiando il rapporto molare HMF/Pt durante la reazione. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,050M, temperatura di reazione 50°C, tempo di reazione 1 ora e pressione di H₂ molecolare 5 bar. In grafico 4.2.2 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte utilizzando un rapporto molare HMF/Pt di 200, 400 e 1000.

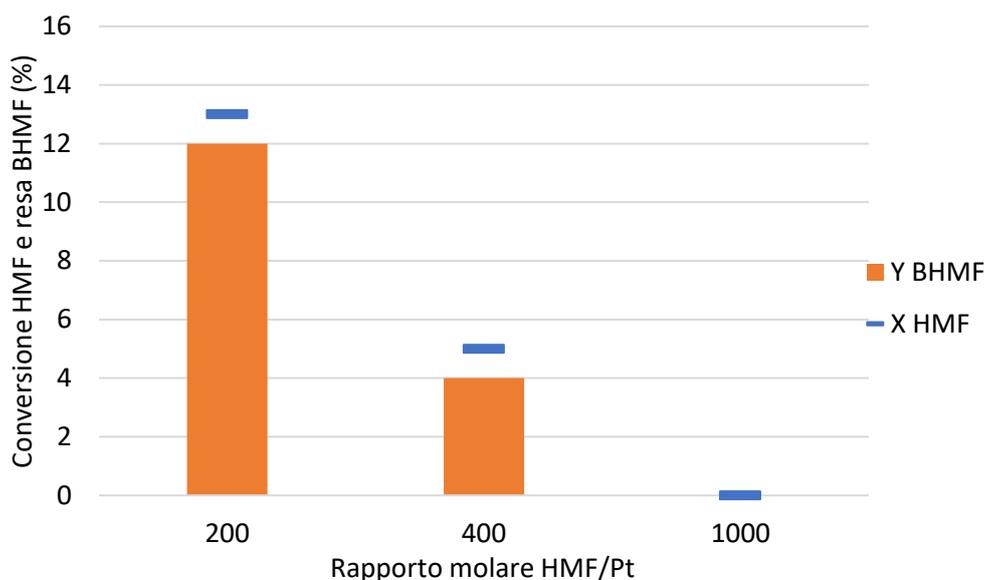


Grafico 4.2.2: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diversi rapporti HMF/Pt.
 Condizioni di reazione: $[HMF]=0,050M$, $T=50^{\circ}C$, $t=1h$, $P_{H_2}=5bar$.

A primo impatto si può notare quanto il catalizzatore sia poco attivo in quanto non si raggiungono in nessuno dei casi valori di conversione di HMF elevati. Il peggior risultato, comunque si ottiene per la reazione con rapporto 1000 essendo sia la conversione di HMF che la resa di BHMF nulle. Il rapporto HMF/Pt 200/1 sembra essere il rapporto giusto nei confronti della riduzione a BHMF mentre per il rapporto 400/1 sia la conversione di HMF che la resa di BHMF diminuiscono. Nelle condizioni testate il catalizzatore ha mostrato una riduzione della reattività dato dell'aumento di HMF. Questo porta a pensare ad una possibile saturazione dei siti attivi del catalizzatore man a mano che aumentiamo la concentrazione di HMF.

Effetto della temperatura di reazione

Sulla base delle prove effettuate in precedenza si è deciso di mantenere come rapporto HMF/Pt 200/1 e successivamente sono state effettuate delle prove cambiando la temperatura durante la reazione. Le prove sono state condotte a 10 bar per ciascuna temperatura e si è utilizzata una concentrazione di HMF pari a 0,050M con un tempo di reazione pari a 1 ora.

In grafico 4.2.3 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte alle temperature di 50, 70 e 90°C alla pressione di 10 bar.

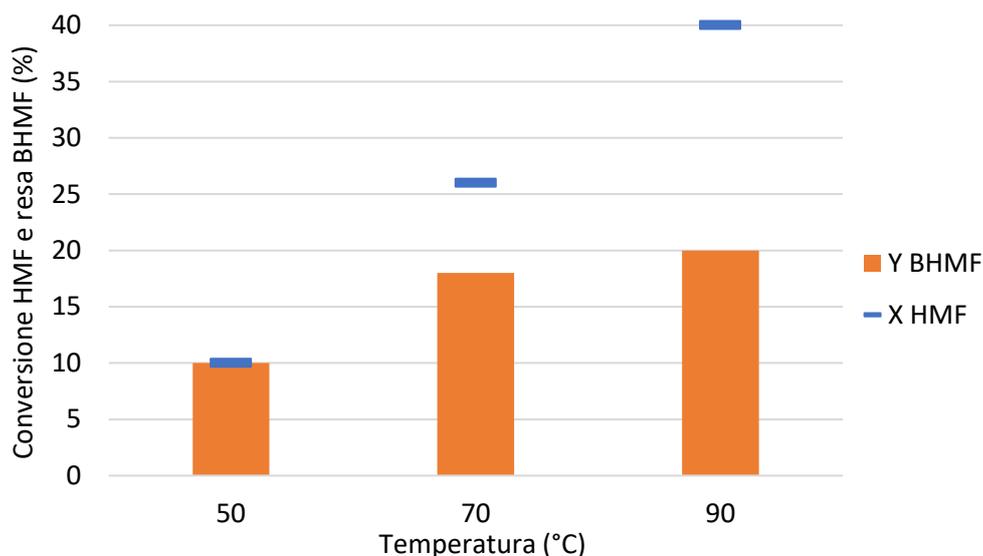
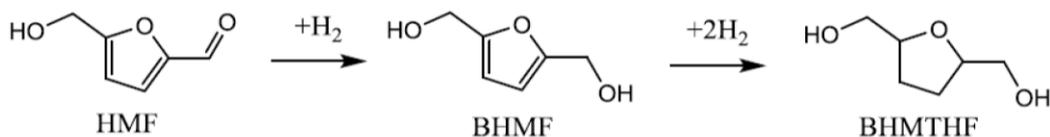


Grafico 4.2.3: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diverse temperature.
 Condizioni di reazione: $[HMF] = 0,050M$, rapporto molare HMF/Pt 200/1, $t = 1 h$, $P_{H_2} = 10 bar$.

Per tutte e tre le prove si vede un andamento che aumenta con la temperatura. La resa di BHMF aumenta andando a temperature più alte ma aumenta anche C-Loss. Questo è dovuto dal calo della selettività nei confronti del BHMF e dal fatto che in queste condizioni la reazione sembra essere selettività nei confronti di altri prodotti di riduzione successiva. È stata effettuata quindi l'analisi HPLC-RID per vedere a cosa fosse dovuto il valore di C-Loss trovato. È possibile quindi affermare che dai dati ottenuti il C-Loss durante la reazione è dovuto alla formazione di BHMTHF, prodotto di riduzione successivo al BHMF (Schema 2).



Schema 2: Schema di reazione per la riduzione dell'HMF fino a BHMTHF.

Effetto del Solvente

Sono state effettuate delle prove cambiando il solvente di reazione ovvero non più utilizzando acqua ma Toluene, Isopropanolo, Acetonitrile e una soluzione di Acetonitrile:Acqua 1:1. Le prove sono state condotte a 70°C, caso migliore dalle precedenti prove, e sono state confrontate con quella che utilizzava acqua come solvente. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,050M, tempo di reazione 1 ora, rapporto HMF/Pt 200/1, pressione di idrogeno 10 bar.

In grafico 4.2.4 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte in diversi solventi.

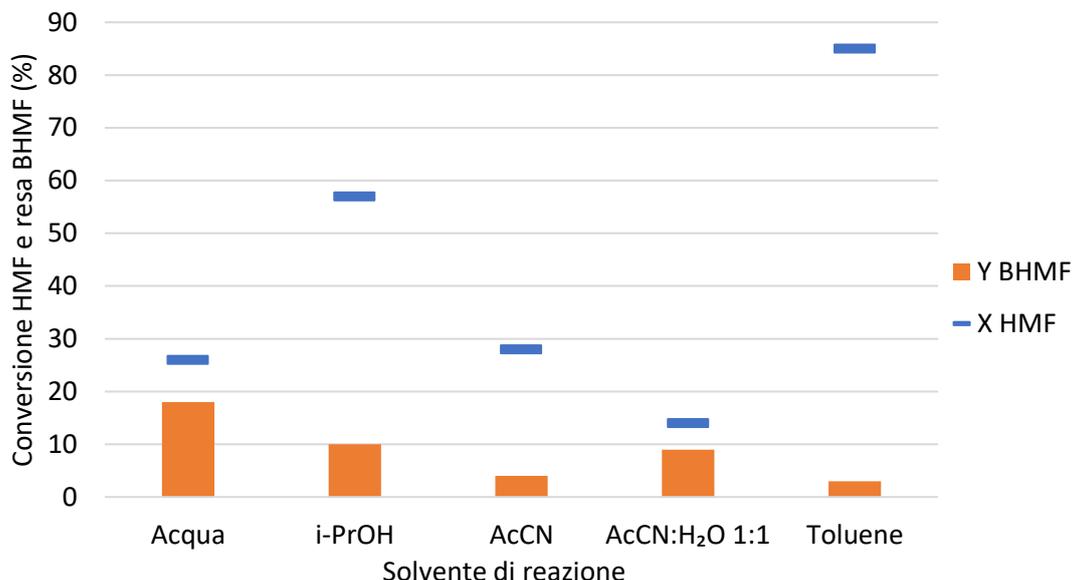


Grafico 4.2.4: Effetto del solvente sulla conversione del HMF (X %) e resa in BHMF (Y %).
 Condizioni di reazione: $[HMF] = 0,050M$, $T = 70\text{ }^{\circ}C$, $P_{H_2} = 10\text{ bar}$, $t = 1\text{ h}$, $HMF/Pt = 200/1$.
 AcCN= Acetonitrile; i-PrOH= Isopropanolo

Per le diverse prove il valore di conversione di HMF è quello che cambia maggiormente: per l'acqua e la soluzione di Acetonitrile:Acqua 1:1 si registra il valore più basso mentre si raggiungono valori più elevati con Isopropanolo o Toluene. La resa di BHMF assume dei buoni valori per i casi a bassa conversione di HMF mentre per l'Acetonitrile (AcCN) e il Toluene la resa è praticamente nulla: in quelle condizioni sicuramente il BHMF non è il prodotto principale della reazione ma ci saranno altri prodotti che si vedono come valore in C-Loss. Per il caso del Toluene l'ammancio al Carbonio è dovuto alla probabile perdita di parte del prodotto BHMF in quanto l'HMF è solubile in Toluene mentre il BHMF risulta solubile solo ad alte temperature. È possibile quindi che durante il raffreddamento a fine reazione parte del BHMF inizi ad essere insolubile nella soluzione e a precipitare sul fondo. L'Isopropanolo (i-PrOH) come ambiente di reazione non si mostra selettivo per la formazione di BHMF e dall'analisi HPLC-RID è possibile affermare che non si mostra selettivo nemmeno per il prodotto di riduzione successiva BHMTHF: in questo caso il C-Loss è dovuto a prodotti di degradazione successiva dell'HMF o del BHMF.

Disattivazione del catalizzatore

Sono state eseguite prove riutilizzando il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt% per vedere se questo subiva una disattivazione durante il riutilizzo. Le condizioni di reazione sono state mantenute

costanti per tutte le prove ovvero $[HMF]= 0,050M$, tempo di reazione 1 ora, temperatura $70^{\circ}C$ e pressione di 10 bar. In grafico 4.2.5 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per tutte le prove svolte.

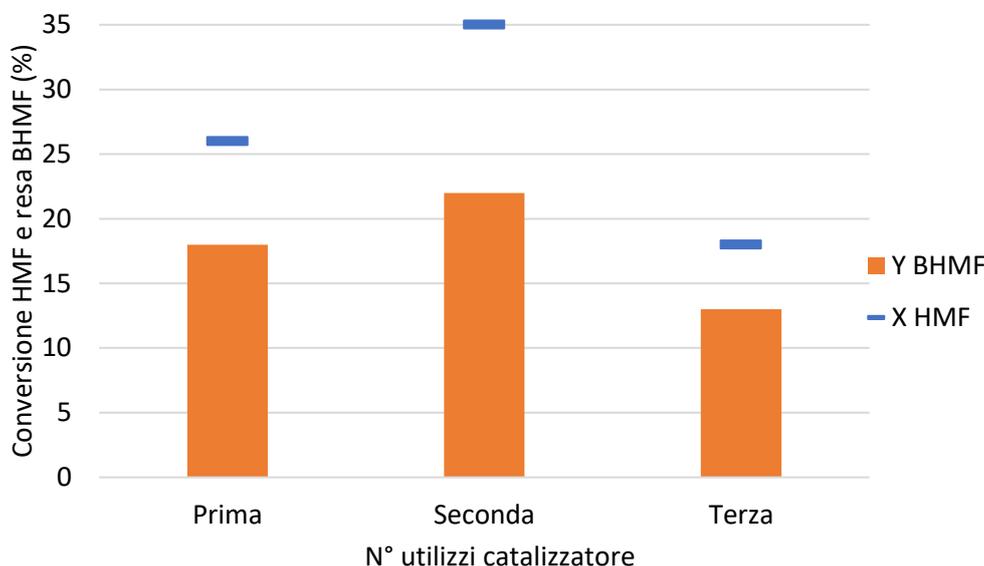


Grafico 4.2.5: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diversi riutilizzi del catalizzatore.

Condizioni di reazione: $[HMF]= 0,050M$, $T= 70^{\circ}C$, $t= 1h$, $P_{H_2}= 10bar$.

Dai dati ottenuti sembra che il catalizzatore durante il primo utilizzo si attivi e dal secondo mostri proprietà migliori avendo una resa di BHMF maggiore con un ammanco al Carbonio minore. Con il terzo utilizzo questi valori diminuiscono tanto da evidenziare una possibile disattivazione del catalizzatore.

Conclusioni

È stato sintetizzato un catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt% mediante incipient wetness impregnation e durante il suo utilizzo si è cercato di studiare la sua reattività nei confronti della reazione di riduzione dell'HMF variando diversi parametri di reazione quali temperatura, ambiente di reazione e rapporto molare HMF/Pt. Dai risultati ottenuti è emerso che il catalizzatore mostra una migliore attività per la reazione a $70^{\circ}C$ con un rapporto HMF/Pt di 200/1.

Sono state fatte anche diverse prove cambiando il solvente di reazione per verificare l'effetto di questo parametro sulla conversione dell'HMF e resa del BHMF. Oltre all'acqua è stato provato come solvente Toluene, Acetonitrile, Isopropanolo e una soluzione 1:1 di Acetonitrile:Acqua. Con il Toluene l'HMF mostra una conversione del 5% con un valore molto elevato di C-Loss. Questo problema è dovuto alla probabile perdita di parte del prodotto BHMF in quanto l'HMF è solubile in Toluene mentre il BHMF risulta solubile solo ad alte temperature. Durante il raffreddamento parte del BHMF potrebbe quindi precipitare ed essere perso. L'uso

di Isopropanolo (i-PrOH) come solvente di reazione porta ad una bassa selettività in BHMF. L'analisi HPLC-RID mostra che il C-Loss è dovuto a prodotti di degradazione dell'HMF o del BHMF.

4.3 STUDIO DELLE PRESTAZIONI CATALITICHE DEL CATALIZZATORE Pt/TiO₂ 1,5 wt%

Per meglio comprendere gli effetti di diversi parametri sulla reazione catalitica di idrogenazione dell'HMF sono state effettuate alcune prove utilizzando un catalizzatore a maggior contenuto di Pt (1,5 wt%). Come parametri operativi iniziali si sono utilizzati quelli ottimizzati durante lo studio del catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Quindi, le condizioni di reazione utilizzate sono: concentrazione di HMF in acqua 0,050M, temperatura di reazione 70°C, tempo di reazione 1 ora e pressione di H₂ 10 bar.

Effetto del rapporto molare HMF/Pt

In grafico 4.3.1 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte utilizzando un rapporto molare HMF/Pt di 200 e 400 per il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt%.

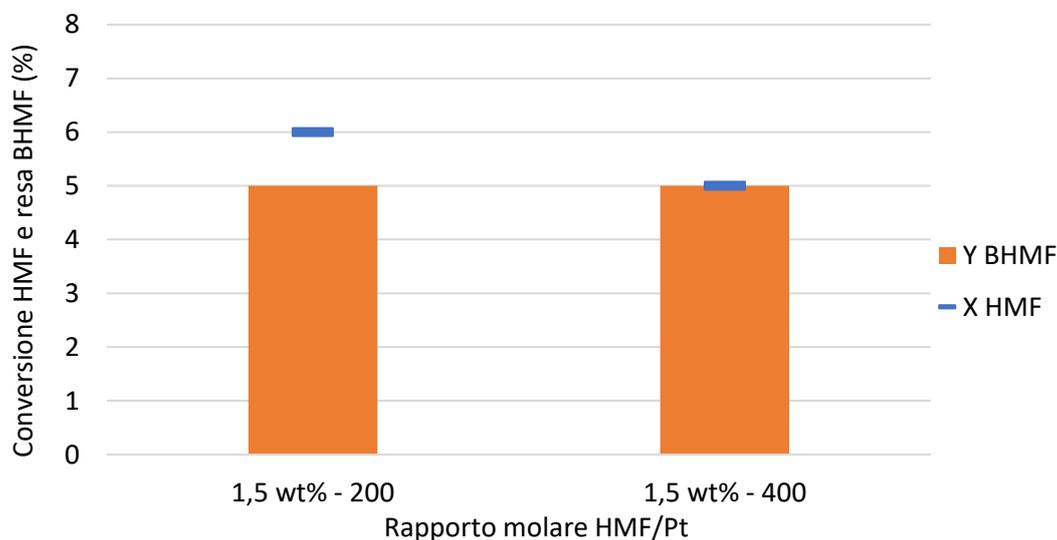


Grafico 4.3.1: Effetto del rapporto HMF/Pt sulla conversione del HMF e resa in BHMF utilizzando il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF] = 0,050M, T = 70°C, t = 1h, P_{H2} = 10bar.

Da questi risultati si nota che a contenuto metallico maggiore i valori di conversione di HMF e resa di BHMF non vengono influenzati in maniera particolare incrementando il rapporto HMF/Pt da 200 a 400 ma le prestazioni catalitiche sono molto scarse, con una bassa conversione

di HMF nelle condizioni ottimizzate in precedenza. Se questi dati vengono infatti messi a confronto con quanto ottenuto, nelle stesse condizioni, con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt% (grafico 4.3.2) si nota una differenza molto notevole. Il sistema Pt/TiO₂ 1,5 wt% infatti ha un'attività molto inferiore, paragonabile a quella ottenuta ad un alto rapporto HMF/Pt sul sistema Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Questi risultati sembrano indicare una migliore dispersione del metallo nel materiale con 0,5 wt% di Pt che porta ad un'attività decisamente più alta, ma solo a basso rapporto HMF/metallo. Aumentando l'HMF si evidenzia un fenomeno di saturazione dei siti attivi che tende ad uniformare l'attività di catalizzatori studiati.

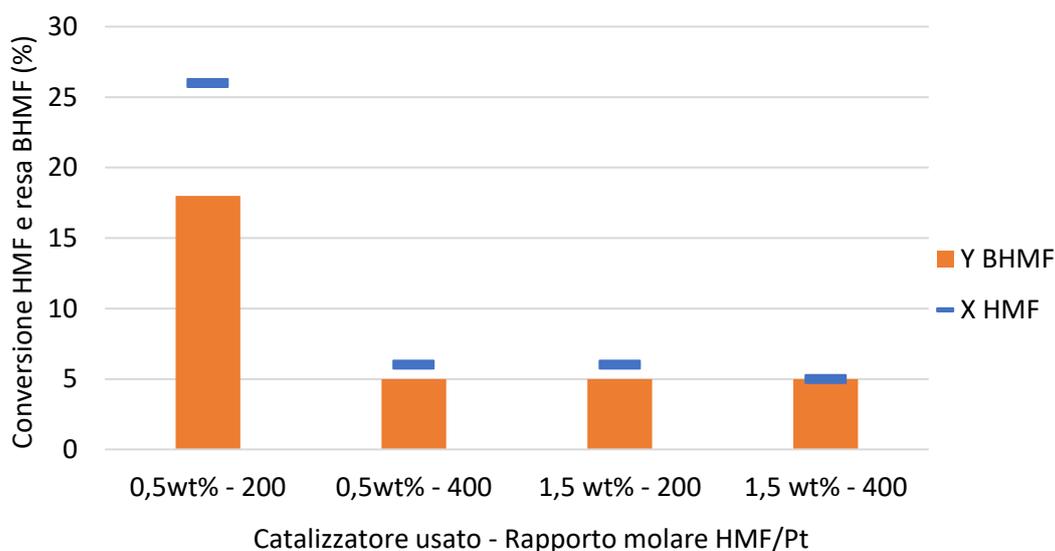


Grafico 4.3.2: Conversione per HMF e resa per BHMf confrontando i due catalizzatori ottenuti a diversi rapporti HMF/Pt. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,050M, T= 70°C, t= 1h, P_{H2}= 10bar.

Effetto della temperatura di reazione

Sullo stesso campione ad alto contenuto di Pt, sono state effettuate delle prove cambiando la temperatura di reazione. Le prove sono state condotte per 1 ora, alla pressione di 10 bar di H₂, con una concentrazione di HMF pari a 0,050M e un rapporto HMF/Pt di 200/1. In grafico 4.3.3 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMf ottenuti per le prove svolte a diverse temperature.

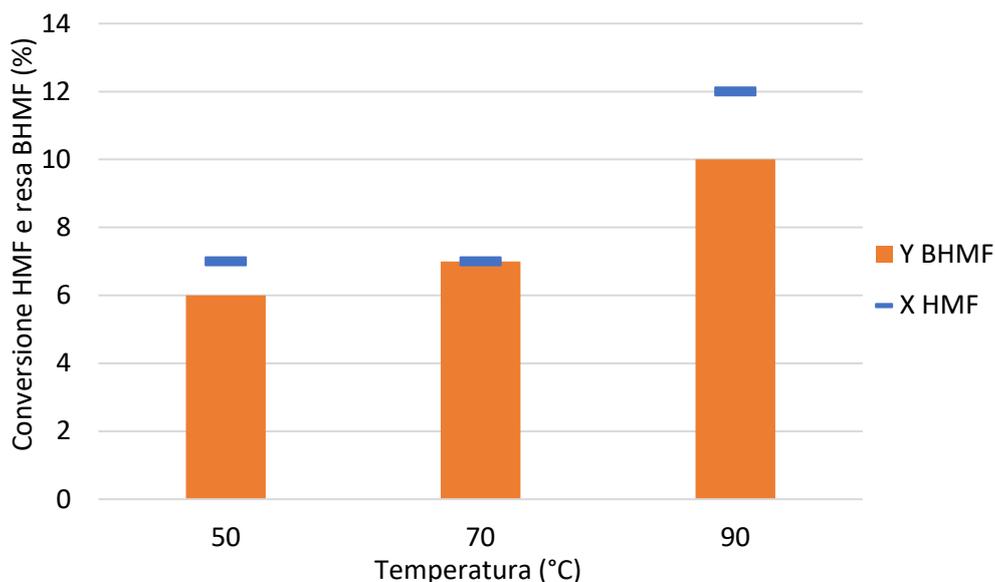


Grafico 4.3.3: Effetto della temperatura sulla conversione per HMF e resa in BHMF ottenuti sul campione Pt/TiO₂ 1,5 wt%.

Condizioni di reazione: [HMF]= 0,050M, HMF/Pt 200/1, t= 1 h, P_{H2}= 10 bar.

Osservando i risultati di queste prove si nota una bassa conversione per tutti i test, inoltre non si osserva un significativo incremento della conversione di HMF e resa nei prodotti, facendo ipotizzare un controllo diverso da quello cinetico sulla reazione. In effetti, una causa possibile di questa scarsa attività potrebbe essere dovuto ad una bassa quantità di H₂ disponibile per la reazione. L'analisi HPLC-RID ha mostrato la presenza di BHMTFH dimostrando che il piccolo C-Loss evidenziato nei dati è dovuto alla formazione di questo prodotto di riduzione successiva, che si forma in quantità leggermente maggiore alla temperatura più alta.

Studio dell'effetto della pressione

Per verificare la possibilità di eliminare il controllo della reazione dovuto al contenuto di H₂ limitante, sono state effettuate delle prove cambiando la pressione di idrogeno. Le prove sono state effettuate per un'ora alla pressione di 1, 10, 30 bar alla temperatura di 70°C. Anche in questo caso si è utilizzata una concentrazione di HMF pari a 0,050M con un rapporto HMF/Pt 200/1. In grafico 4.3.4 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti in queste condizioni.

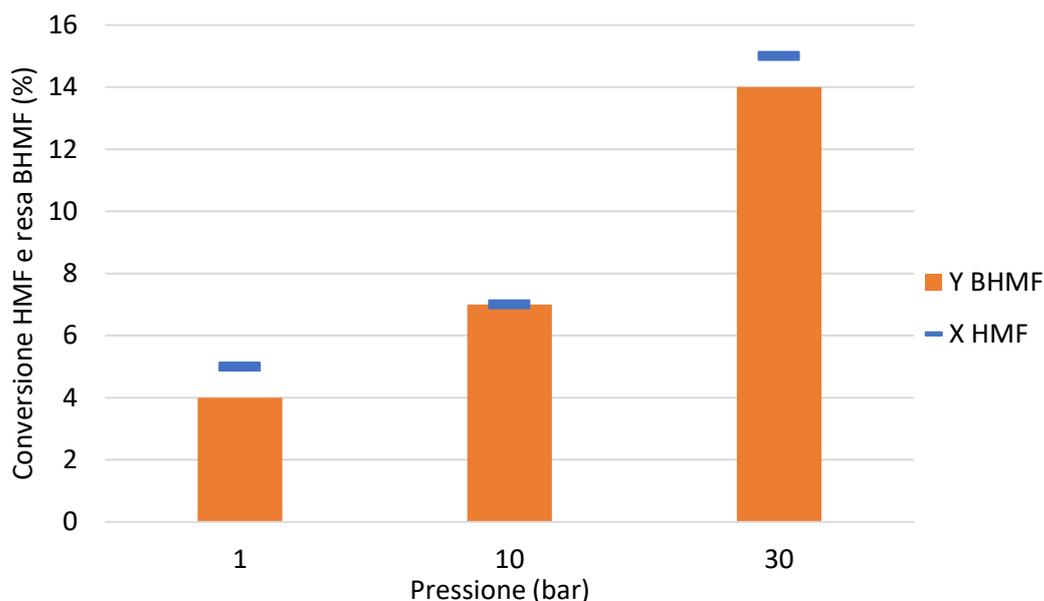


Grafico 4.3.4: Effetto della pressione sulla conversione del HMF (X %) e resa in BHMf (Y %) con il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt%. Condizioni di reazione: [HMF]=0,050M, T= 70°C, HMF/Pt= 200/1, t= 1h.

Dal grafico si nota molto bene che aumentando la pressione di lavoro aumenta anche la conversione e la resa di BHMf mentre la selettività sembra restare simile. Per poter ridurre lavorando in condizioni migliori ed avere dei risultati più attendibili vista la conversione e resa maggiore, gli studi successivi verranno svolti con pressione di H₂ più alta.

Effetto del rapporto HMF/Pt sul catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt% ad alta pressione

In questa parte del lavoro si è verificato l'effetto del rapporto HMF/Pt ad alta pressione per avere una conversione più significativa e ridurre l'errore. Sono state quindi eseguite alcune reazioni sul catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt% variando il rapporto HMF/Pt. Inoltre, il rapporto è stato variato con due modalità diverse, modificando la quantità di catalizzatore e la concentrazione di HMF per verificare eventuali problemi con la solubilità dell'HMF. Si è scelto di prendere come condizioni di reazione la temperatura e la pressione migliori per le prove eseguite fino ad ora ovvero 90 °C e 30 bar. Il tempo della reazione è stato mantenuto costante a 1 ora. Come detto, per il rapporto HMF/Pt 100/1 la reazione è stata eseguita in due modi diversi: nel primo caso si è aumentata la quantità di catalizzatore mentre nel secondo caso si è dimezzata la concentrazione di HMF. In grafico 4.3.5(a) vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMf utilizzando il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt%. Con un rapporto HMF/Pt 100/1 la reazione mostra un miglior andamento soprattutto nel caso in cui dimezzi la concentrazione di HMF.

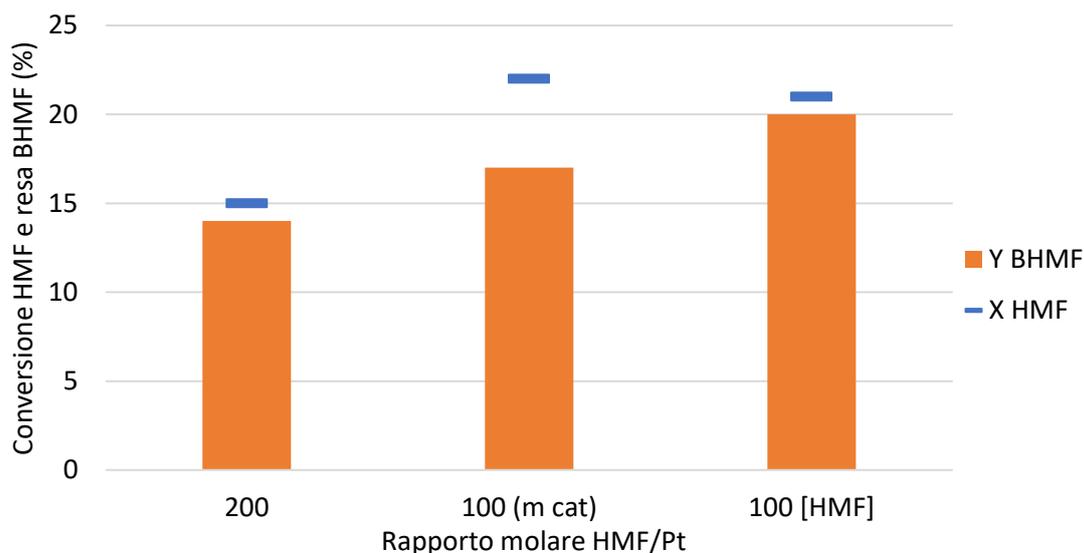


Grafico 4.3.5(a): Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diversi rapporti HMF/Pt. Condizioni di reazione: $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$, $P_{\text{H}_2}=30\text{bar}$. Legenda: (m cat) = rapporto ottenuto variando la quantità di catalizzatore, [HMF]= rapporto ottenuto variando la concentrazione di HMF.

Avendo ottenuto dei buoni risultati sono state effettuate delle prove utilizzando un rapporto molare HMF/Pt 100/1 dimezzando la concentrazione di HMF per i due catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt% e 1,5wt% messi a confronto con una prova utilizzando solo Titania. Il tempo della reazione è stato mantenuto costante a 1 ora così come la pressione a 30 bar e la temperatura a 90°C. In grafico 4.3.5(b) vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF.

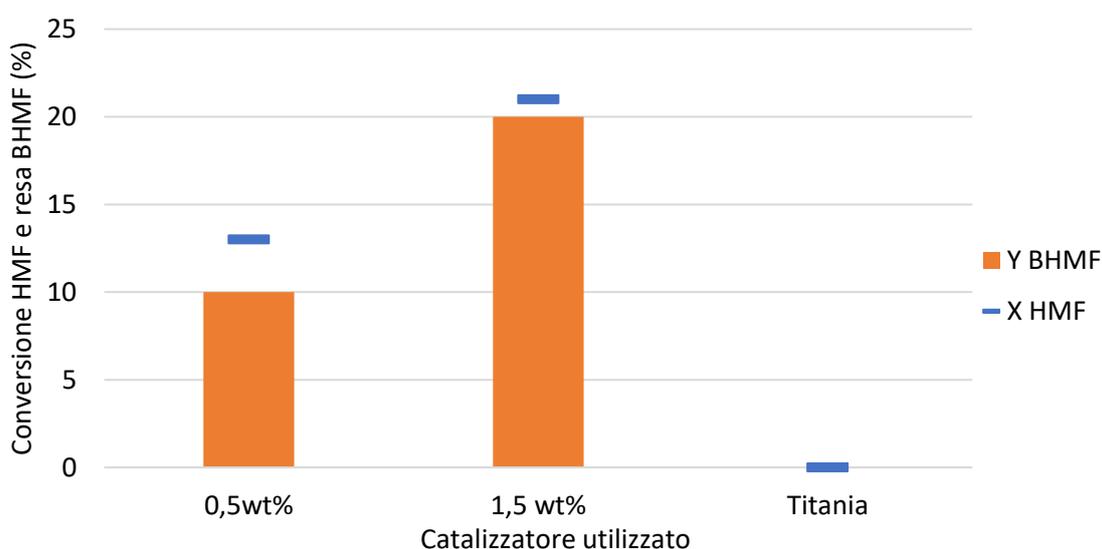


Grafico 4.3.5(b): Effetto del contenuto metallico sulla conversione del HMF (X %) e resa in BHMF (Y %) ottenuti con diversi catalizzatori. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, rapporto molare HMF/Pt 100/1, $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$, $P_{\text{H}_2}=30\text{bar}$.

Messi a confronto con la Titania si può vedere come questi due catalizzatori siano attivi anche se poco nei confronti della reazione con prodotto principale BHMF. In queste condizioni il catalizzatore a 1,5wt% mostra il valore di conversione di HMF e resa di BHMF migliore. Viene evidenziato anche come la sola Titania non abbia attività se messa a contatto con l'HMF mentre aggiungendo il Platino sì.

Effetto del tempo di reazione

Sono state effettuate delle prove cambiando il tempo di reazione sul catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt%. Le prove sono state condotte al tempo zero e a 0,5, 1 e 3 ore alla temperatura di 90°C. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,025M, rapporto HMF/Pt pari a 100/1 e pressione di idrogeno 30 bar.

In grafico 4.3.6 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte a diversi tempi di reazione.

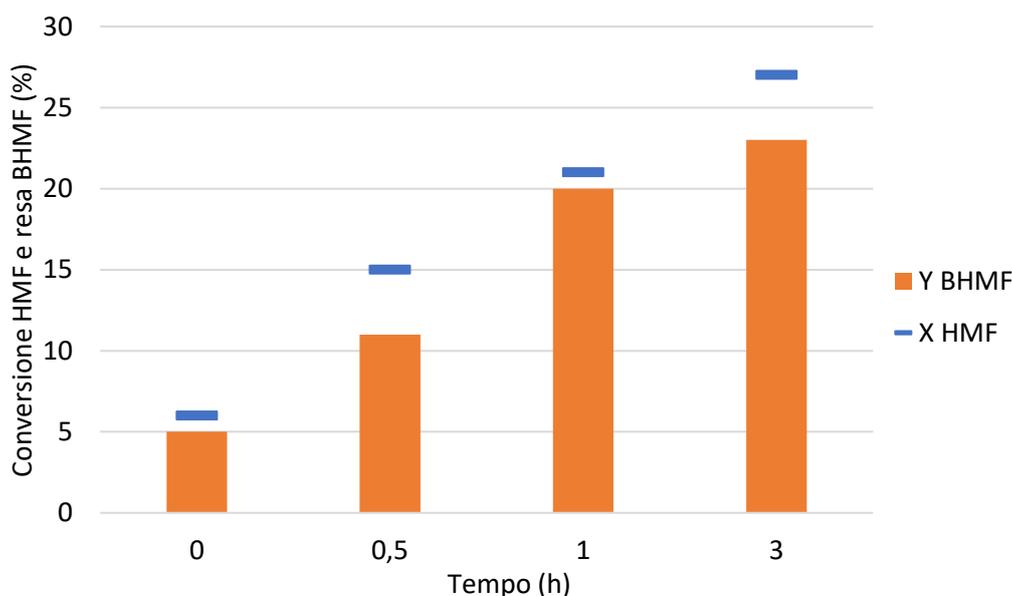


Grafico 4.3.6: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diversi tempi di reazione sul catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, T= 90°C, rapporto molare HMF/Pt= 100/1, P_{H2}= 30bar.

La conversione di HMF aumenta con la durata della reazione così come la resa di BHMF. A 3 ore la resa è alta così come la selettività.

La stessa prova sullo studio del tempo viene effettuata con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti in ogni prova, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,025M, rapporto molare HMF/Pt 100/1, pressione di idrogeno 30 bar e temperatura di 90°C. In grafico 4.3.7 vengono rappresentati i risultati di

conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte a diversi tempi di reazione con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%.

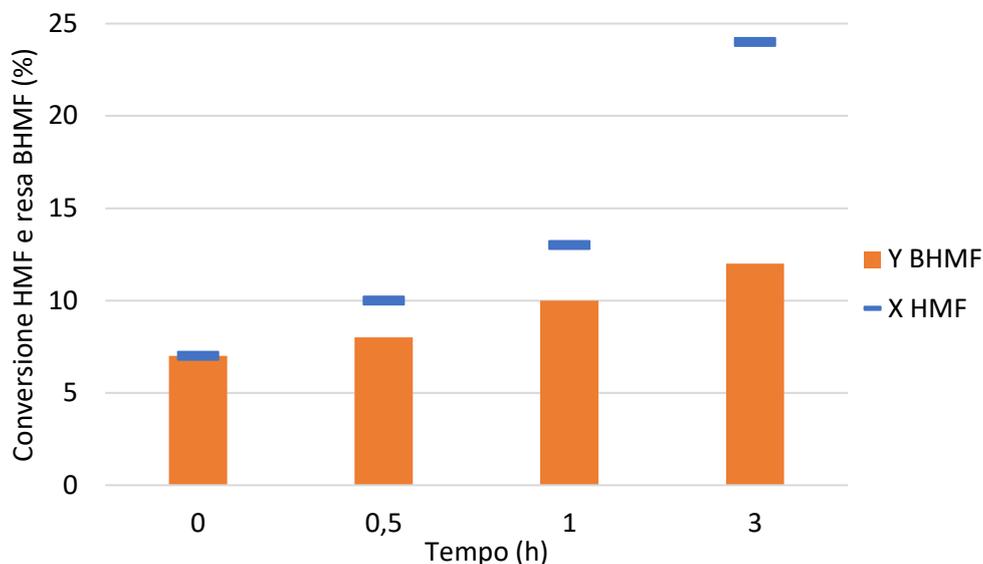


Grafico 4.3.7: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diversi tempi di reazione sul catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, T= 90°C, rapporto molare HMF/Pt= 100/1, P_{H2}= 30bar.

In grafico si vede come la resa di BHMF varia con il tempo ovvero aumenta mostrando il valore più alto alla durata della reazione di 3 ore anche se a quel tempo la selettività cala del 50% dalla prova eseguita al tempo zero. Questo è sicuramente dovuto al fatto che dopo lunghi tempi di reazione l'HMF inizia a decomporsi formando prodotti successivi che assumono il valore di C-Loss. Al tempo zero si nota già un piccolo valore di resa di BHMF e di conversione di HMF quindi la reazione inizia già a bassi tempi.

Ottimizzazione condizioni di reazione per i catalizzatori Pt/TiO₂ 0,5 wt% e 1,5 wt%

Sulla base delle informazioni ottenute nelle prove precedenti, le condizioni di reazione sono state ulteriormente ottimizzate. In particolare, si sono effettuate delle prove incrementando la pressione di idrogeno durante la reazione per il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt%. Le prove sono state effettuate alla pressione di 10, 30 e 45 bar alla temperatura di 90°C. Si è utilizzata una concentrazione di HMF pari a 0,025M con un rapporto HMF/Pt 100/1 mentre il tempo di reazione è stato mantenuto costante per tutte le reazioni ovvero pari a 1 ora. In grafico 4.3.8 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte a diverse pressioni a 90°C.

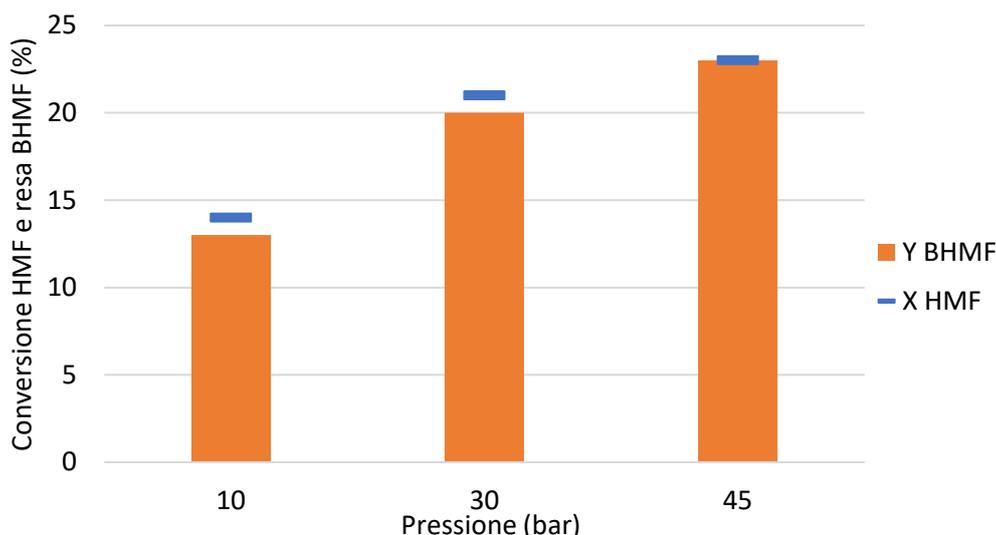


Grafico 4.3.8: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMf (Y %) ottenuti a diverse pressioni sul catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]=0,025M, T= 90°C, rapporto molare HMF/Pt= 100/1, t= 1h.

Lavorando a pressioni più elevate di 30 bar si ha un aumento della conversione di HMF con un ulteriore aumento della resa di BHMf. La stessa prova viene effettuata con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%. Le prove vengono fatte cambiando la pressione di idrogeno molecolare. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti in ogni prova, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,025M, tempo di reazione 1 ora, rapporto molare HMF/Pt 100/1 e temperatura di 90°C. In grafico 4.3.9 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMf ottenuti per le prove svolte a diverse pressioni con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%.

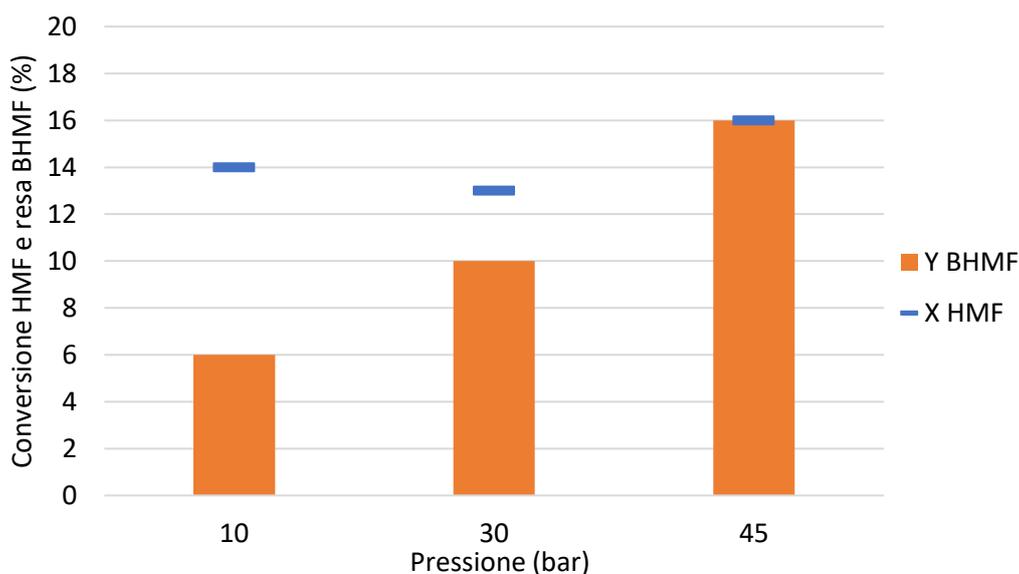


Grafico 4.3.9: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMf (Y %) ottenuti a diverse pressioni di idrogeno molecolare sul catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, T= 90 °C, t= 1h, HMF/Pt= 100/1.

Dal grafico si nota come a pressioni più elevate aumenti la resa in BHMF mentre la conversione di HMF assume sempre valori molto bassi con un minimo a 30 bar. A 45 bar il C-Loss è nullo, dovuto al fatto che tutto l'HMF convertito porta alla formazione di BHMF. Il problema è che la conversione di HMF mostra un valore inferiore al 30%, valore molto basso che porta ad avere più del 70% di reagente non convertito. Per l'interpretazione di questi dati serviranno studi più approfonditi.

Dalle prove appena effettuate si è voluto andare a investigare come evolvesse la reazione cambiando la temperatura per il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt%. Le prove sono state condotte sia alla pressione di 30 bar per ciascuna temperatura. Si è utilizzata una concentrazione di HMF pari a 0,025M con un rapporto HMF/Pt di 100/1 e un tempo di reazione pari a 1 ora. Il grafico 4.3.10 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte a diverse temperature alla pressione di 30 bar.

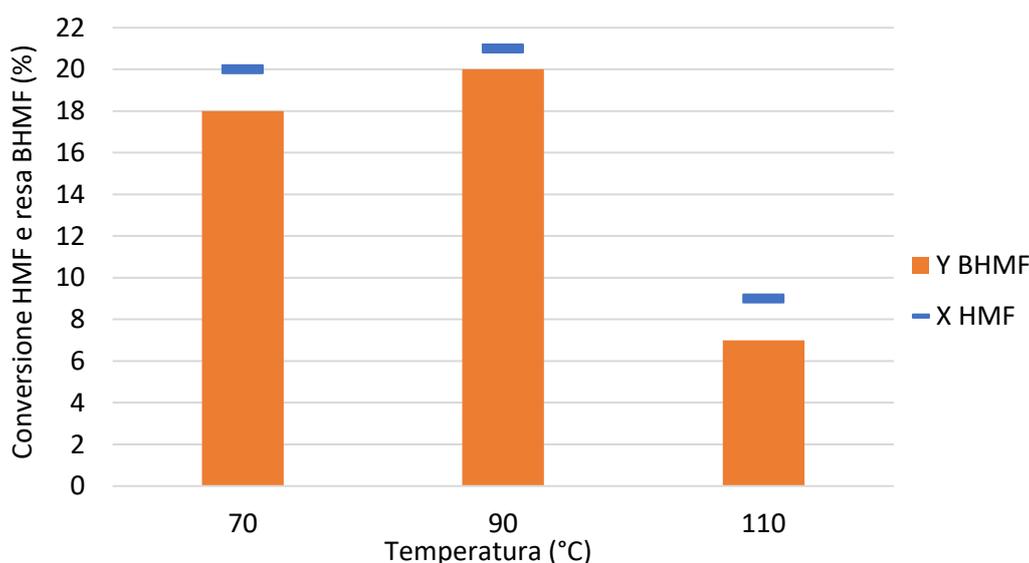


Grafico 4.3.10: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diverse temperature sul catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, rapporto molare HMF/Pt 200/1, t= 1 h, P_{H2}= 30 bar.

Per quanto riguarda la resa del BHMF si nota un andamento non lineare con un massimo per la temperatura di 90°C: anche la conversione di HMF segue lo stesso andamento. Per la reazione svolta a 110°C il calo della selettività è dovuto probabilmente alla disattivazione del catalizzatore.

La stessa prova viene effettuata con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%. I restanti parametri operativi sono invece stati mantenuti costanti in ogni prova, ovvero concentrazione di HMF in acqua 0,025M, tempo di reazione 1 ora, rapporto molare HMF/Pt 100/1 e pressione di idrogeno 30 bar. In grafico 4.3.11 vengono rappresentati i risultati di conversione e resa rispettivamente

per HMF e BHMF ottenuti per le prove svolte a diverse temperature con il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5wt%.

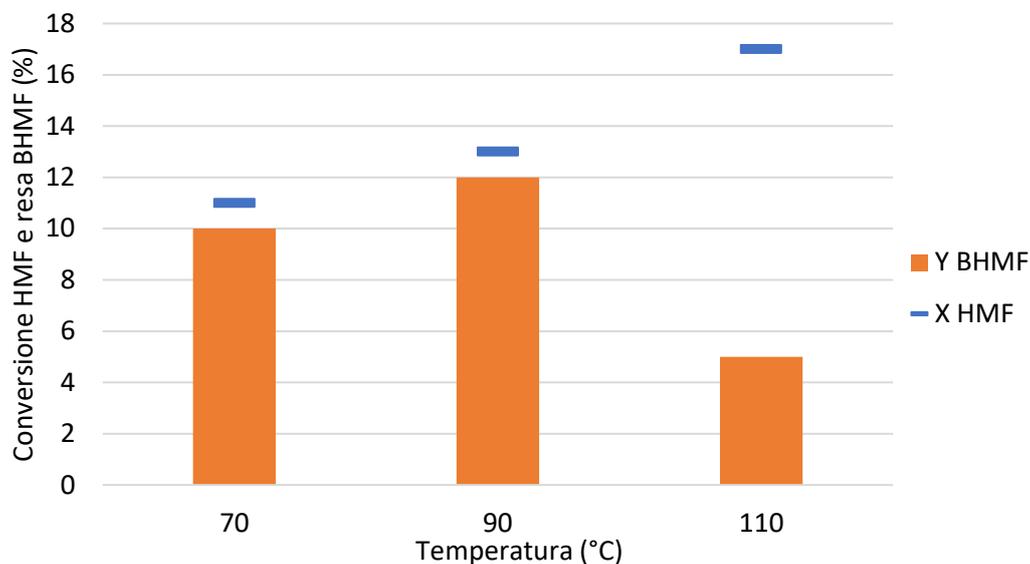


Grafico 4.3.11: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diverse temperature sul catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, rapporto molare HMF/Pt 200/1, t= 1 h, P_{H2}= 30 bar.

In questo caso la resa di BHMF cala aumentando la temperatura di reazione facendo calare anche la selettività del BHMF alla temperatura di 110°C con un aumento del C-Loss dovuto alla formazione di prodotti di degradazione dell'HMF e del BHMF.

Capitolo 5: CONCLUSIONI

Sono stati sintetizzati due catalizzatori di Pt/TiO₂ a diverso metal loading 0,5 wt% e 1,5 wt% e durante il loro utilizzo si è cercato di studiare la loro reattività nei confronti della reazione di riduzione dell'HMF a BHMF variando diversi parametri di reazione. I catalizzatori a base di Platino studiati durante questo lavoro di tesi sono risultati attivi nei confronti della riduzione dell'HMF, consentendo di ottenere medi valori di selettività in BHMF e BHMTHF mediante un controllo delle condizioni operative.

Durante lo studio dei catalizzatori si è visto come la reazione sia condizionata dal rapporto HMF/Pt per il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt% (grafico 5.1). Aumentando il rapporto HMF/Pt la resa del BHMF cala, probabilmente a causa della scarsa attività delle specie attive. Infatti, in presenza di una quantità significativa di HMF parte del reagente tende a degradare prima di essere ridotto con l'idrogeno attivato dal Pt.

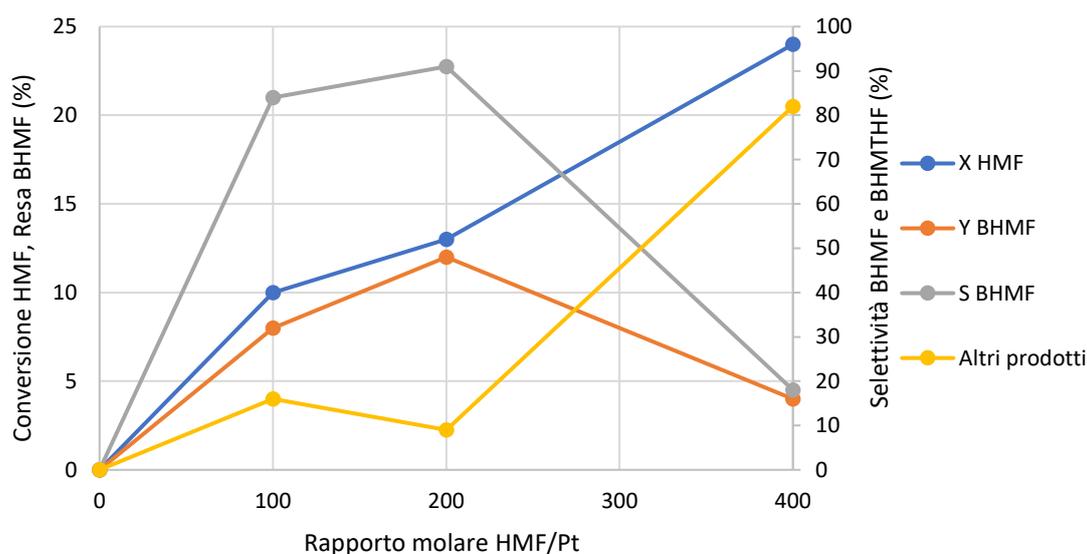


Grafico 5.1: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diversi rapporti HMF/Pt per il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Condizioni di reazione: (a): [HMF]=0,025M, T=90°C, t=1h, P_{H2}=30bar; (b): [HMF]=0,050M, T=50°C, t=1h, P_{H2}=5bar.

Tutti i catalizzatori sintetizzati mostrano un'attività piuttosto bassa rispetto alla riduzione dell'HMF. Le massime conversioni ottenute si sono assestate sul 30 – 40%. Lo studio dell'effetto del tempo di reazione sui due diversi catalizzatori (grafici 5.2 e 5.3) sembrano mostrare una maggiore selettività in BHMF per il catalizzatore a più alto contenuto di Pt, mentre il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt% risulta essere più selettivo verso la formazione del prodotto

successivo BHMTHF. Infatti, a tempi di reazione superiori di 1 ora la selettività del BHMTHF cala del 50% da inizio reazione mentre aumenta la resa nei confronti del BHMTHF (grafico 5.2).

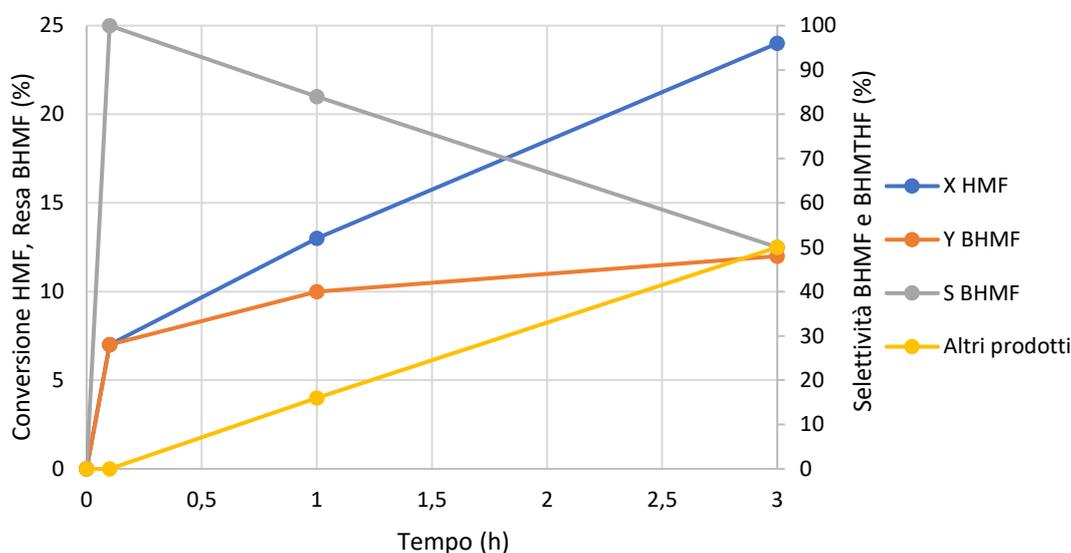


Grafico 5.2: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMTHF (Y %) ottenuti a diversi tempi di reazione per il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, T= 90°C, P_{H2}= 30bar.

Per il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt% il comportamento appare opposto (grafico 5.3). A tempi lunghi la selettività del BHMTHF cala solo di un 20% e la resa di BHMTHF rimane superiore alla resa di BHMTHF quindi il catalizzatore sembra essere più selettivo nei confronti del BHMTHF.

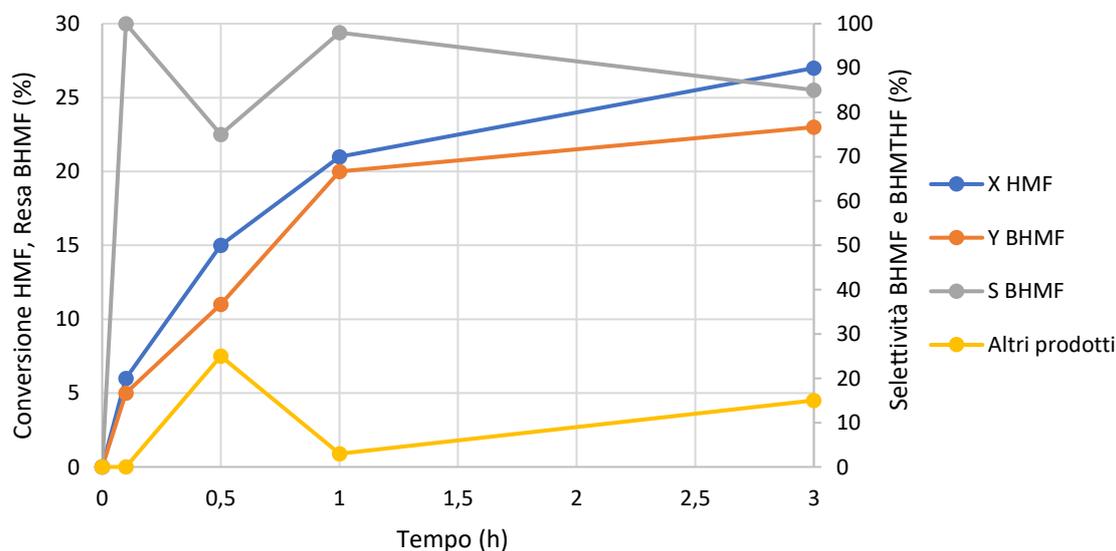


Grafico 5.3: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMTHF (Y %) ottenuti a diversi tempi di reazione per il catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, T= 90°C, P_{H2}= 30bar.

Un effetto simile si osserva incrementando la temperatura di reazione per entrambi i catalizzatori (grafico 5.4 e 5.5). Infatti, per il catalizzatore a basso contenuto di Pt si osserva

che aumentando la temperatura fino a 110°C si favorisce la formazione di BHMTHF rispetto al BHMf. Dato l'aumento della conversione passando da 90°C a 110°C la reazione sembra favorire la formazione di BHMTHF con la sua selettività che aumenta fino al 70% mentre la selettività del BHMf cala raggiungendo un 30%.

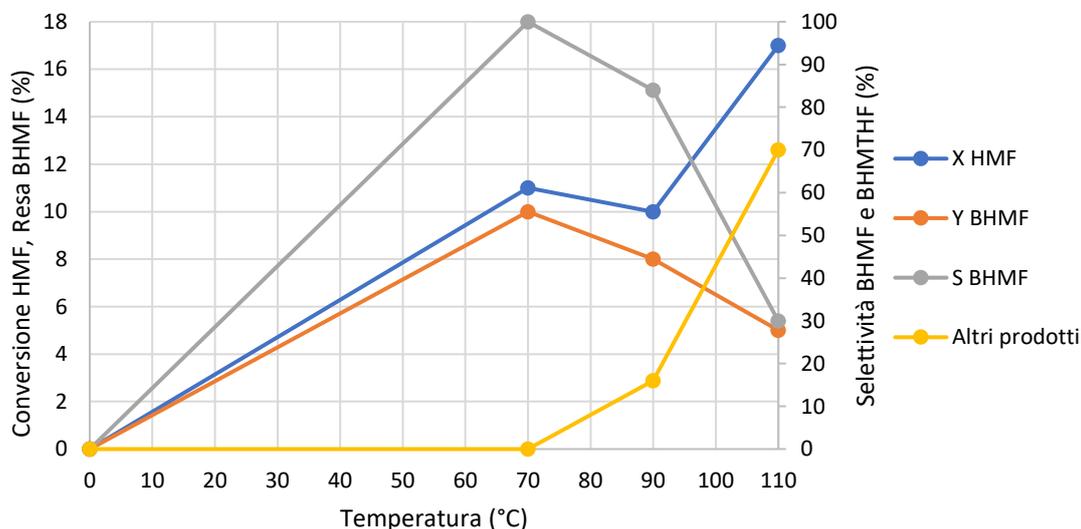


Grafico 5.4: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMf (Y %) ottenuti a diverse temperature per il catalizzatore Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, t= 1h, P_{H2}= 30bar.

Il calo di selettività in BHMf è meno drastico nel caso del catalizzatore Pt/TiO₂ 1,5 wt% (grafico 5.5). Anche in questo caso si nota come a temperature elevate il catalizzatore sia più selettivo per la formazione del prodotto di riduzione successivo BHMTHF. In questo caso però si nota una netta diminuzione della conversione di HMF a 110°C che potrebbe essere attribuita a parziale ossidazione del catalizzatore o leaching della fase attiva.

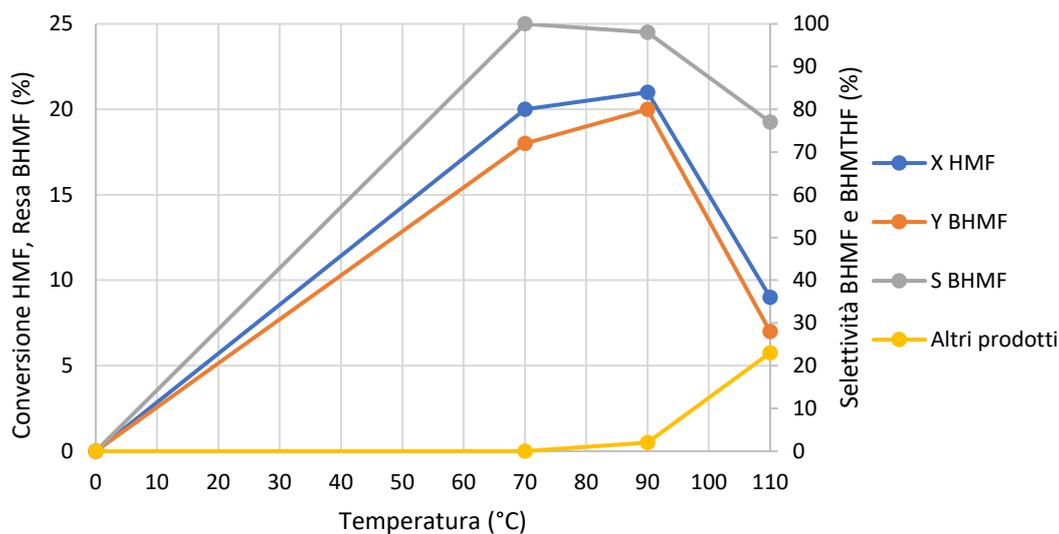


Grafico 5.5: Conversione per HMF (X %) e resa per BHMF (Y %) ottenuti a diverse temperature per il catalizzatore **Pt/TiO₂** 1,5 wt%. Condizioni di reazione: [HMF]= 0,025M, t= 1h, P_{H2}= 30bar.

Dai risultati ottenuti si può osservare come diversi parametri operativi influenzino la selettività della reazione, in particolare per quanto riguarda la produzione degli intermedi di reazione. Pertanto, una più approfondita caratterizzazione dei sistemi utilizzati e lo studio di ulteriori catalizzatori a base di Platino ma con metal loading diversi, potrebbe essere importante al fine di verificare l'influenza delle caratteristiche del metallo sul percorso di reazione.

Capitolo 6: PROVE EFFETTUATE SU CATALIZZATORI SMSI

La parte sperimentale fino a qui descritta sarà utilizzata per i catalizzatori prodotti presso il laboratorio dove avrei dovuto fare il mio scambio Erasmus. Il lavoro avrebbe dovuto svolgersi per 3 mesi presso i laboratori dell'Università di Swansea/Cardiff, con uno studio dedicato all'effetto del Strong Metal-Support Interaction (SMSI) su catalizzatori a base di Pt preparati in quella sede. Purtroppo, la parte sperimentale legata alla SMSI non è stata possibile e si è portata avanti una sola analisi bibliografica e dei dati di letteratura. Di seguito viene riportata la caratterizzazione eseguita dai loro laboratori e già pubblicata su un articolo [61]: la reazione in questo caso era la riduzione del 3-nitrostirene nel prodotto desiderato 3-vinilanilina.

L'obiettivo successivo sarà quello di testare questi campioni in altre reazioni di interesse industriale.

6.1 Caratterizzazione dei catalizzatori Pt/TiO₂ a diverso metal loading

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati attraverso microscopia STEM, XPS e XANES.

STEM

In Fig. 6.1 sono rappresentate le immagini dei catalizzatori “only red” e “red+calc” attraverso l'imaging anulare ad alto angolo del campo oscuro-STEM (HAADF-STEM). L'imaging anulare ad alto angolo del campo oscuro (HAADF) è una tecnica STEM che produce un'immagine anulare del campo oscuro formata da elettroni ad angolo molto elevato, dispersi incoerentemente ovvero serve come metodo per mappare i campioni in un microscopio elettronico a trasmissione a scansione (STEM).

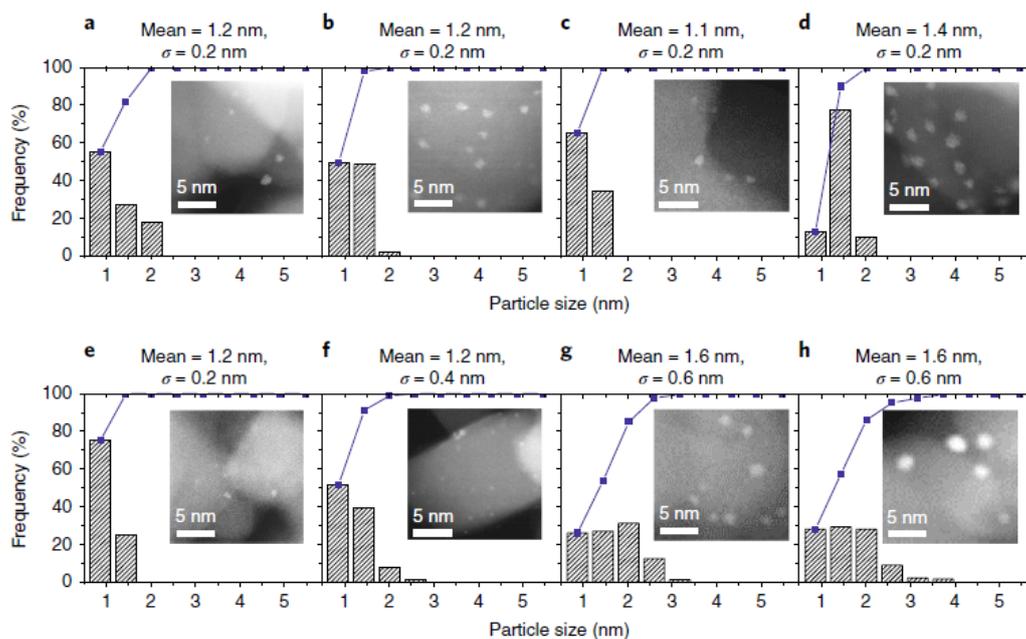


Fig. 6.1: Immagini HAADF-STEM dei campioni “calc+red” e “only red”.

Le immagini rappresentano i vari campioni di Pt/TiO₂ con le diverse coperture e i diversi trattamenti:

- (a) 0,058 wt% Pt/TiO₂ “calc+red”
- (b) 0,058 wt% Pt/TiO₂ “only red”
- (c) 0,08 wt% Pt/TiO₂ “calc+red”
- (d) 0,08 wt% Pt/TiO₂ “only red”
- (e) 0,2 wt% Pt/TiO₂ “calc+red”
- (f) 0,2 wt% Pt/TiO₂ “only red”
- (g) 0,5 wt% Pt/TiO₂ “calc+red”
- (h) 0,5 wt% Pt/TiO₂ “only red”

Questo studio ha permesso di seguire come le dimensioni e la struttura delle nanoparticelle di Pt cambiano in base al trattamento termico applicato per ogni livello di caricamento di Pt.

Per il catalizzatore 0,058 wt% di Pt/TiO₂ (Fig. 6.1 a/b), le particelle di Pt trovate sia nel campione “only red” che “calc+red” sono considerate cluster ultrapiccoli; tuttavia, non sono stati rilevati singoli atomi di Pt. Il campione “only red” mostra una distribuzione delle dimensioni delle particelle più uniforme rispetto al catalizzatore “calc+red” che si correla bene con l'andamento dell'attività catalitica. Nel caso del catalizzatore Pt/TiO₂ 0,08 wt% (Fig. 6.1 c/d), i campioni sia “only red” che “calc+red” possiedono una nanostruttura molto simile con una dimensione media delle particelle di Pt tra 1 – 2 nm e distribuzione delle particelle

abbastanza simile. Nel caso del catalizzatore Pt/TiO₂ 0,2 wt% (Fig. 6.1 e/f) il catalizzatore “calc+red” ha mostrato molte piccole particelle di Pt di grandezza circa 1–2 nm distribuite uniformemente sul supporto di TiO₂. Tuttavia, il corrispondente campione "only red" ha mostrato una distribuzione più ampia di particelle di Pt, circa 1 – 4 nm con un diametro medio delle particelle di 1,6 nm. Nel caso del catalizzatore allo 0,5% in peso di Pt/TiO₂ (Fig. 6.1 g/h), il campione "only red" mostra un insieme di particelle piccole (~ 1–2 nm) e grandi (> 5 nm), mentre nel corrispondente "calc+red" le particelle sono uniformi e distribuite omogeneamente sulla superficie di TiO₂. Le osservazioni microstrutturali si correlano molto bene con l’attività del catalizzatore misurata per questi vari catalizzatori di Pt/TiO₂, indicando che le particelle di Pt più piccole, con elevata dispersione e dimensioni ridotte, conducono ad un complessivo aumento dell’attività catalitica.

Attraverso il modello icosaedrico di Mackay è stato possibile stimare i diversi siti di superficie dei catalizzatori Pt/TiO₂. È stato assunto che le nanoparticelle di platino visualizzate dallo STEM fossero mezze "sfere" di icosaedri di Mackay con vari numeri di conchiglie così da poter stimare il corrispondente diametro dei cluster. La proporzione di siti periferici rispetto al numero totale di atomi di Pt può essere calcolato in base alla distribuzione granulometrica che è racchiusa attorno alle dimensioni del cluster per particelle con un numero diverso di conchiglie. Questo numero può quindi essere convertito nel numero assoluto di atomi sulla superficie e sul perimetro (siti periferici) come una frazione della massa totale del catalizzatore, utilizzando il valore di carico nominale di Pt. Pertanto, i siti periferici all'interno di catalizzatori con diverso carico di Pt possono essere confrontati e correlati con le proprietà catalitiche (Fig. 6.2).

Shell no.	Cluster Size (nm)	Number of atoms in the cluster (half sphere)	Number of atoms on the surface (half sphere)	Number of atoms at the perimeter (half sphere)
1	0.84	13	6	6
2	1.43	55	21	10
3	2.01	147	46	14
4	2.59	309	81	18

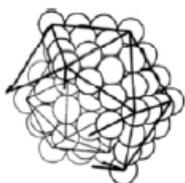


Fig. 6.2: Stima dei diversi siti di superficie dei catalizzatori Pt/TiO₂.

XPS

Tutti i catalizzatori Pt/TiO₂ con diversi carichi di Pt e trattamenti termici diversi sono stati caratterizzati da XPS e i risultati sono mostrati in Fig. 6.3. Va notato che i campioni con livelli di carico molto bassi (<0,1% in peso) hanno prodotto spettri rumorosi anche dopo un numero insolitamente elevato di scansioni (> 100). Per ciascun catalizzatore sono stati uniti i grafici XPS confrontando i diversi trattamenti subiti:

- i. Only dried
- ii. Only calc
- iii. Only red
- iv. Calc + red

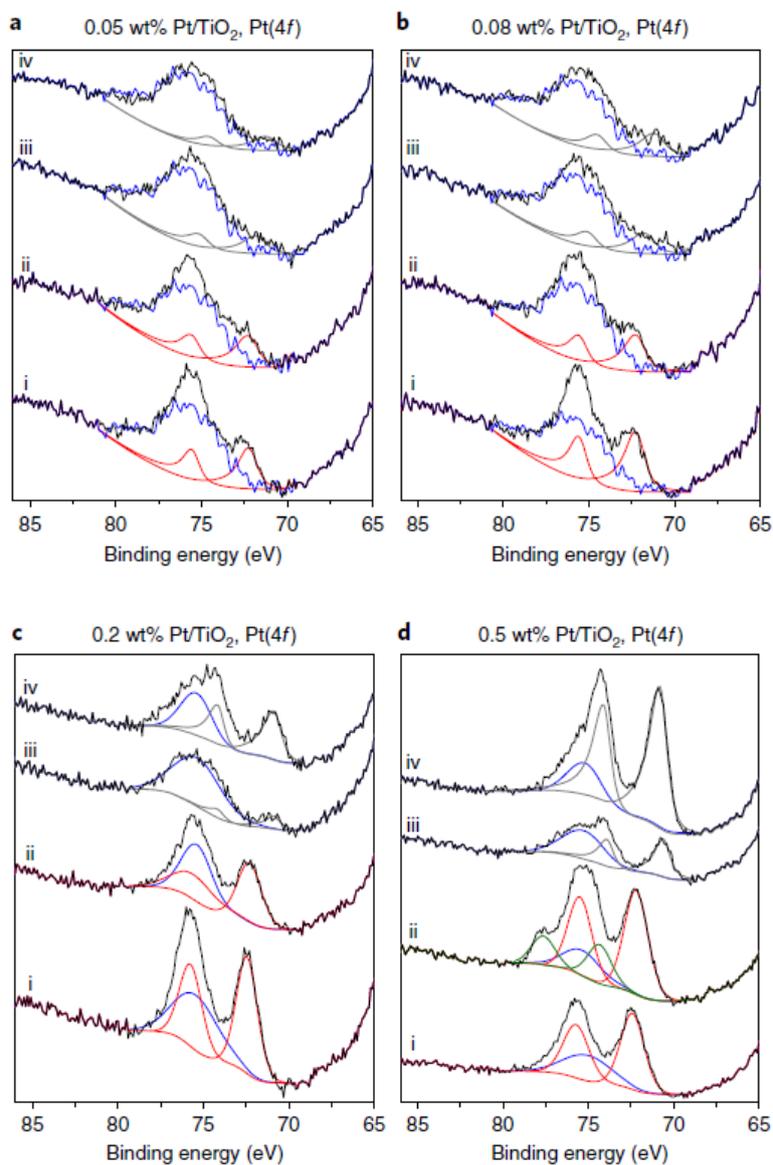


Fig. 6.3: Grafici XPS dei catalizzatori preparati di Pt/TiO₂.

Indipendentemente dal caricamento di Pt, i dati XPS sono generalmente abbastanza simili quindi, ci concentreremo inizialmente sui dati acquisiti dai catalizzatori Pt/TiO₂ 0,5 wt%. Per il campione solo essiccato è stata misurata un'energia di legame di 72,2 eV, il che indica la presenza di una specie di Pt ed è associata al cloro residuo come rilevato dall'XPS, sebbene la presenza di ossidi di Pt non possa essere esclusa.

La calcinazione nei campioni a caricamento di Pt più elevato (0,5 wt% Pt/TiO₂) ha rivelato due distinti segnali: il primo, ancora una volta, con un'energia di legame di 72,2 eV e il secondo con un'energia di legame di 74,4 eV. Considerando la temperatura di calcinazione impiegata (450 °C), la specie sfusa di PtCl₂ non è la causa del segnale 72.2 eV, quindi, questo è probabilmente una fase PtOx. Si può avere un'ulteriore conferma guardando la tabella 6.1 che mostra le concentrazioni atomiche derivate dai dati XPS. Per quel catalizzatore si ottiene una concentrazione molto piccola di Cl (~ 0,2-0,25%) così come per la concentrazione di Pt (~ 0,2% in%). La componente energetica di legame più elevata a 74,4 eV può essere assegnata come PtO₂ o Pt idrossido.

Catalyst	Pt [at%]	Cl [at%]	Ti [at%]	O [at%]	C [at%]
0.05%Pt Fresh	0.04	0.9	26.39	51.83	20.84
0.05%Pt Calc	0.03	0.44	28.35	54.74	16.44
0.05%Pt Red	0.02	0.42	26.03	50.62	22.91
0.05%Pt calc + red	0.02	0.45	26.90	52.52	20.11
0.08%Pt Fresh	0.04	0.55	24.94	49.55	24.92
0.08%Pt Calc	0.03	0.41	25.55	50.94	23.07
0.08%Pt Red	0.02	0.3	23.42	46.47	29.79
0.08%Pt calc + red	0.02	0.38	22.57	45.77	31.26
0.2%Pt Fresh	0.1	1.49	28.47	64.24	5.7
0.2%Pt Calc	0.09	n/d	29.38	66.76	3.77
0.2%Pt Red	0.02	n/d	29.29	65.88	4.82
0.2%Pt calc + red	0.09	n/d	28.91	66.51	4.49
0.5%Pt Fresh	0.21	2.18	28.41	63.42	5.78
0.5%Pt Calc	0.27	0.37	28.66	65.58	5.12
0.5%Pt Red	0.07	0.24	28.79	66.12	4.78
0.5%Pt calc + red	0.26	0.2	28.65	65.48	5.41

Tabella 6.1: Concentrazioni atomiche derivate da dati XPS.

n / d = non determinato

Come si può notare le concentrazioni di carbonio sono più elevate per i campioni con basso carico di Pt poiché sono stati analizzati in un altro spettrometro per facilitarne lo studio avendo un valore molto basso di metallo.

Sia i catalizzatori "only red" che "calc+red" presentano Pt (0), come indicato dalla forma del picco asimmetrico e un'energia di legame di 70,6–70,8 eV. In Fig. 6.4 vengono mostrate le immagini HAADF-STEM di Pt/TiO₂ 0,5 wt% di "only red" che confermano ulteriormente la presenza di un Pt metallico (0) strutturato in particelle più grandi.

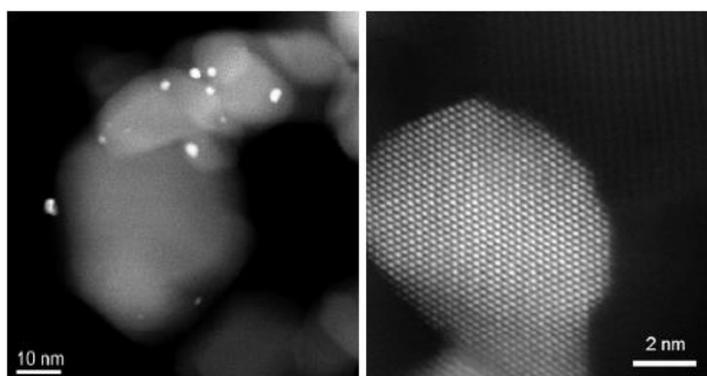


Fig. 6.4: Immagini HAADF-STEM dello 0,5 wt% di Pt/TiO₂ "only red".

A seconda dei trattamenti termici, l'intensità del segnale Pt (4f) potrebbe essere molto debole per i catalizzatori a basso carico di Pt (0,08 wt% e 0,05 wt%), in particolare per quei materiali sottoposti a trattamenti di riduzione. Ciò è attribuito a cambiamenti nella dimensione delle particelle.

XANES

Le misure di assorbimento di raggi X atomici (XAFS) sono state eseguite per i campioni Pt/TiO₂ 0,058, 0,08, 0,2 e 0,5 wt% ("only red" e "calc+red"). L'analisi dei dati XAFS include l'interpretazione di entrambe le regioni: X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ed Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS). In 6.5 a/b i grafici XANES mostrano un confronto tra i campioni con diversi carichi di metallo che sono stati sottoposti allo stesso trattamento termico: vale a dire "only red" (Fig. 6.5 a) o "calc+red" (Fig. 6.5 b).

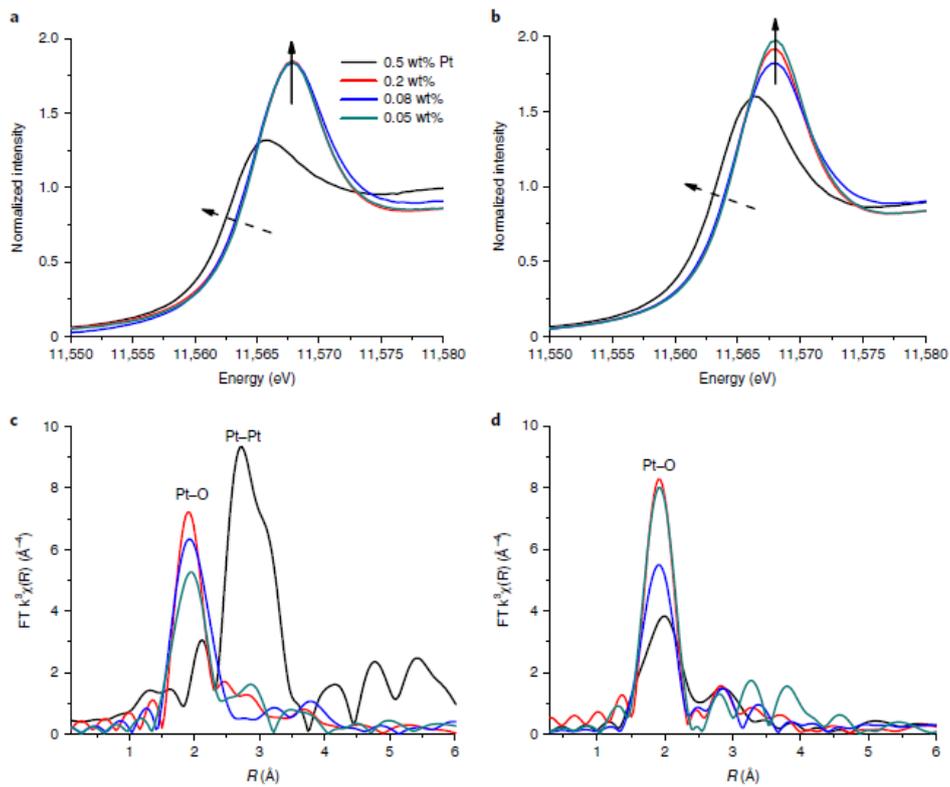


Fig. 6.5: Misure XANES (a/b) ed EXFAS (c/d) su tutti i catalizzatori di Pt/TiO₂.

La Fig. 6.6 contiene un diagramma dello XANES per i campioni 0,05% in peso di Pt/TiO₂ e per il materiale di riferimento PtO₂.

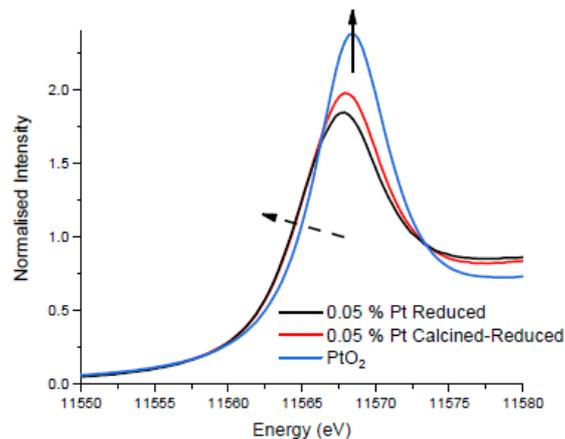


Fig. 6.6: XANES per il campione 0,05 wt% di Pt/TiO₂.

Gli spettri XANES in Fig. 6.5a sembrano quasi identici per i tre carichi Pt più bassi (0,05, 0,08 e 0,2% in peso), con un massimo di assorbanza normalizzata $\mu(E)$ osservata a ~ 11.568 eV. È evidente, tuttavia, che il massimo di assorbimento crescente per i campioni e la posizione del bordo sono più bassi rispetto a quello della fase PtO₂ di riferimento (Fig. 6.6). Il picco del campione Pt/TiO₂ 0,5 wt% è particolarmente spostato verso sinistra e il suo aumento di

assorbimento possiede l'intensità complessiva più bassa, in particolare a 11.568 eV. In precedenza, è stato dimostrato che tali cambiamenti indicano differenze nell'entità della riduzione/ossidazione con tutti i campioni che presentano uno stato di ossidazione di Pt inferiore a +4. Queste osservazioni sono del tutto coerenti con i dati XPS e HAADF-STEM.

Una situazione simile si nota per i campioni "calc+red" mostrati in Fig. 6.5b, sebbene, in base all'intensità dell'aumento del bordo di assorbimento, tutti i campioni (tranne quelli che contengono 0,08% in peso di Pt) sembrano più ossidati che dopo una semplice riduzione, con lo 0,08% in peso campione che sembra rimanere lo stesso. Per verificare ed estrarre ulteriormente informazioni da questi campioni, sono stati tracciati i dati EXAFS FT (Trasformata di Fourier) in Fig. 6.5 c/d. Concentrandosi sulla Fig. 6.5c (i campioni "only red"), è chiaro che tutti tranne il campione "only red" dello 0,5% in peso di Pt/TiO₂ contengono un picco elevato a ~ 2.0 Å, che è assegnabile a una distanza Pt – O tipica della specie PtO₂ (Fig. 6.7a che illustra le somiglianze delle distanze Pt – O in questi campioni rispetto a quella di PtO₂).

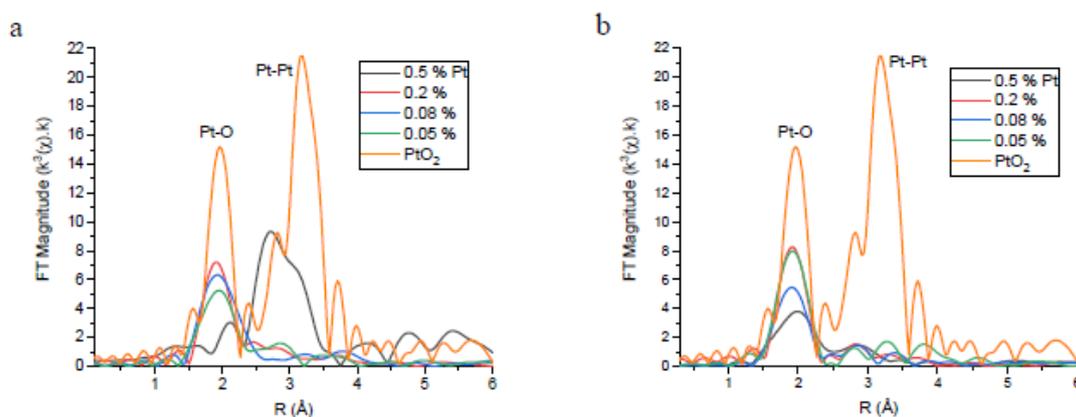


Fig. 6.7: Dati EXAFS FT di Pt/TiO₂ "only red" (a) e "calc+red" (b) rispetto agli spettri di riferimento (linea arancione).

L'intensità del contributo Pt – O è molto più piccola in tutti i campioni ridotti rispetto al riferimento PtO₂ e suggerisce che gli ambienti Pt – O sono più disordinati. Questo può essere razionalizzato come risultato del disordine statico causato dall'elevata dispersione di specie PtO₂ attraverso il supporto TiO₂ e, secondo allo XANES, ad una riduzione parziale di Pt⁴⁺ a Pt²⁺. Il campione 0,5 wt% di Pt/TiO₂ "only red" contiene anche un ampio picco con un massimo intensità a ~ 2,73 Å, che è tipico del metallo Pt. Per i campioni "only red" 0,05 e 0,2% in peso di Pt/TiO₂ sono rilevati picchi deboli a 2,87 e 2,81 Å che possono suggerire la presenza di una piccola quantità di Pt metallico, nonché un maggiore contributo da ossido di Pt.

La Fig. 6.5d contiene i dati FT dei campioni sottoposti al trattamento “calc+red”, che sono caratterizzati dalla presenza di un forte contributo del legame Pt – O per tutti i campioni, anche se l'intensità di questo contributo è inversamente proporzionale alla quantità di Pt presente (vedi Fig. 6.7b, che illustra le somiglianze della distanza Pt – O nei campioni rispetto a quella del materiale PtO₂ di riferimento). Questo è nuovamente coerente con i dati XANES, che suggeriscono la presenza di più Pt⁴⁺ nei campioni dopo il trattamento "calc+red". Per lo 0,5% in peso di Pt/TiO₂ “calc+red”, il picco Pt – O possiede una inclinazione e una curvatura verso distanze Pt – O più elevate e, se considerato insieme all'intensità del bordo di assorbimento più debole, suggerisce la presenza di più Pt²⁺. Non è stata osservata alcuna prova reale per le specie Pt metalliche sul campo visivo di ispezione, né quando sono stati fatti tentativi di adattamento dei dati.

Eseguita la caratterizzazione dei catalizzatori ed interpretati i dati ottenuti non è rimasto il tempo necessario per effettuare prove di riduzione dell'HMF su questi catalizzatori.

Capitolo 7: BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Tolomeo, «Biomasse lignocellulosiche: una possibile svolta,» 2019.
- [2] P. Gallezot, *Platinum Metals Rev.*, vol. 52, p. 229–230, 2007.
- [3] J. Mejero , J. Iglesias e A. Garcia , *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 7393, 2012.
- [4] J. G. d. Vries, *Adv. Heterocycl. Chem*, vol. 121, pp. 274-293, 2017.
- [5] R. Borgacci, «Mypersonaltrainer,» 30 Ottobre 2019. [Online].
- [6] H. J. Heeres, J. de Vries, R. van Putten, J. van der Waal, E. De jong e C. Rasrendra, *Chem. Rev.*, vol. 113, pp. 1499-1597, 2013.
- [7] S. Hu, Z. F. Zhang, J. L. Song, Y. Zhouand e B. X. Han, *Green Chem*, vol. 11, pp. 1746-1749, 2009.
- [8] X. H. Qian, vol. 55, p. 218, 2012.
- [9] Cukalovic e C. V. Stevens, *Green Chem.*, vol. 12, pp. 1201-1206, 2010.
- [10] Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura e K. Ebitani, *Chem. Commun.*, pp. 6276-6278, 2009.
- [11] R. Musau e R. Munavu, *Biomass*, vol. 13, pp. 67-74, 1987.
- [12] K. Shimizu, R. Uozumi e A. Satsuma, *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 1849-1853, 2009.
- [13] A. Raspolli Galletti, C. Antonetti, V. De Luise e M. Martinelli, *Green Chem.*, vol. 14, p. 688, 2012.
- [14] F. Yang, Q. Liu, M. Yue, X. Bai e Y. Du, vol. 47, pp. 4469-4471, 2011.
- [15] C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti e G. Sbra, *Appl. Catal.*, vol. 275, pp. 1-2, 2004.
- [16] R.-J. Van Putten, J. C. Van der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres e J. De Vries, *Chem. Rev*, vol. 113, p. 3, 2013.

- [17] H. Zhao, J. E. Holladay e H. Brown, *Science*, vol. 316, pp. 1597-1600, 2007.
- [18] Y. Su, H. Brown, X. Huang, X. Zhou, J. Amonette e Z. Zhang, *Appl. Catal. A*, vol. 361, pp. 117-122, 2009.
- [19] B. Duan e L. Zhang, *Green Chem*, vol. 16, pp. 2835-2845, 2014.
- [20] «<https://www.avantium.com/>,» Visitato in data 20/05/2020.
- [21] «<https://ava-biochem.com/>,» Visitato in data 05/06/2020 Brevetto EP20180182028 20180705, Assigned to. Ava Biochem
- [22] M. Pagliato, *Helionomics: La libertà energetica con il solare*, Egea, 2018.
- [23] N. Ticchi, «HMF e furfurale: origini, rischi e virtù passando fra i diversi alimenti e bevande,» 29 Ottobre 2011. [Online].
- [24] Mittal e E. V., vol. 9, 2012.
- [25] T. El-Hajj , A. Masroua, J. Martin e G. Descotes , *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp. 17-54, 1987.
- [26] L. Cottier , G. Descotes, J. Lewkowski e Skowronski , *Polish J. Chem.*, vol. 68, p. 693, 1994.
- [27] B. Lew , *Chem. Abstr.*, vol. 69, p. 52729, 1968.
- [28] L. Hu, L. Lin e S. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 9969-9978, 2014.
- [29] S. Lima, P. Neves e M. M. Antunes, *Appl. Catal. A*, vol. 363, pp. 93-99, 2009.
- [30] «Ricerca e innovazione per un futuro low carbon,» *Enea*, 2010.
- [31] M. Brzezinska, N. Keller e A. M. Ruppert, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 658-670, 2019.
- [32] Y. Roman-Leshkov, C. Barret, Z. Liu e J. Dumesic, *Nature*, vol. 447, pp. 982-985, 2007.
- [33] J. Binder e R. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 1979, 2009.

- [34] Lewkowski e Jaroslaw, *Arkivoc*, vol. 2001, pp. 17-54, 2005.
- [35] Y. Tomishige e K. Nakagawa, *ACS Catal.*, vol. 12, pp. 2655-2668, 2010.
- [36] S. Fulignati, C. Antonetti, H. J. Heeres e A. M. Raspolti Galletti, *Appl. Catal. A*, vol. 578, pp. 122-133, 2019.
- [37] S. Fulignati, C. Antonetti, D. Licursi, M. Pieraccioni, E. Wilbers, H. Heeres e A. Raspolti Galletti, *Appl. Catal. A*, vol. 578, pp. 122-133, 2019.
- [38] S. Fulignati, C. Antonetti, D. Licursi e M. Pieraccioni, *Appl. Catalysis*, vol. 578, pp. 122-133, 2019.
- [39] Amarasekara e A. S., «Renewable Polymers. Synthesis, Processing,» *Vikas Mittal*, 2009.
- [40] J. M. T. e D. J e C. Y, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 22, p. 7159–7160, 1974.
- [41] J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai e A. S. Satsuma, *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 1033-1036, 2012.
- [42] M. Chatterjee, T. Ishizaka e H. Kawanami, *Green Chem*, vol. 16, pp. 4734-4739, 2014.
- [43] T. Pasini, G. Solinas, V. Zanotti, S. Albonetti, F. Cavani, A. Vaccari, A. Mazzanti e R. Mazzoni, *Dalton Trans.*, vol. 43, pp. 10224-10234, 2014.
- [44] W. Zhao, W. Wu, H. Li e C. Fang, *Carburante*, vol. 217, pp. 365-369, 2018.
- [45] S. Fulignatia, C. Antonienttia, D. Licursia, M. Pieraccionia, H. Heeres e A. Raspolti Galletti, *GIC DiChIn*, 2018.
- [46] P. Cossar, L. Hizartzidis, M. I. Simone, A. McCluskey e C. Gordon, «Advanced Green Chemistry - Part 1: Greener Organic Reactions And Processes,» vol. 13, 2015.
- [47] S. Bagheri, N. Julkapli e S. Bee, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1-21, 2014.
- [48] B. Ruiz-Camacho, H. R. Santoyo e J. M. Medina-Flore, *Electrochimica Acta*, vol. 120, pp. 344-349, 2014.

- [49] S. Yuan, J. Keming, J. Xun, K. Zhang, P. Liu e L. Zhao, *Rivista cinese di ingegneria chimica*, 2020.
- [50] R. Francese , L. Maarit, O. Kellene, Palmer e E. Scott, 2019.
- [51] O. Alexeev, S. Y. Chin, M. H. Engelhard, L. Ortiz-Soto e M. D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 23430-23443, 2005.
- [52] P. Chun-Jern, T. Meng-Che e S. Wei-Nien, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 74, pp. 154-186, 2017.
- [53] O. Fu , S. Olliges e H.-D. Carstanjen, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 2, pp. 944-951, 2005.
- [54] P. Reyes, M. Aguirre , G. Pecchi e J. Fierro , *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 164, pp. 245-251, 2000.
- [55] K. Hayek , R. Kramer e Z. Paal , *Appl. Catal. A*, vol. 162, pp. 1-15, 1997.
- [56] A. Boffa , C. Lin , A. Bell e G. A. Somorjai , *Journal of Catalysis*, vol. 149, pp. 149-158, 1994.
- [57] T. Ekon , A. Vicente , G. Lafaye, C. Especel e P. Marecot , *Appl. Catal. A*, vol. 314, pp. 73-80, 2006.
- [58] S. Ruiz JC, S. Escribano , R. Reinoso e G. Duprez, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 268, pp. 227-234, 2007.
- [59] D. Poondi e Vannice, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 124, pp. 79-89, 1997.
- [60] L. Baker, G. Kennedy , M. Van Spronsen e A. Hervier , *Journal of American Chemical Society*, vol. 134, pp. 14208-14216, 2012.

Capitolo 8: RINGRAZIAMENTI

Giunta al termine di questo percorso di studi, desidero ringraziare tutti coloro che mi hanno supportata e sopportata nel conseguimento di tutti i miei obiettivi e nella realizzazione di questo elaborato finale.

Innanzitutto, ringrazio la professoressa Stefania Albonetti per la grandissima disponibilità, cortesia e fiducia dimostratami in questi anni nonché per l'aiuto fornitomi durante il periodo all'estero e nella stesura della tesi.

Un sentito ringraziamento va anche al dottorando Alessandro Allegri che è riuscito a seguirmi con tanta pazienza ed avermi insegnato molto nonostante i mille impegni che si accumulavano uno dietro l'altro.

Un ringraziamento particolare al mio fidanzato, ai miei amici e alla mia famiglia, pietre fondamentali nella mia vita con cui ho condiviso i momenti felici e tristi durante il mio percorso universitario. Li ringrazio per la pazienza e per l'incoraggiamento che mi hanno permesso di arrivare dove sono ora.