

---

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

# Effetto del trattamento termico sui compositi a base di Aquivion<sup>®</sup> PFSA per la valorizzazione catalitica del furfuril alcol a GVL

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

Michele Offidani

### **RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Giuseppe Fornasari

### **CORRELATORI**

**Dott.** Alessandro Allegri

**Dott.** Andrea Brigliadori

**Chiar.ma Prof.ssa** Stefania Albonetti

---

Anno Accademico 2020 - 2021

---



## **Parole chiave:**

Valorizzazione delle biomasse

Aquivion®

Catalytic Transfer Hydrogenation

Trattamento termico

Spray-Freeze-Drying

Nanocompositi



## INDICE

<b>1. SCOPO DELLA TESI.....</b>	<b>1</b>
<b>2. BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE E MOLECOLE PIATTAFORMA.....</b>	<b>3</b>
<b>Situazione energetica globale .....</b>	<b>3</b>
Il concetto di bioraffineria e valorizzazione delle biomasse .....	4
Biomasse lignocellulosiche.....	5
<b>HMF.....</b>	<b>7</b>
<b>Furfurale (FUR) .....</b>	<b>8</b>
Produzione della furfurale.....	9
P&ID di un tipico impianto per la produzione della furfurale .....	10
Principali applicazioni della furfurale.....	11
Furfurale come solvente .....	11
Produzione di carburanti .....	11
Furfurale come intermedio nella sintesi di prodotti farmaceutici e fitofarmaci....	11
<b>Alcol furfurilico (FAL) .....</b>	<b>12</b>
Produzione dell'alcol furfurilico .....	13
Processo in fase gas .....	13
Processo in fase liquida .....	14
Principali applicazioni dell'alcol furfurilico .....	15
Carburante per razzi .....	15
Leganti a base FAL-fenolica .....	15
Trattamento del legno.....	16
Resine, cementi polimerici, adesivi per il legno ed altre applicazioni .....	16
<b><math>\gamma</math>-valerolattone (GVL).....</b>	<b>17</b>
Produzione del $\gamma$ -valerolattone (GVL).....	17
Processi tradizionali per la produzione del GVL .....	17

Produzione del $\gamma$ -valerolattone GVL a partire da biomasse.....	18
Principali applicazioni del GVL .....	19
GVL come solvente.....	19
GVL come combustibile o precursore per la sintesi di additivi per carburanti.....	20
GVL come precursore per la sintesi di monomeri utili all'industria polimerica...	20
<b>3. CATALISI ACIDA NELL'INDUSTRIA CHIMICA E NEL CAMPO DELLE BIOMASSE ...</b>	<b>21</b>
Catalizzatori acidi omogenei.....	21
Catalizzatori acidi eterogenei.....	22
<b>Resine a scambio ionico ed acidi perfluorosolfonici (PFSA).....</b>	<b>23</b>
Amberlyst®.....	23
Nafion™.....	24
Ionomeri Dow .....	26
Aquivion®.....	26
<b>Reazione a cascata da furfurale a GVL .....</b>	<b>28</b>
Meccanismo della reazione.....	28
Stato dell'arte nella reazione a cascata da furfurale a GVL .....	30
Reazione di H-transfer con meccanismo Meerwein–Ponndorf–Verly (MPV).....	31
Catalizzatori omogenei per la reazione di H-transfer.....	32
Catalizzatori eterogenei per la reazione di H-transfer.....	33
<b>Bibliografia .....</b>	<b>35</b>
<b>4. MATERIALI E METODI.....</b>	<b>42</b>
<b>Composti utilizzati .....</b>	<b>42</b>
<b>Preparazione dei composti Aquivion®/ossido inorganico.....</b>	<b>43</b>
Sintesi della zirconia tetragonale .....	43
Preparazione dei composti Aquivion®/SiO <sub>2</sub> mediante spray-freeze-drying (SFD) ....	44
Preparazione dei composti Aquivion®/TiO <sub>2</sub> mediante spray-freeze-drying (SFD)....	45
Preparazione dei composti Aquivion®/ZrO <sub>2</sub> mediante spray-freeze-drying (SFD)....	45

Trattamento termico .....	45
<b>Caratterizzazione dei sistemi catalitici.....</b>	<b>46</b>
Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	46
Diffrazione a raggi X (XRD) .....	47
Analisi termogravimetriche (TGA).....	49
Analisi di adsorbimento/desorbimento di N <sub>2</sub> .....	50
Titolazioni acido-base .....	51
Analisi NMR allo stato solido.....	52
<b>Test catalitici.....</b>	<b>54</b>
Condizioni di reazione e work-up .....	54
Analisi dei prodotti mediante GC-FID.....	55
Taratura dello strumento .....	55
Metodo di analisi .....	57
<b>Bibliografia .....</b>	<b>57</b>
<b>5. RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>58</b>
<b>Studi preliminari sui composti a base di Aquivion<sup>®</sup> su silice.....</b>	<b>59</b>
Preparazione dei composti Aquivion <sup>®</sup> /silice .....	59
Caratterizzazione.....	60
Microscopia a scansione elettronica (SEM) .....	60
Analisi termogravimetriche (TGA).....	62
Analisi di adsorbimento/desorbimento di N <sub>2</sub> .....	65
Analisi NMR allo stato solido .....	67
Prove catalitiche .....	68
Studio sull'effetto della temperatura di reazione .....	69
Studio sull'effetto del tempo di reazione .....	70
Considerazioni sul meccanismo di reazione .....	72

<b>Compositi Aquivion® su titania.....</b>	<b>73</b>
Preparazione dei compositi Aquivion®/titania.....	73
Caratterizzazione.....	73
Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	73
Diffrazione a raggi X (XRD).....	75
Analisi termogravimetriche (TGA).....	76
Analisi di adsorbimento/desorbimento di N <sub>2</sub> .....	79
Titolazione dei siti acidi.....	82
Analisi NMR allo stato solido.....	83
Prove Catalitiche.....	84
Effetto della natura dell'ossido.....	84
Studio sull'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione.....	86
Studio sull'effetto della temperatura di calcinazione.....	88
Studio sull'effetto della temperatura di reazione.....	89
Studio sull'effetto del tempo di reazione.....	91
<b>Compositi Aquivion® su zirconia.....</b>	<b>92</b>
Preparazione dei compositi Aquivion®/zirconia.....	92
Caratterizzazione.....	92
Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	92
Diffrazione a raggi X (XRD).....	95
Analisi termogravimetriche (TGA).....	96
Analisi di adsorbimento/desorbimento di N <sub>2</sub> .....	100
Titolazione dei siti acidi.....	103
Analisi NMR allo stato solido.....	104
Prove Catalitiche.....	105
Effetto della natura dell'ossido.....	105
Studio sull'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione.....	106

Studio sull'effetto della temperatura di calcinazione.....	108
Studio sull'effetto della temperatura di reazione .....	109
Studio sull'effetto del tempo di reazione .....	110
<b>Considerazioni meccanicistiche .....</b>	<b>112</b>
Studio sul tempo di reazione utilizzando le angeliche (AnL) come substrato.....	112
Test di verifica utilizzando propil-levulinato come substrato.....	114
Meccanismo di reazione proposto.....	114
<b>Test catalitici da furfurale .....</b>	<b>116</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>119</b>
<b>6. CONCLUSIONI.....</b>	<b>121</b>

## ***1. SCOPO DELLA TESI***

Uno dei principali problemi che da molti anni interessa e coinvolge ogni nazione è la salvaguardia e tutela del nostro pianeta. L'inquinamento e la noncuranza dell'ecosistema stanno causando innumerevoli cambiamenti che, se non arrestati, potrebbero portare a profonde ripercussioni [1][2]. È evidente che uno sviluppo sostenibile è la chiave per il futuro, infatti, l'intera comunità scientifica sta cercando nuove soluzioni in questa direzione.

La chimica sostenibile si inserisce perfettamente in questo scenario globale, infatti, ha come obiettivo principale quello di creare nuove tecnologie per ridurre l'impatto ambientale degli attuali processi industriali minimizzando gli scarti, evitando l'utilizzo di composti pericolosi e soprattutto utilizzando materie prime di origine rinnovabile [3]. Impiegare le biomasse come fonte di molecole piattaforma ed energia è senza dubbio una delle possibili soluzioni utili a contrastare il cambiamento climatico [4]. Esse, infatti, sono spesso associate ad un "Carbon Footprint" [5] nullo o comunque molto basso, in quanto la CO<sub>2</sub> eventualmente rilasciata in atmosfera a fine vita di un bene viene riassorbita dalla vegetazione per produrre nuova biomassa in tempi relativamente brevi.

Fra le varie molecole piattaforma derivabili da fonti rinnovabili spiccano quelle appartenenti alla classe dei furani. Esse vengono facilmente ottenute dai materiali lignocellulosici tramite vari processi produttivi e possono essere valorizzate producendo innumerevoli altre molecole utili all'industria chimica [6][7]. Negli ultimi decenni, l'attenzione di molti ricercatori si è focalizzata sulla furfurale. Questa molecola può essere ottenuta mediante una reazione di disidratazione degli zuccheri C<sub>5</sub> contenuti nell'emicellulosa e oggigiorno viene principalmente utilizzata nella produzione di alcol furfurilico (FAL) [7]. È proprio quest'ultimo che mostra un'enorme potenzialità come molecola piattaforma e può essere sfruttato in moltissime applicazioni dal campo delle resine a quello dei prodotti farmaceutici [8]. Una delle possibili strategie utili a valorizzare il FAL è la sintesi diretta di  $\gamma$ -valerolattone (GVL), una molecola di origine rinnovabile con innumerevoli applicazioni in campo industriale [9].

Lo sviluppo di un processo catalitico in grado di convertire il FAL a GVL in condizioni relativamente blande e senza l'utilizzo di metalli nobili o idrogeno molecolare potrebbe essere di estremo interesse in campo industriale. Una possibile via per raggiungere questo scopo è quella che utilizza una reazione di H-transfer con meccanismo di MPV (Meerwein-Ponndorf-Verly) per ridurre alcuni intermedi della reazione in condizioni blande e senza ricorrere ad elevate pressioni di idrogeno.

Lo scopo di questa tesi è stato quello di sintetizzare e studiare un sistema catalitico a base di Aquivion® PFSA in grado di promuovere efficacemente la conversione di FAL a GVL. Si è scelto l'isopropanolo come H-donor per le reazioni di H-transfer e come solvente per l'intero processo in quanto non tossico ed ottenibile anch'esso da materie prime rinnovabili.

Il lavoro svolto può essere così riassunto:

- Sintesi di zirconia tetragonale mediante precipitazione a pH controllato.
- Preparazione di sistemi compositi a base di Aquivion®/SiO<sub>2</sub>, Aquivion®/TiO<sub>2</sub> ed Aquivion®/ZrO<sub>2</sub> utilizzando la tecnica di spray-freeze-drying (SFD).
- Caratterizzazione dei materiali ottenuti mediante microscopia a scansione elettronica (SEM), diffrazione a raggi X (XRD), analisi termogravimetriche (TGA), analisi porosimetriche, titolazione dei siti acidi ed NMR allo stato solido.
- Valutazione della loro attività catalitica nella reazione di valorizzazione dell'alcol furfurilico
- Studio sull'effetto della temperatura di calcinazione
- Studio sull'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione
- Studio sull'effetto della temperatura di reazione
- Studio sull'effetto del tempo di reazione
- Considerazioni meccanicistiche che hanno portato ad una migliore comprensione della reazione ed alla formulazione di un'ipotesi sul reale meccanismo coinvolto.

## **2. BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE E MOLECOLE PIATTAFORMA**

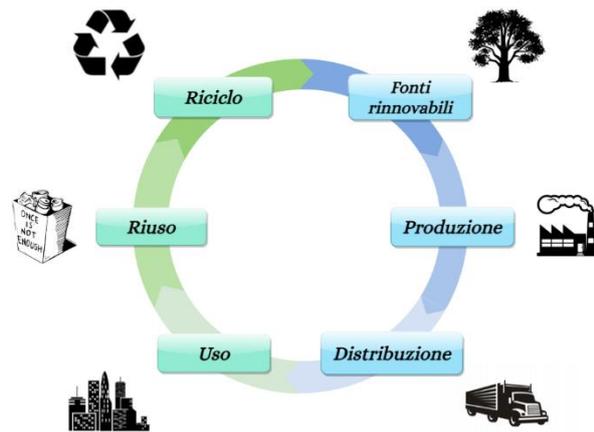
### **Situazione energetica globale**

Negli ultimi decenni il nostro ecosistema ha subito profondi cambiamenti a causa delle attività antropiche. Inquinamento e riscaldamento globale stanno causando enormi danni economici e sociali, inoltre, esiste il concreto rischio di raggiungere una soglia di irreversibilità, oltre la quale si ipotizza che non sia più possibile migliorare la situazione. Un recente studio commissionato dal World Climate Research Program (WCRP) e pubblicato sulla rivista *Reviews of Geophysics* va a studiare la sensibilità del nostro clima rispetto ad un aumento della quantità di CO<sub>2</sub> in atmosfera [10]. Gli autori hanno stimato, mediante un'analisi statistica, l'aumento di temperatura che potrebbe essere causato da un eventuale raddoppio della concentrazione di anidride carbonica rispetto all'era preindustriale. La conclusione è stata che il nostro pianeta dovrà fronteggiare un surriscaldamento compreso tra i 2,5 e i 4,5°C, con una probabilità maggiore di cadere nella parte alta dell'intervallo. Vista l'attuale temperatura media del nostro pianeta che risulta 1,2°C più alta rispetto all'era preindustriale, gli stessi autori hanno sottolineato che se non venisse contrastata l'immissione di gas serra si potrebbe raggiungere un raddoppio della concentrazione di CO<sub>2</sub> già nei prossimi 60-80 anni.

L'IPCC (l'Intergovernmental Panel on Climate Change, il gruppo di esperti intergovernativo fondato dall'ONU nel 1988) ha fissato, nell'ultimo report pubblicato, una soglia di sicurezza pari ad un aumento di 1,5°C rispetto all'era preindustriale [1]. Un superamento di tale valore potrebbe causare la perdita irreversibile degli ecosistemi più delicati e generare profonde crisi soprattutto nelle popolazioni e nelle società più fragili. Fortunatamente, lo stesso studio sottolinea anche che secondo le leggi della chimica e della fisica è ancora possibile limitare il surriscaldamento al disotto della soglia critica. Il raggiungimento di tale obiettivo implica inevitabilmente profondi ed immediati cambiamenti della società in cui viviamo.

È proprio in questo contesto che nasce e si sviluppa la green chemistry, la quale si prospetta come una tra le possibili vie per migliorare la situazione climatica globale. Tradotta in italiano come “chimica verde”, essa consiste in un nuovo modo di pensare ed applicare la chimica ai processi industriali che ha come obiettivo quello di ridurre il più possibile il loro impatto ambientale migliorandone la sostenibilità. Nel 1998, Paul Anastas insieme a John C. Warner idearono e pubblicarono i “dodici principi della green chemistry” nei quali raccolsero le principali strategie utili a migliorare la sostenibilità e la sicurezza di un processo industriale [3].

Una tra le più importanti migliorie possibili, è senza dubbio la transizione dall'attuale "economia lineare" ad un modello di "economia circolare" basato sul riuso e riciclo di materiali ed energia (Figura 1). Il concetto di circolarità non significa solamente riciclare il più possibile, bensì è un concetto assai più profondo e può essere applicato su diversi livelli lungo tutto il processo produttivo di



*Figura 1 - Rappresentazione schematica del modello di economia circolare*

un bene. L'utilizzo di biomasse come fonte di energia e molecole piattaforma per l'industria chimica è un ottimo modo di attuare il principio di circolarità, infatti, esse hanno un ciclo vitale nell'ordine degli anni e possono essere rigenerate dall'ambiente in un tempo relativamente breve. Questo fa sì che la CO<sub>2</sub> emessa al termine della vita di un oggetto (es. incenerimento, recupero energetico etc.) possa essere assorbita dalla vegetazione ed utilizzata per produrre nuova biomassa in poco tempo. È proprio per questa ragione che molti prodotti derivanti da biomasse vengono solitamente associati ad un carbon footprint pari a zero, o più precisamente, molto basso. Il carbon footprint, tradotto letteralmente come "impronta di carbonio" è una misura delle emissioni di gas serra associate in maniera diretta o indiretta ad un prodotto o processo produttivo. Tale parametro viene espresso in tonnellate equivalenti di CO<sub>2</sub>, cioè, vengono convertite le emissioni di tutti i gas in emissioni fittizie di anidride carbonica andando a considerare la loro capacità di contribuire all'effetto serra rispetto a quella della CO<sub>2</sub> considerata pari ad 1 [5].

## **Il concetto di bioraffineria e valorizzazione delle biomasse**

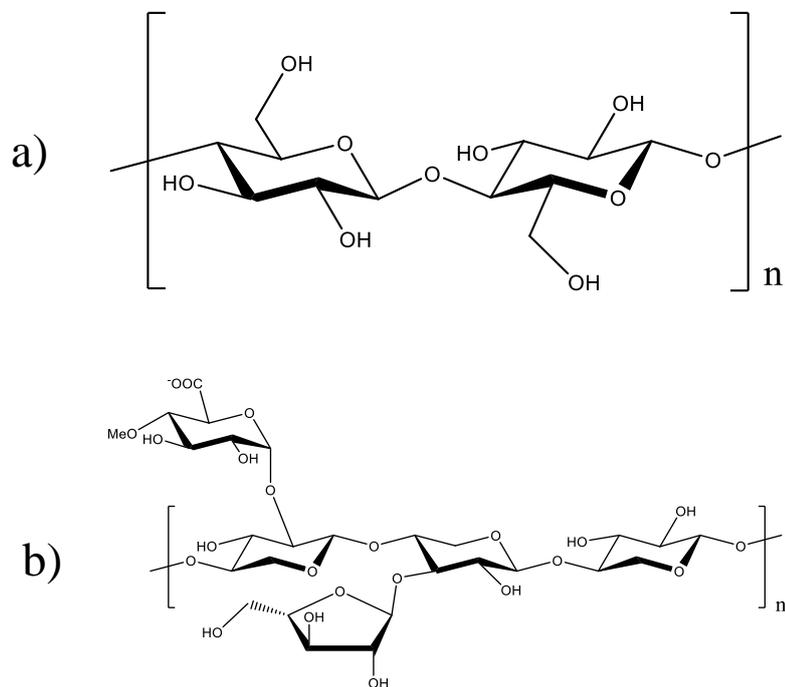
Per "bioraffineria" si intende un impianto industriale capace di convertire biomasse in prodotti utili come molecole piattaforma o energia. I principali problemi associati all'uso di questa categoria di materiali sono: la loro disponibilità discontinua, la bassa densità energetica, la loro natura delocalizzata e la loro complessità chimica. Le biomasse sono spesso ottenute da materie prime di origine vegetale che sono naturalmente discontinue a causa della loro stagionalità o a causa di variabilità climatiche come siccità, alluvioni, freddo intenso, etc. Per mitigare tale problema si potrebbe implementare un sistema di stoccaggio delle biomasse che richiederebbe però un pretrattamento di stabilizzazione per evitare crescita batteriche che porterebbero inevitabilmente alla degradazione del materiale. Per bassa densità energetica si intende che le

biomasse contengono generalmente una piccola quantità di energia per unità di volume se paragonata a quella posseduta dai combustibili fossili. Questa caratteristica rende il loro trasporto particolarmente costoso e problematico. Una possibile soluzione potrebbe essere quella di eseguire dei pretrattamenti come la macinazione che hanno lo scopo di ridurre il volume occupato e creare una rete di bioraffinerie sparse nel territorio per minimizzare i costi legati al trasporto. Un'altra potenziale criticità legata all'utilizzo delle biomasse è rappresentata dal fatto che esse sono generalmente molto delocalizzate sul territorio, basti pensare ad esempio al materiale lignocellulosico ricavabile dall'industria agroalimentare, il quale viene prodotto su aree vastissime. È necessario quindi migliorare i sistemi di accentramento esistenti ed implementarne di nuovi per garantire un adeguato flusso di materiale in ingresso alle bioraffinerie. La natura chimica delle biomasse è completamente differente da quella dei combustibili fossili come il petrolio. Quest'ultimo è un composto liquido dall'aspetto oleoso formato essenzialmente da idrocarburi non funzionalizzati che possono essere saturi o aromatici; le biomasse, invece, possono essere sia solide che liquide e sono spesso caratterizzate da un'elevata complessità e variabilità chimica. Esse contengono generalmente numerose classi di composti chimici differenti e sono sempre presenti molti gruppi funzionali. Questa loro natura fortemente funzionalizzata può essere sfruttata dall'industria chimica, infatti, è quasi sempre necessario inserire dei gruppi funzionali nelle molecole derivanti dal petrolio per ottenere i prodotti di interesse, invece, partendo da biomasse si potrebbero sfruttare gli eteroatomi naturalmente presenti e semplificare molti passaggi sintetici. Da tutto questo ne consegue che, anche se la molecola di interesse è la stessa, la via che parte da biomasse è completamente differente da quella che parte da petrolio, quindi, anche le bioraffinerie devono essere inevitabilmente concepite in maniera differente dalle raffinerie classiche.

### **Biomasse lignocellulosiche**

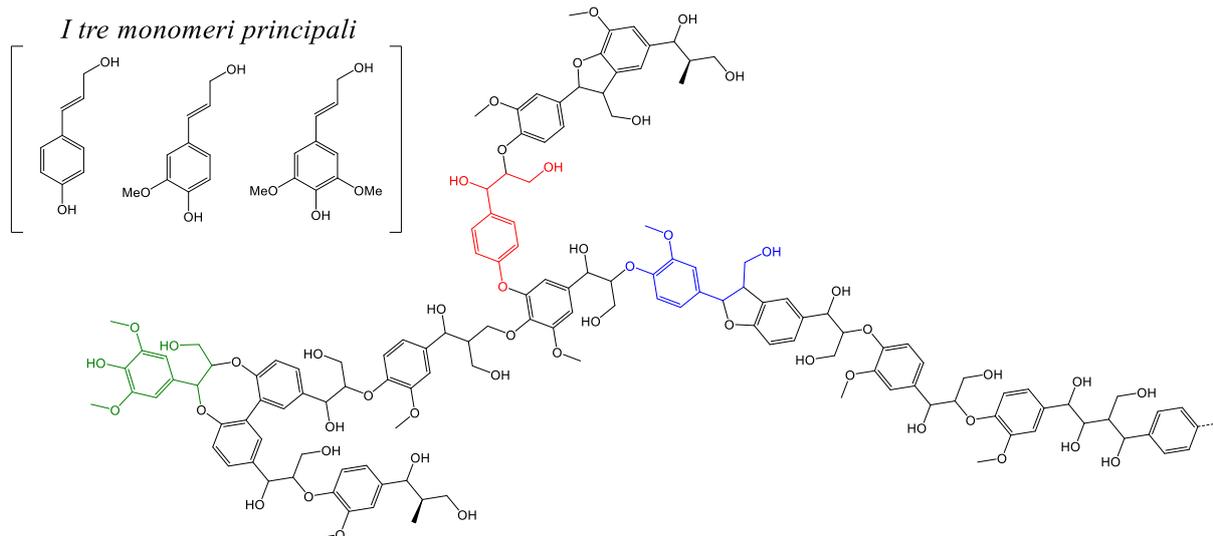
I materiali lignocellulosici sono considerati una delle fonti più promettenti per l'ottenimento di molecole piattaforma e combustibili sostenibili. Di solito essi derivano da legno o piante, ad esempio, possiamo trovare in questa famiglia scarti della lavorazione del legno, scarti dell'industria cartaria, rifiuti agricoli ecc. I materiali lignocellulosici sono principalmente composti da cellulosa (42-54%), emicellulosa (23-26%) e lignina (22-28%) [7][9]. La cellulosa è un polimero del glucosio in cui gli anelli dello zucchero sono legati tra di loro mediante un legame 1,4- $\beta$ -glicosidico (Figura 2). È proprio questo particolare legame che conferisce alle macromolecole una conformazione relativamente lineare ed è quindi responsabile dell'elevato

grado di cristallina tipico della cellulosa. Questa caratteristica rende i legami tra gli anelli di glucosio particolarmente inaccessibili e difficili da idrolizzare.



*Figura 2 - Rappresentazione della struttura della cellulosa (a) e dell'emicellulosa (b)*

L'emicellulosa invece, è un biopolimero basato su zuccheri C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>, principalmente xilosio, glucosio, arabinosio, mannosio e galattosio (Figura 2) [7]. A causa della disomogeneità costituzionale caratteristica dell'emicellulosa essa risulta essere un materiale molto meno cristallino della cellulosa e quindi facilmente idrolizzabile anche in condizioni blande. L'ultimo componente dei materiali lignocellulosici è la lignina, un polimero fenolico con una struttura molto complessa contenente numerose funzionalità che lo rendono un materiale reticolato e molto difficile da attaccare chimicamente (Figura 3). È proprio per questo motivo che risulta parecchio complesso ottenere dalla lignina molecole in maniera selettiva mediante processi catalitici, infatti, essa viene solitamente valorizzata attraverso processi termochimici come pirolisi o gassificazione.



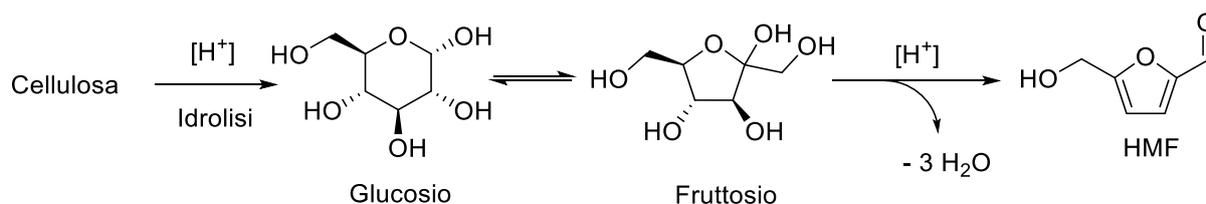
*Figura 3 - Rappresentazione della struttura tipica della lignina*

Per poter valorizzare i materiali lignocellulosici è necessario prima di tutto eseguire uno step finalizzato alla separazione delle tre componenti principali così da ridurre la complessità del sistema. In passato sono stati studiati ed applicati alcuni metodi come processi di idrolisi catalizzata da acidi o basi minerali, trattamento con  $\text{CS}_2$  (processo xantogenato) o dissoluzione della cellulosa con una soluzione contenente un complesso cuproammoniacale. Questi processi sono parecchio pericolosi e non sono sostenibili dal punto di vista ambientale, infatti, essi prevedono l'uso di catalizzatori omogenei in quantità stechiometrica che generano effluenti inquinati, il  $\text{CS}_2$  è un composto altamente tossico ed il rame è un metallo pesante pericoloso per l'ambiente, in particolare per gli organismi acquatici. Con l'avvento della Green Chemistry sono stati sviluppati metodi innovativi che mirano a ridurre l'impatto ambientale legato allo step di separazione di cellulosa, emicellulosa e lignina dalle biomasse lignocellulosiche. Fra gli svariati processi messi a punto è possibile citare lo steam explosion, l'ammonia fiber explosion, il processo organosolv, il trattamento con microonde o ultrasuoni, l'utilizzo di deep eutectic solvents (DES), l'irradiazione con fasci elettronici o raggi gamma, etc.[11]

## **HMF**

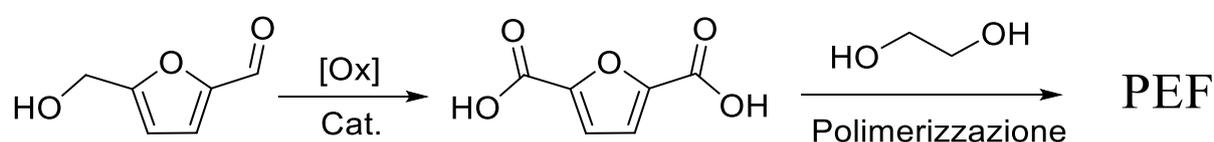
Fra tutte le possibili molecole piattaforma che possono essere derivate dalle biomasse, la furfurale e l'HMF (5-(idrossimetil)furfurale) sono le due più promettenti.

L'HMF può essere facilmente ottenuto dalla disidratazione del glucosio, quindi dalla frazione cellulosa delle biomasse come mostrato in Figura 4.



*Figura 4 – Sintesi dell’HMF mediante disidratazione del glucosio*

Grazie alla sua struttura peculiare l’HMF può essere considerato una valida molecola piattaforma utilizzabile in svariate applicazioni, come ad esempio, nella sintesi dell’FDCA (acido furan dicarbossilico), monomero utile all’industria polimerica per la sintesi dell’PEF, alternativa sostenibile al classico PET (Figura 5).



*Figura 5 – Sintesi dell’FDCA, monomero utile alla produzione del PEF*

Secondo Robert-Jan van Putten e colleghi ci sono numerose altre applicazioni in cui l’HMF può essere utilizzato come molecola di partenza, infatti, negli ultimi tempi molte ricerche si sono focalizzate nell’utilizzare questa molecola nel campo dei polimeri, in quello farmaceutico, nei prodotti agrochimici o come precursore di additivi per carburanti [12].

## **Furfurale (FUR)**

La furfurale è un liquido viscoso incolore che scurisce rapidamente se esposto all’aria e alla luce. Il termine “furfurale” deriva dalla parola Latina “furfur” che significa crusca, l’involucro esterno che ricopre i chicchi dei cereali. Fu scoperta per la prima volta dal chimico tedesco Johann Wolfgang Döbereiner il quale ne isolò una piccola quantità nel 1821 come sottoprodotto del processo di produzione dell’acido formico [13]. La furfurale è l’analogo dell’HMF senza il gruppo idrossimetilico e viene considerata anche lei un’importante molecola piattaforma per l’industria chimica. Il crescente interesse per questo composto può essere confermato dall’incremento del numero di ricerche in cui la furfurale viene menzionata (Figura 6).

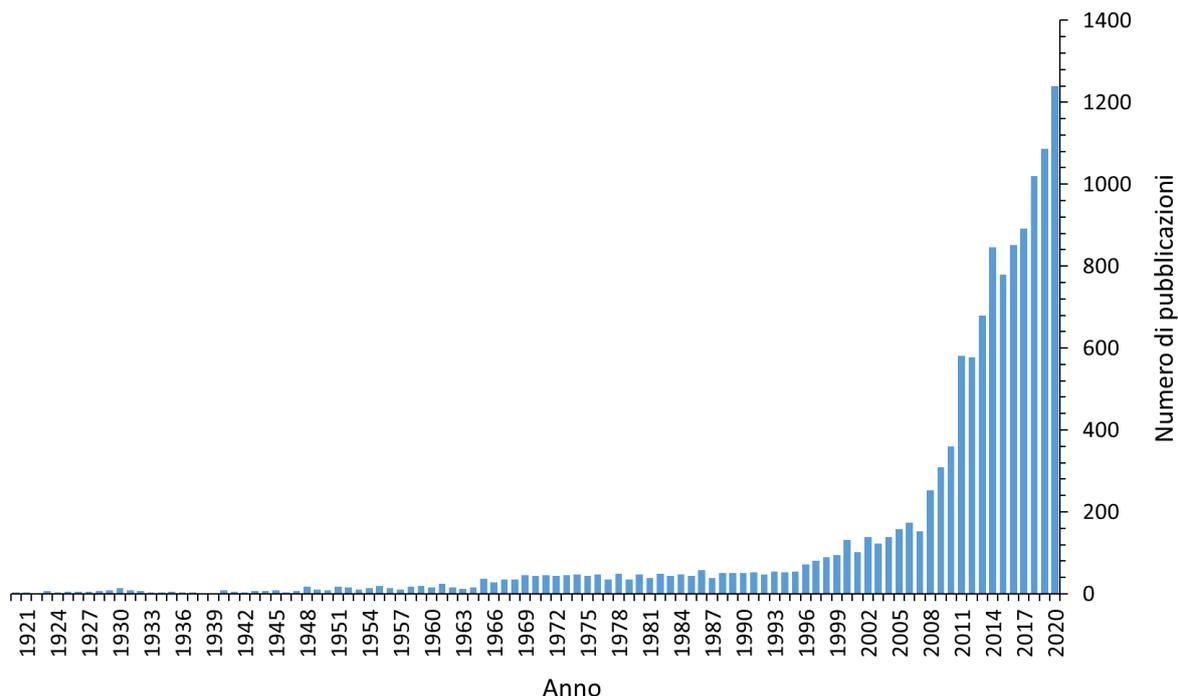


Figura 6 - Numero di pubblicazioni scientifiche in cui viene menzionata la furfurale nel titolo, abstract o tags, secondo Scopus al 26-02-2021

## Produzione della furfurale

La furfurale può essere ottenuta dall'emicellulosa mediante un processo di idrolisi seguito da una disidratazione degli zuccheri C<sub>5</sub>. Lo schema di reazione è stato riassunto in Figura 7.

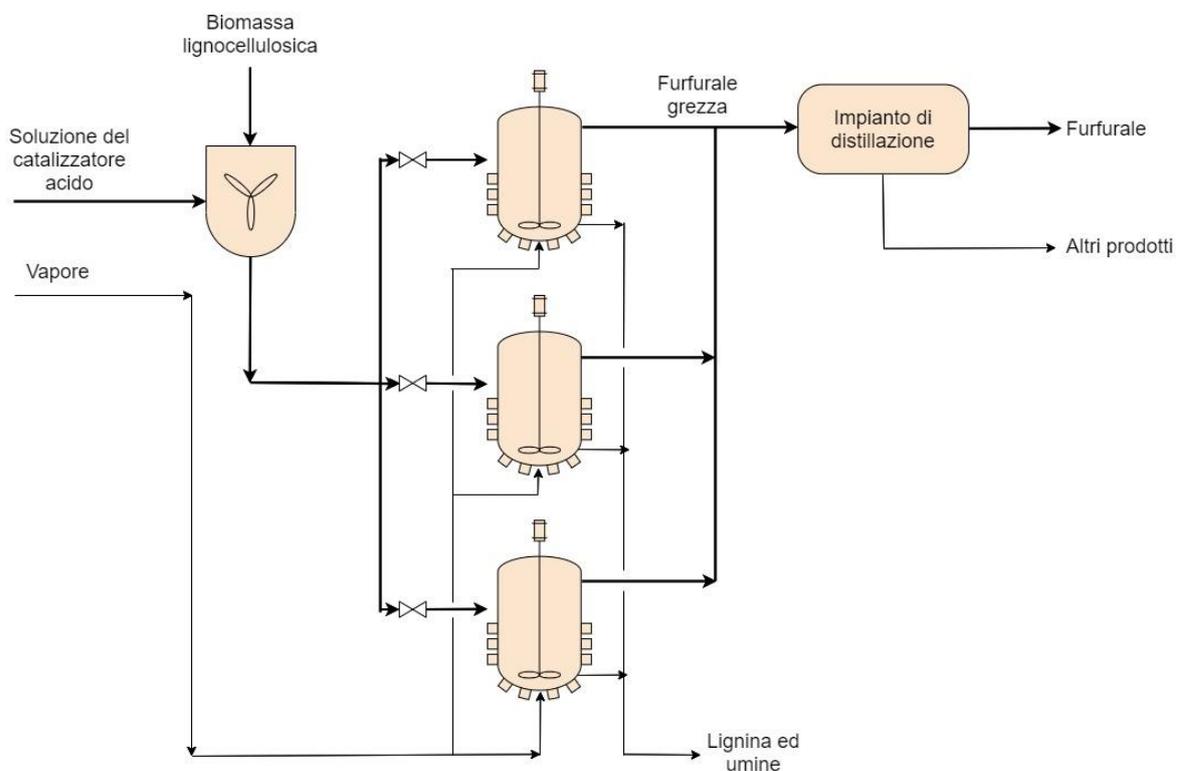


Figura 7 - Schema del processo di produzione della furfurale partendo da emicellulosa

Le due reazioni possono essere condotte in un impianto “one-step” o “two-steps”. Nel primo caso l'idrolisi e la disidratazione avvengono simultaneamente nello stesso reattore, viceversa la configurazione a due steps prevede due reattori in serie, uno per ogni reazione [7][14]. Nonostante il processo a due steps preveda generalmente un impianto più complesso, esso mostra due principali vantaggi rispetto all'altra configurazione: l'uso di acidi di più diluiti e una resa in furfurale generalmente maggiore [7].

## P&ID di un tipico impianto per la produzione della furfurale

Solitamente la produzione industriale di furfurale inizia miscelando in un reattore le biomasse con una soluzione acida. Del vapore surriscaldato viene poi condotto nell'ambiente di reazione per mantenere la miscela alla temperatura desiderata. Normalmente la reazione viene condotta ad una temperatura superiore del punto di ebollizione della furfurale in modo tale da distillarla in maniera continua separandola dal resto. A questo punto l'effluente contenente il prodotto grezzo viene mandato in un impianto di separazione nel quale la furfurale viene isolata mediante una serie di colonne di distillazione. Solitamente vengono previsti più reattori batch in parallelo per assicurare un afflusso di materiale costante all'impianto di distillazione. Uno schema semplificato del processo di produzione della furfurale è stato riportato in Figura 8 [7][14].



*Figura 8 – Schema semplificato di un tipico impianto per la produzione della furfurale (adattato da Eseyin e colleghi [7] e da Wiebren De Jong e colleghi [14])*

Oltre allo schema di processo precedentemente illustrato, sono possibili molte altre configurazioni che si basano su reattori e tecnologie differenti. Wiebren De Jong e Gianluca Marcotullio hanno riassunto in un articolo scientifico i vari processi con i quali è possibile ottenere la furfurale dalle biomasse. Esistono infatti diverse alternative come il processo Biofine, il processo Vedernikovs, quello CIMV, quello Suprayield<sup>®</sup> e il processo MTC [14].

Negli ultimi anni, per venire incontro alle richieste di produttività e sostenibilità imposte dalla chimica verde, sono stati proposti anche impianti basati su reattori continui per la produzione di furfurale, xilosio ed arabinosio partendo dall'emicellulosa [14][15].

## **Principali applicazioni della furfurale**

### Furfurale come solvente

La furfurale è stata definita come “the sleeping beauty of all the bio-renewable chemicals” [7], infatti, essa può essere usata come precursore per la sintesi di additivi per carburanti, come intermedio nelle sintesi di prodotti farmaceutici e chimici, nell'industria dei biopolimeri ecc. Nonostante tutte queste possibili applicazioni, oggi la furfurale viene utilizzata principalmente come solvente. Grazie alla presenza dell'anello furanico essa è particolarmente efficace nelle estrazioni selettive, inoltre, è miscibile con numerosi solventi classici come etanolo ed etere, ma è scarsamente solubile in acqua. Le applicazioni industriali che vedono oggi l'utilizzo di furfurale sono la rimozione dei composti aromatici dagli oli lubrificanti o da altre frazioni ottenute dalla distillazione del petrolio [7][16]. Oltre ad essere utilizzata come solvente, la furfurale può essere vista come molecola piattaforma ed essere quindi valorizzata producendo svariate altre molecole come mostrato in Figura 9. Fra tutti i possibili composti ottenibili, l'alcol furfurilico è oggi la molecola ottenuta in maggiori quantità dalla furfurale. Le sue applicazioni sono molteplici, infatti, esso può essere utilizzato come precursore nella sintesi di additivi per carburanti, come monomero per la produzione di resine, nell'industria farmaceutica e in quella del legno [7][16]. È possibile trovare maggiori dettagli nel capitolo seguente dedicato all'alcol furfurilico.

### Produzione di carburanti

Una possibile applicazione, come mostrato da Huber e colleghi riguarda il campo dei combustibili [17]. La condensazione aldolica della furfurale seguita da un'idrogenazione dei doppi legami porta alla formazione di alcani liquidi nell'ordine dei C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> utilizzabili come fuels. Un'idrogenazione diretta della furfurale porta a furfuril alcol, metil furano ed infine a metil tetraidrofurano. Gli ultimi due composti possono essere impiegati come additivi nei classici carburanti.

### Furfurale come intermedio nella sintesi di prodotti farmaceutici e fitofarmaci

Secondo Eseyin e colleghi, la furfurale viene anche impiegata indirettamente in campo farmaceutico [7]. La si può utilizzare, infatti, per la sintesi del furano, un importante intermedio



classe dei furani e grazie alla sua origine rinnovabile e alle sue proprietà trova numerose applicazioni a livello industriale.

### **Produzione dell'alcol furfurilico**

Industrialmente l'alcol furfurilico viene esclusivamente prodotto dalla riduzione catalitica di furfurale. Come accennato nel capitolo precedente, in questo processo viene impiegata la maggior parte della furfurale, basti pensare che oltre il 60% della produzione annua di tale composto è oggi utilizzato per la produzione di FAL. La produzione dell'alcol furfurilico può essere ottenuta industrialmente attraverso due processi differenti: una reazione in fase gas ed una in fase liquida. Entrambe le soluzioni prevedono l'utilizzo di un catalizzatore a base di cromite di rame, una struttura a spinello con formula bruta  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  in cui il rame ed il cromo hanno rispettivamente numero di ossidazione +2 e +3 [8].

#### Processo in fase gas

Nel processo in fase gas una corrente di furfurale viene inviata ad una colonna impaccata dove scende in controcorrente rispetto ad un flusso di  $\text{H}_2$ . Il tutto viene mantenuto a  $120^\circ\text{C}$  e la corrente gassosa di idrogeno si satura di furfurale. La miscela passa attraverso un demister che separa eventuali trascinalamenti e viene surriscaldata in uno scambiatore prima di essere inviata al reattore. La reazione vera e propria avviene in un reattore tubolare riscaldato alla temperatura desiderata grazie ad un flusso di olio diatermico. All'interno di ogni tubo sono posizionati dei pellets di cromite di rame che catalizzano la riduzione producendo il FAL. A questo punto la fase gassosa passa attraverso una colonna impaccata in cui avviene la condensazione e si ha contemporaneamente la separazione degli incondensabili. La fase liquida viene quindi raffreddata ed in parte fatta ricircolare in testa alla colonna per continuare a sottrarre calore alla fase gas in uscita dal reattore. I gas separati in questa fase sono formati prevalentemente da idrogeno non reagito e vengono riciclati, previo spurgo, per evitare accumuli indesiderati. La fase liquida, ora raffreddata, viene condotta ad un vaporizzatore che genera una corrente gassosa da mandare ad una colonna impaccata per distillare via la furfurale, il metil furano e l'acqua ottenendo in coda il FAL purificato. Il processo di distillazione viene effettuato sottovuoto per abbassare le temperature di ebollizione dei vari componenti ed evitare degradazioni. Uno schema del processo viene riportato in Figura 11 [8].

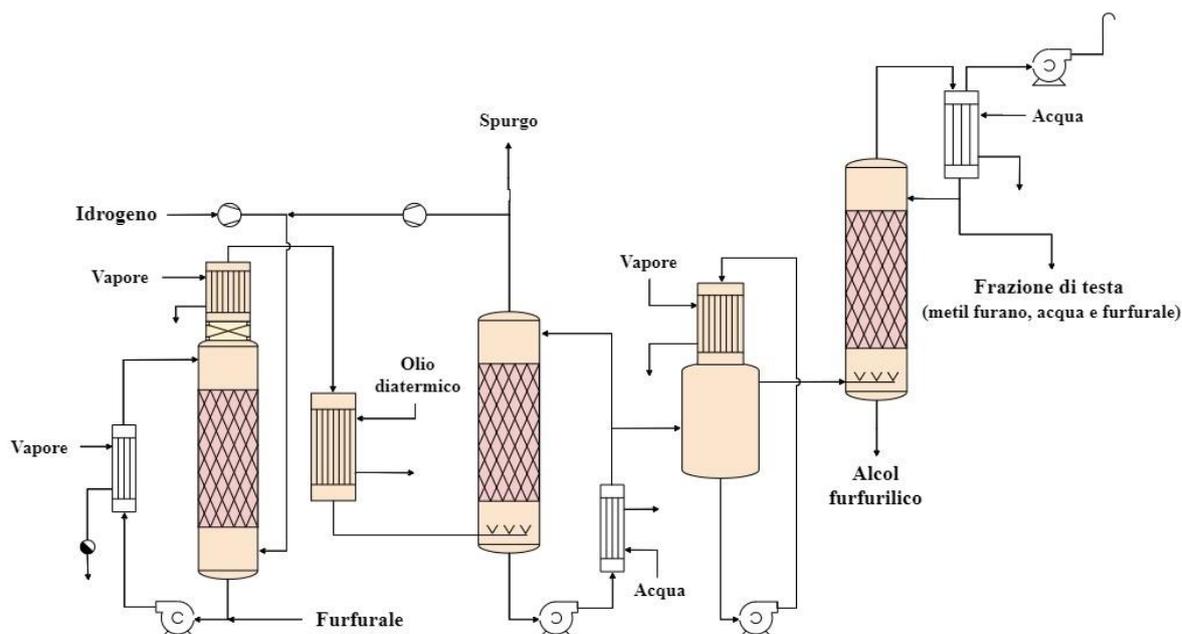


Figura 11 – Schema semplificato dell'impianto per la produzione di furfuril alcol in fase gas (adattato da Austine e colleghi [8])

### Processo in fase liquida

La reazione di riduzione della furfurale in fase liquida venne applicata industrialmente per la prima volta nel 1928 dalla Quaker Oats Company. Il processo inizia mescolando una corrente di furfurale con il catalizzatore (cromito di rame) in modo da creare uno slurry. La miscela viene preriscaldata ed inviata in un reattore a bolle dove incontra una corrente di idrogeno prodotta grazie ad un impianto di elettrolisi dell'acqua. Dopo la reazione, la fase liquida viene raffreddata e mandata in un ciclone dove si recupera la maggior parte dell'idrogeno non reagito. La miscela viene ora depressurizzata e mandata in una centrifuga dove si separa la gran parte del catalizzatore solido ottenendo una corrente di FAL grezzo. A questo punto è possibile eseguire una distillazione sottovuoto per separare le rimanenti tracce di catalizzatore ed i prodotti di policondensazione dall'alcol furfurilico. Uno schema del processo è stato riportato in Figura 12 [8].

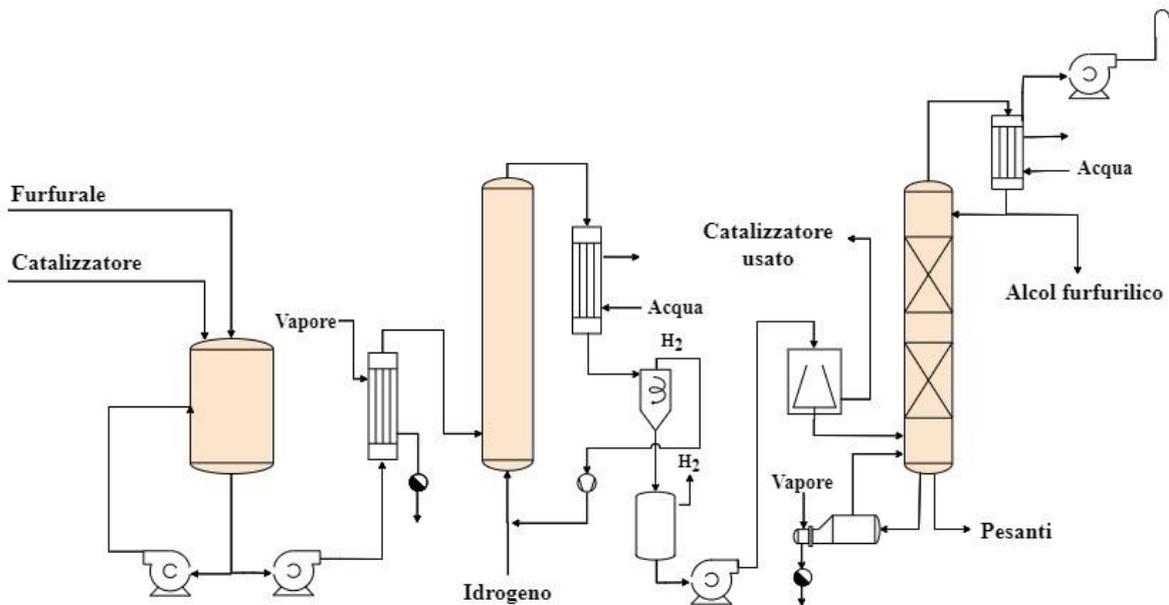


Figura 12 - Schema semplificato dell'impianto per la produzione di furfuril alcol in fase liquida (adattato da Austine e colleghi [8])

## Principali applicazioni dell'alcol furfurilico

### Carburante per razzi

Grazie all'elevato calore di combustione, l'alcol furfurilico viene utilizzato nella creazione di carburanti ipergolici per l'industria aerospaziale. Un carburante si definisce ipergolico se si accende spontaneamente quando viene messo in contatto con l'ossidante. Si è visto che miscelando il FAL con altri composti si può ottenere un combustibile in grado di accendersi immediatamente se posto in contatto con dell'acido nitrico concentrato [20].

### Leganti a base FAL-fenolica

Una delle principali applicazioni del FAL è la creazione di leganti a base FAL-fenolica per l'industria metallurgica. Essi vengono utilizzati per indurire gli stampi in sabbia nei processi di fusione. Esistono tre principali metodi per la creazione di uno stampo. Il primo, denominato "Furan No-Bake (FNB) Process", prevede l'utilizzo di un catalizzatore acido per far indurire il legante fenolico una volta creato lo stampo. Nel secondo processo, "Furan Hot Box Proces", dopo aver mescolato la sabbia con il legante si indurisce la miscela applicando del calore. L'ultimo metodo, "Furan Gas Hardened Process", prevede l'utilizzo di un gas, tipicamente  $SO_2$ , per catalizzare l'indurimento dello stampo [8][18].

### Trattamento del legno

L'alcol furfurilico viene anche utilizzato nell'industria del legno, più precisamente nel processo di "furfurilazione". Esso consiste nel trattare il legno con del FAL, che reagendo chimicamente lo stabilizza e previene la biodegradazione. In questo modo è possibile evitare i sistemi convenzionali come l'utilizzo di sali di rame, cromo ed arsenico che risultano più tossici e pericolosi. La furfurilazione viene considerata come una valida alternativa ecosostenibile per il trattamento del legno [21].

### Resine, cementi polimerici, adesivi per il legno ed altre applicazioni

L'alcol furfurilico viene anche utilizzato per la creazione di resine con un'elevata resistenza chimica. Questi tipi di materiali vengono ampiamente utilizzati per la fabbricazione di rivestimenti protettivi in grado di isolare una parte di un manufatto da ambienti aggressivi [8]. Un'altra applicazione delle resine a base di FAL è la creazione di materiali compositi per l'industria automobilistica ed aerospaziale. La compagnia inglese TRB Lightweight Structures Ltd sviluppò un pannello sandwich utilizzando compositi a base di FAL per la creazione di portelloni di treni [22]. Rimanendo sempre nel campo dei polimeri ottenibili dall'alcol furfurilico è possibile citare i cementi polimerici. Essi sono dei materiali, in cui la matrice è costituita da un tipo di resina a base di FAL, che mostrano un'eccellente resistenza chimica, un ridotto tempo di indurimento e una buona resistenza meccanica [23][24]. Utilizzando oligomeri del FAL è possibile anche ottenere un'ottima resina per la fabbricazione di tavole composite partendo da polvere di legno. Alcuni studi hanno dimostrato anche in questo caso la validità di questi materiali in termini di proprietà chimiche e meccaniche [25]. L'alcol furfurilico può anche essere utilizzato per la produzione di schiume rigide con eccellenti proprietà termiche. Basso e colleghi hanno dimostrato come sia possibile creare schiume di questo tipo senza impiegare la formaldeide come in alcuni processi classici [8][26].

Esistono inoltre altre applicazioni in cui l'alcol furfurilico viene utilizzato. Ad esempio, esso è un intermedio fondamentale in campo farmaceutico nella sintesi della vitamina C e della lisina, un amminoacido essenziale che non viene prodotto dal corpo umano. Viene anche utilizzato in miscela ad altri composti per la creazione di solventi e prodotti per la rimozione di vernici. Il FAL può anche essere impiegato come substrato per la produzione di acido levulinico, un'importante molecola piattaforma di origine rinnovabile. Un altro settore che vede l'alcol furfurilico come protagonista è l'industria degli aromi e delle fragranze, infatti, convertendolo a composti contenenti zolfo o azoto è possibile ottenere vari aromi di origine naturale [8].

## **$\gamma$ -valerolattone (GVL)**

Oggi giorno, una delle più importanti molecole derivanti dalle biomasse è il GVL ( $\gamma$ -valerolattone). Esso è un estere ciclico contenente cinque atomi di carbonio e uno di ossigeno. La lettera “ $\gamma$ ” presente nel nome indica che l’anello è stato formato chiudendo l’estere sul terzo carbonio a partire dal carbonile. Il GVL è un liquido incolore con un elevato punto di ebollizione (205 °C), è stabile se messo in contatto con l'aria o l'acqua e non forma perossidi. Esso è inoltre caratterizzato da una bassa tossicità ( $LD50_{\text{Oral-rat}} = 8800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Grazie a queste sue proprietà e al fatto che può essere derivato da fonti rinnovabili come biomasse, il GVL viene oggi considerato uno dei migliori solventi green.

### **Produzione del $\gamma$ -valerolattone (GVL)**

#### Processi tradizionali per la produzione del GVL

Il GVL viene tradizionalmente ottenuto partendo da acido levulinico (LA) mediante una reazione di idrogenazione. Svareti studi meccanicistici hanno individuato tre possibili percorsi tramite i quali il GVL può essere ottenuto (Figura 13):

- Il primo percorso prevede un'idrogenazione dell'acido levulinico a dare l'acido 4-idrossipentanoico, una molecola instabile che tende a chiudersi spontaneamente mediante una reazione di esterificazione intramolecolare a dare GVL.
- Se nell'ambiente di reazione è presente un alcool, ad esempio come solvente, l'acido levulinico può essere convertito nell'estere corrispondente prima della riduzione ad acido 4-idrossipentanoico e chiusura dell'anello a dare GVL.
- L'acido levulinico può inoltre disidratarsi formando l' $\alpha$  o la  $\beta$ -angelica lattone, le quali possono successivamente essere idrogenate a GVL in presenza di  $H_2$  e metalli nobili come catalizzatori.

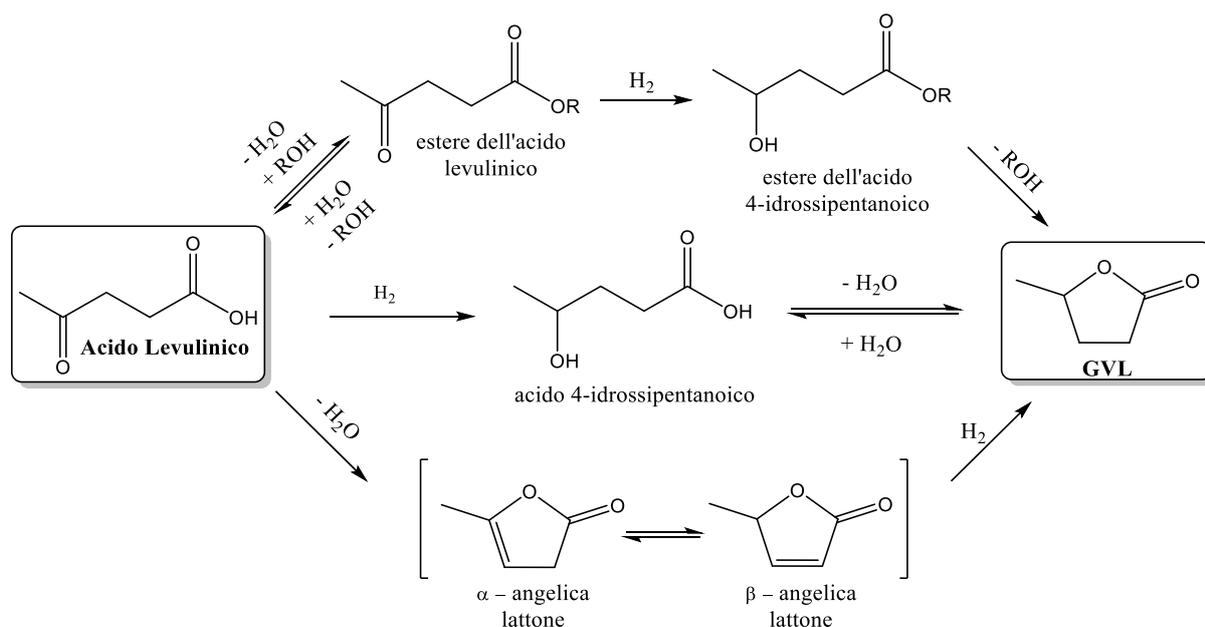


Figura 13 - Possibili percorsi che portano dall'acido levulinico al GVL (adattato da Alonso e colleghi [9])

Per condurre la reazione di riduzione dell'acido levulinico a GVL, svariati sistemi catalitici, sia omogenei che eterogenei, sono stati testati nel corso degli anni. Le tipiche condizioni di reazione prevedono un'alta pressione di idrogeno molecolare ( $H_2$ ) unita all'uso di catalizzatori contenenti metalli nobili. Numerosi studi riportati in letteratura mostrano come il rutenio sembri essere fra tutti i possibili metalli di transizione quello migliore per produrre GVL con un'alta resa e selettività [9][27][28]. Metalli di transizione come il platino o il palladio risultano notevolmente attivi nella reazione, ma sono anche meno selettivi del rutenio e possono catalizzare reazioni parassite come la riduzione consecutiva del GVL a 2-metiltetraidrofuran (MTHF) e 1,4-pentandiolo [9]. Col fine di evitare l'uso di metalli nobili costosi, sono stati testati anche sistemi catalitici alternativi come  $Cu/ZrO_2$  e  $Cu/Al_2O_3$  [29]. Un'altra promettente alternativa da prendere in considerazione per evitare l'uso di metalli nobili e alte pressioni di idrogeno è la reazione di H-transfer con meccanismo MPV (Meerwein–Ponndorf–Verly). Questo processo prevede l'uso di un alcol come solvente e H-donor capace di ridurre l'acido levulinico a GVL tramite un trasferimento intermolecolare di un atomo di idrogeno [30][31][32].

### Produzione del $\gamma$ -valerolattone GVL a partire da biomasse

Come illustrato nel paragrafo precedente, il GVL viene ottenuto tramite una reazione di riduzione dell'acido levulinico. Quest'ultimo può essere ottenuto a partire dalle biomasse lignocellulosiche, infatti, sia i composti  $C_6$  (cellulosa) che quelli  $C_5$  (emicellulosa) possono

essere disidratati per produrre acido levulinico. La sfida principale legata alla produzione di GVL da biomasse è rappresentata dalle impurezze presenti nell'acido levulinico. Solitamente, la cellulosa e l'emicellulosa vengono idrolizzate con acidi minerali per ottenere gli intermedi zuccherini prima della disidratazione. Le tracce residue degli acidi utilizzati unite alle altre impurezze formatesi durante la reazione di idrolisi sono la causa principale della disattivazione dei sistemi catalitici [9][32]. Per ovviare a questo problema sono state proposte e testate alcune soluzioni come eseguire un'estrazione liquido-liquido dell'acido levulinico prima della riduzione a GVL, implementare un sistema di reazione estrattiva utilizzando un reattore bifasico oppure utilizzare catalizzatori eterogenei nello step di idrolisi della cellulosa [9].

### **Principali applicazioni del GVL**

Negli ultimi anni molti studi hanno sottolineato l'importanza del GVL come molecola piattaforma che può essere utilizzata in un vastissimo range di applicazioni come mostrato in Figura 14. Ad esempio, esso può essere utilizzato come un solvente non tossico e rinnovabile capace di solubilizzare le biomasse lignocellulosiche. Grazie a questa sua caratteristica può essere sfruttato come solvente per ottenere alte rese di acido levulinico utilizzando catalizzatori eterogenei. Inoltre, è possibile usare il GVL come un carburante green o come intermedio per la sintesi di altre molecole e biopolimeri [9][33].

#### GVL come solvente

Grazie alle sue proprietà come l'elevata stabilità, la non tossicità e la possibilità di essere prodotto a partire da fonti rinnovabili, il GVL viene considerato come uno dei migliori solventi green disponibili oggi. Viene già utilizzato a livello industriale nella produzione di fosfatidilserina dove ha rimpiazzato i solventi tossici tradizionalmente utilizzati in questa sintesi. Tuttavia, le applicazioni più promettenti del GVL come solvente risiedono nel campo della valorizzazione delle biomasse, infatti, esso può essere utilizzato come mezzo di reazione nella produzione di un vasto range di molecole come l'HMF, la furfurale, l'acido levulinico e il GVL stesso [9][34]. L'elevata temperatura di ebollizione del  $\gamma$ -valerolattone permette di separare, tramite una semplice distillazione, tutti i componenti più volatili che vengono solitamente prodotti durante le varie reazioni. Vari studi riportano l'utilizzo di GVL come mezzo di reazione per la produzione di acido levulinico [35] e furfurale [34] sfruttando sia sistemi monofasici (solo GVL) che bifasici (GVL ed acqua). Un'altra caratteristica molto studiata del GVL è la sua capacità di dissolvere parzialmente la cellulosa che permette di migliorare notevolmente il contatto con un eventuale catalizzatore eterogeneo. Inoltre, esso è

capace di solubilizzare le umine, composti di policondensazione formati dalla degradazione di molecole organiche come la furfurale, prevenendo la disattivazione del catalizzatore [9][34][35].

### GVL come combustibile o precursore per la sintesi di additivi per carburanti

Il GVL può essere utilizzato come additivo nelle regolari benzine per ridurre la componente fossile e migliorare le prestazioni del combustibile. Istvan T. Horvath e colleghi confrontarono miscele di benzina contenenti il 10% di bioetanolo con miscele contenenti GVL dimostrando che esse possiedono caratteristiche molto simili. Sembra quindi plausibile sostituire o aggiungere del GVL al bioetanolo per ridurre l'impatto ambientale dei combustibili utilizzati per l'autotrazione [36]. Inoltre, può essere ridotto a MTHF (2-metiltetraidrofurano) il quale viene utilizzato come un additivo per carburanti. Un'altra possibile strada per valorizzare il GVL consiste nel convertirlo ad alcani (combustibili), composti aromatici (additivi per carburanti) ed esteri valerici (biodiesel) [9][37].

### GVL come precursore per la sintesi di monomeri utili all'industria polimerica

Numerosi studi mostrano come il GVL può essere convertito a diversi monomeri o precursori di monomeri seguendo le reazioni riportate in Figura 14. Alcuni esempi di tali composti utili all'industria polimerica sono l'1,4-pentandiolo (per i poliesteri), l' $\alpha$ -metilene- $\gamma$ -valerolattone, composti  $\gamma$ -idrossi(ammino)ammidici (per la sintesi di poliesteri o poliuretani) o il metil pentanoato (per i nylons). Quest'ultimo può essere ulteriormente convertito a caprolattone, caprolattame o acido adipico mediante idroformilazione [9][37].

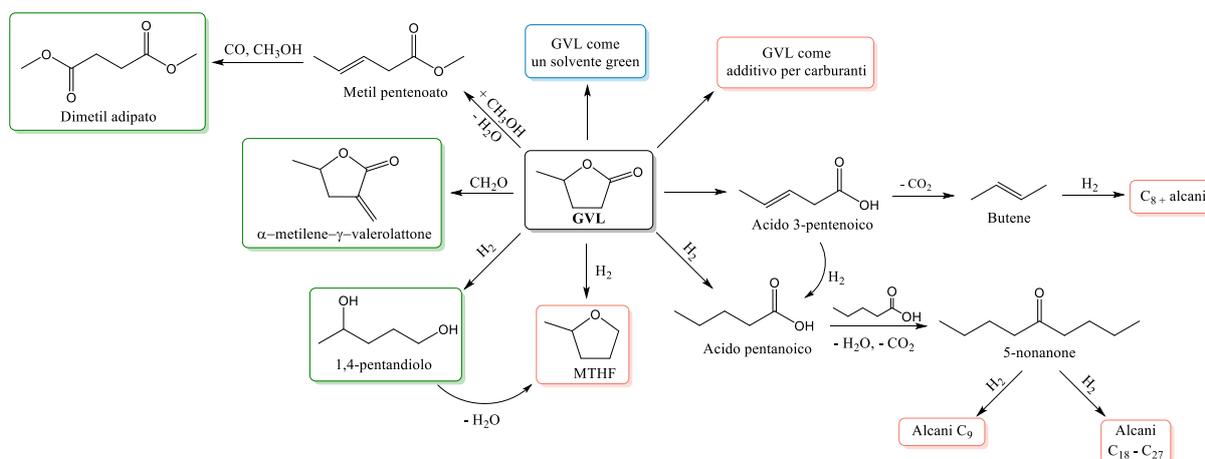


Figura 14 - Possibili applicazioni del GVL (adattato da Jesse Q. e colleghi [37])

### **3. CATALISI ACIDA NELL'INDUSTRIA CHIMICA E NEL CAMPO DELLE BIOMASSE**

Nell'ultimo secolo il mondo ha visto uno sviluppo tecnologico esponenziale che per larga parte ha generato benessere e prosperità in molti paesi del mondo [38]. Una delle conseguenze più importanti che stiamo osservando è senza dubbio la crescita demografica senza precedenti che comporta inevitabilmente una domanda sempre crescente di materie prime ed energia [39]. L'industria deve fronteggiare questa richiesta ed è per questo che oggi molti processi sono stati abbandonati perché troppo inefficienti o impattanti dal punto di vista ambientale. Una strategia messa in campo dall'industria chimica è quella di utilizzare catalizzatori per ottenere un processo efficiente capace di ottimizzare l'utilizzo di materie prime ed energia [40]. Paul Anastas illustrò in una sua pubblicazione del 2001 come la catalisi è una delle migliori strategie utili a mettere in campo “i dodici principi della green chemistry”, infatti, utilizzando un opportuno catalizzatore è possibile minimizzare gli sprechi e massimizzare la produttività di un processo aumentando la selettività e la velocità di reazione [41].

I catalizzatori acidi rappresentano probabilmente la principale categoria di catalizzatori presenti sul mercato e vengono ampiamente utilizzati in processi industriali come le disidratazioni, le condensazioni, le isomerizzazioni o l'acilazione e l'alchilazione di Friedel-Craft. La catalisi acida è inoltre fondamentale nel campo della valorizzazione delle biomasse, ad esempio, l'idrolisi acido-catalizzata della cellulosa e dell'emicellulosa è il principale metodo di produzione degli importanti intermedi zuccherini. È possibile classificare i catalizzatori acidi in base a svariate caratteristiche, ma la divisione principale è senza dubbio lo stato fisico del sistema catalitico. Possiamo individuare, infatti, catalizzatori omogenei ed eterogenei.

#### **Catalizzatori acidi omogenei**

Un catalizzatore viene definito omogeneo se si trova nello stesso stato fisico di reagenti e prodotti della reazione in cui viene utilizzato. L'impiego di questa classe di catalizzatori è probabilmente la maniera più intuitiva di trattare i materiali lignocellulosici, infatti, eseguire un attacco con un acido minerale come l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  è stato il primo metodo adottato ed è tutt'ora quello più utilizzato a livello industriale [11][14][16]. Grazie al fatto che la specie acida si trova disciolta nell'ambiente di reazione, non si creano problemi di trasferimento di materia ed è possibile ottenere il massimo grado di utilizzazione dei siti acidi disponibili. Solitamente, anche la preparazione di un catalizzatore omogeneo è più semplice e meno costosa rispetto ad uno eterogeneo [6]. Lo svantaggio principale legato all'uso di sistemi omogenei è il recupero, infatti, è molto difficile separare e riutilizzare una specie in soluzione, specialmente se si trova in

miscela con tutti i prodotti della reazione. Ad esempio, l'acido solforico viene quasi sempre neutralizzato con una base e rimosso come sale. La generazione di questo co-prodotto che diventa un rifiuto della reazione rappresenta un problema sia dal punto di vista economico che ambientale. In tutti i casi analoghi in cui il catalizzatore non viene recuperato, è necessario apportarne un flusso continuo alla reazione che poi verrà "sprecato" generando notevoli quantità di rifiuti. Uno dei dodici principi della green chemistry è quello di ridurre il più possibile i rifiuti associati ad un processo produttivo, ed è proprio per questo motivo che l'industria chimica moderna sta cercando di abbandonare i catalizzatori omogenei sostituendoli con sistemi eterogenei e più sostenibili dal punto di vista ambientale.

### **Catalizzatori acidi eterogenei**

Un catalizzatore viene definito eterogeneo quando si trova in uno stato fisico diverso da reagenti e prodotti della reazione in cui viene utilizzato. Questa tipologia di catalizzatori viene utilizzata in svariati campi dell'industria chimica, dalla raffinazione del petrolio (es. FCC, reforming, alchilazioni, isomerizzazioni etc.) alla produzione di specialties [42]. Il vantaggio principale di un catalizzatore solido sta nel fatto che può essere recuperato in maniera estremamente agevole e poco costosa dall'ambiente di reazione. Semplici tecniche di separazione come la filtrazione, la decantazione o la centrifuga possono infatti garantire un recupero quantitativo del sistema catalitico. Questa loro caratteristica è senza dubbio un enorme vantaggio dal punto di vista ambientale ed è per questo che oggi la quasi totalità degli studi in letteratura focalizzano la loro attenzione nel migliorare o mettere a punto nuovi sistemi catalitici eterogenei. Nonostante gli indubbi vantaggi appena citati, un catalizzatore che si trova in una fase fisica differente rispetto ai reagenti e prodotti (ad esempio una particella solida in una reazione in fase liquida o gassosa) va incontro a problemi di trasferimento di massa [43]. I reagenti devono per prima cosa diffondere dal bulk della soluzione verso la superficie della particella di catalizzatore, per poi migrare verso il sito attivo su cui si dovranno adsorbire e generare i prodotti, i quali, dovranno retrodiffondere verso l'esterno per lasciare libero il sito attivo [44]. È evidente che diventa cruciale poter controllare la morfologia del catalizzatore e parametri come l'area superficiale o il diametro e la forma dei pori [45]. Ovviamente in questi sistemi la velocità della reazione chimica entra in competizione con quella dei fenomeni diffusivi, i quali dovranno essere il più veloci possibile per non rallentare la cinetica complessiva del processo. Anche il trasferimento di energia deve essere attentamente considerato nei sistemi eterogenei, infatti, la reazione avviene esclusivamente sulla superficie del catalizzatore e se ad esempio il processo è esotermico, ma non viene rimosso sufficiente calore, si possono creare dei

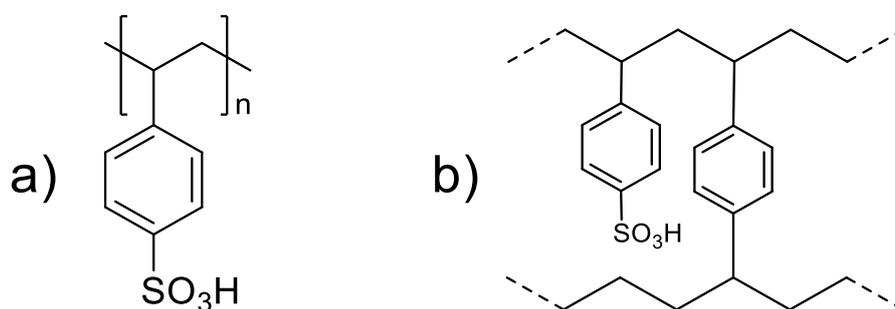
surriscaldamenti localizzati che possono rovinare il catalizzatore o peggio portare la reazione in uno stato di run-away termico [46]. Un altro aspetto da considerare è il costo dei sistemi eterogenei che è solitamente molto maggiore a causa del loro complesso processo produttivo, ma in molti casi, il bilancio globale è favorevole grazie alla possibilità di riciclo e alla selettività che può essere a volte migliorata di molto rispetto ai processi classici [47].

La sfida principale nell'utilizzare sistemi eterogenei nel campo della valorizzazione delle biomasse sta nel mettere a punto un catalizzatore sufficientemente attivo, selettivo, che possa essere prodotto a basso costo e magari che sia resistente alla disattivazione in modo da poter essere utilizzato per parecchio tempo. Chiaramente, i materiali lignocellulosici sono dei solidi e questo peggiora notevolmente il contatto con il catalizzatore portando a scarse prestazioni non sostenibili dal punto di vista economico. Un altro problema sta nel fatto che molti materiali derivanti da biomasse tendono a degradare formando umine le quali tendono a ricoprire la superficie del catalizzatore disattivandolo [6].

## Resine a scambio ionico ed acidi perfluorosolfonici (PFSA)

### Amberlyst®

Una nuova categoria di catalizzatori acidi, sviluppata relativamente di recente, è quella basata su particolari polimeri aventi nella loro struttura dei gruppi che possono fungere da acidi forti [48][49]. I materiali identificati con il nome commerciale di Amberlyst® Furono la prima resina acida ad essere commercializzata negli anni '60. Essi sono formati da un copolimero stirene-divinilbenzene (DVB) in cui il DVB funge da agente reticolante (Figura 15).



*Figura 15 – Rappresentazione generica della struttura di una resina Amberlyst® (a) e di un legame a ponte generato dalla presenza di DVB (b)*

Variando la percentuale di DVB è possibile controllare il numero di legami a ponte fra le macromolecole (reticolazioni) e quindi modulare le proprietà del materiale come l'area

superficiale e le dimensioni dei pori. Dopo la sintesi, il copolimero va incontro ad un processo di solfonazione mediante trattamento in acido solforico. Questo processo va ad inserire dei gruppi solfonici (-SO<sub>3</sub>H) su una certa percentuale degli anelli aromatici presenti nella struttura conferendo al materiale una spiccata acidità di Brønsted. Visto che questi materiali sono dei solidi e che l'acidità è solitamente molto elevata, è necessario utilizzare la funzione di acidità di Hammett. Tale misura venne messa a punto da Louis Plack Hammett nel 1932 e permette di quantificare l'acidità di acidi forti e superacidi anche in soluzioni concentrate e in ambienti non acquosi. La funzione di Hammett viene definita secondo l'Equazione 1:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

*Equazione 1 - Funzione di acidità di Hammett*

Dove [B] è la concentrazione di una base debole presa come riferimento per la misura della forza acido di un acido forte e [BH<sup>+</sup>] è quella del suo acido coniugato. Una specie è tanto più acida quando più negativo è il valore della funzione di Hammett, ad esempio, l'acido solforico possiede un valore di H<sub>0</sub> = -12 e significa che ha una capacità protonante nei confronti di una base debole pari ad una concentrazione fittizia di ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> di 10<sup>12</sup> mol/l.

Applicando tale misura dell'acidità alle resine Amberlyst<sup>®</sup> risulta che esse possiedono un valore pari a circa H<sub>0</sub> = -2,2. Il principale problema legato all'utilizzo di queste resine in catalisi sta nella loro limitata stabilità termica, infatti, esse iniziano a degradare a circa 150-180°C. Un altro punto debole sta nel limitato range di solventi che possono essere utilizzati per la reazione. Il solvente, infatti, deve poter penetrare fra le macromolecole e causare il rigonfiamento della resina (swelling) per incrementarne la superficie attiva e permettere ai reagenti di diffondere al meglio [40]. Nonostante ciò, alcuni tipi di resine Amberlyst<sup>®</sup> furono applicati con successo in diversi processi industriali come nel coupling dell'isobutene a dare MTBE [40], nella preparazione del biodiesel [50], nell'oligomerizzazione di olefine e nel processo di alchilazione dei fenoli [51].

### **Nafion™**

Il Nafion™ è un altro tipo di polimero superacido che appartiene alla famiglia degli acidi perfluorofosfonici (PFSA). Fu sviluppato per la prima volta dalla DuPont alla fine degli anni '60 quando la compagnia eseguì la copolimerizzazione del tetrafluoroetilene con il perfluoro-2-(fluorosolfoniletossi)propil-vinilene seguita dall'idrolisi del gruppo sulfonil-fluoruro [52].

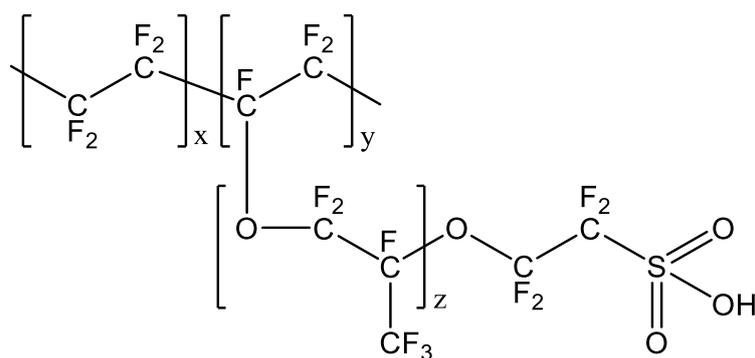


Figura 16 - Rappresentazione della struttura del Nafion™

Gli atomi di fluoro presenti lungo tutta la molecola (Figura 16) rendono la struttura del Nafion™ particolarmente inerte chimicamente e fanno sì che esso possa essere utilizzato praticamente in tutti gli ambienti aggressivi come fortemente acidi o basici, ossidanti e riducenti. Inoltre, grazie all'elevata elettronegatività del fluoro, il polimero possiede un'acidità estremamente elevata che può variare fra  $H_0 = -11$  e  $H_0 = -13$  nella scala di Hammett [40]. La principale limitazione legata all'utilizzo del Nafion™ in catalisi è la limitata accessibilità dei siti acidi, infatti, il polimero è caratterizzato da una piccola area superficiale come riportato in molti studi presenti in letteratura [51][40]. Una possibile soluzione per mitigare questo problema fu scoperta da Harmer e colleghi quando misero appunto un materiale composito polimero/SiO<sub>2</sub> mediante un metodo sol-gel [53]. Le nanoparticelle di silice si aggregano fra loro durante la sintesi e il polimero viene intrappolato e disperso lungo tutta la struttura porosa del composito. Questo materiale, identificato con il nome commerciale di NAFION SAC-13, può avere un'area superficiale che spazia dai 150 ai 500 m<sup>2</sup>/g e le particelle di polimero sono caratterizzate da una dimensione approssimativa di circa 2-20nm. grazie alle sue proprietà il Nafion™ viene largamente utilizzato nelle membrane a scambio protonico (PEMs) applicate nelle celle a combustibile (fuel-cells) dove è necessario avere un'elevata stabilità termica e chimica [52][54]. Un'altra importante applicazione può essere trovata nel processo cloro-alcali in cui esso viene utilizzato per la fabbricazione di membrane a scambio ionico capaci di prevenire la reazione fra il cloro e gli ioni idrossido [52]. Il Nafion™ può essere anche utilizzato come catalizzatore acido nel processo di alchilazione del benzene con olefine C<sub>12</sub> in cui il nanocomposito polimero/SiO<sub>2</sub> si è dimostrato notevolmente attivo. Questa tipologia di materiali furono anche testati con successo nell'alchilazione dei fenoli e nell'isomerizzazione di olefine [51].

## Ionomeri Dow

Durante gli anni '80 la compagnia Dow Chemicals sintetizzò per la prima volta un'altra tipologia di acido perfluorosolfonico Molto simile al Nafion™, ma con una catena laterale più corta (Figura 17). Nonostante questo polimero abbia mostrato ottimi risultati nella fabbricazione di membrane per le celle a combustibile, la produzione dello ionomero Dow è stata abbandonata a causa della sintesi estremamente difficile del monomero necessario alla produzione del polimero.

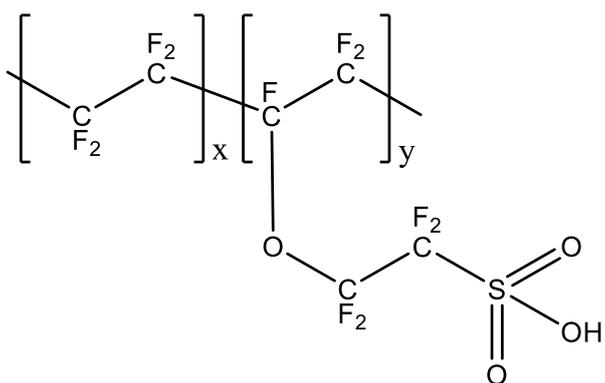


Figura 17 - Rappresentazione della struttura dello ionomero Dow

## Aquivion®

Il problema legato alla complessità della sintesi del monomero dello ionomero Dow è stato recentemente risolto dalla Solvay Specialty Polymers, la quale è stata in grado di sintetizzare in maniera relativamente semplice un materiale con un'analogia struttura a catena corta laterale come mostrato in Figura 18 [55].

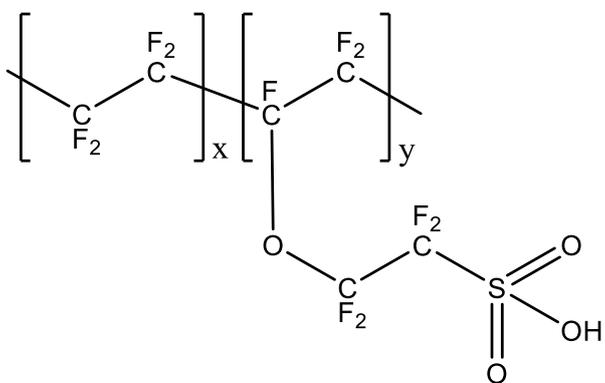


Figura 18 - Rappresentazione della struttura dell'Aquivion®

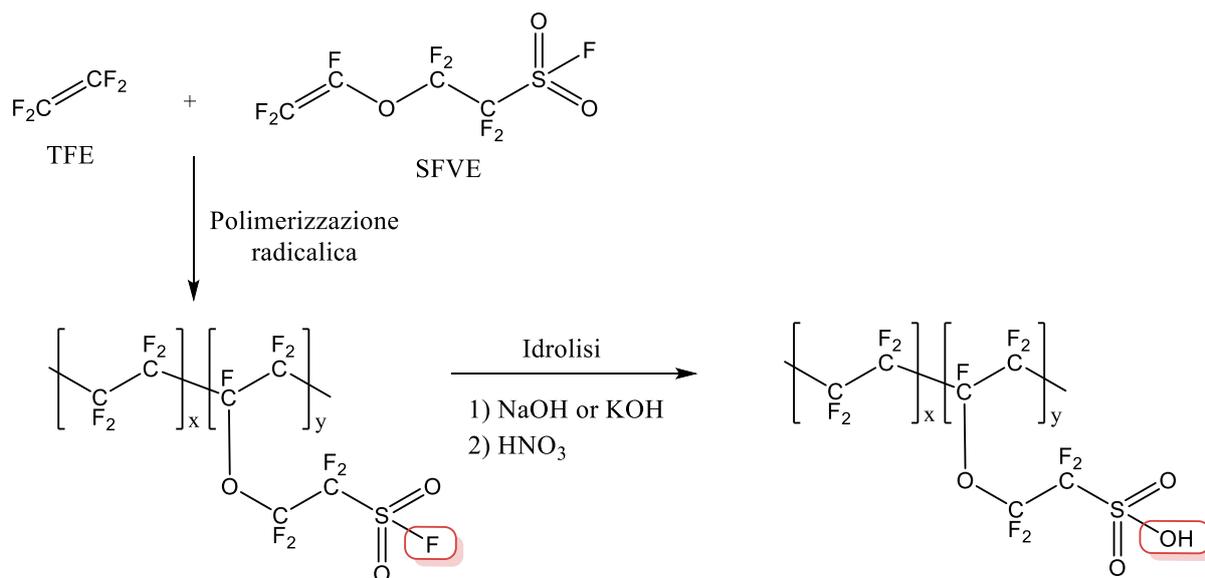


Figura 19 – Schema semplificato del processo di produzione dell'Aquivion®

La sintesi inizia con una polimerizzazione radicalica in emulsione del tetrafluoroetilene (TFE) con il sulfonil-fluoruro di viniletere (SFVE) seguita dall'idrolisi del gruppo sulfonil-fluoruro a gruppo acido mediante un trattamento con una base forte (solitamente NaOH o KOH). La limitata lunghezza della catena laterale unita alla struttura fluorurata conferiscono al polimero un'elevata cristallinità, un'eccellente stabilità alle alte temperature (fino ai 280°C) e una notevole inerzia chimica anche negli ambienti più aggressivi [56]. L'Aquivion® possiede un'elevata acidità di Hammett di circa  $H_0 = -12$ , comparabile a quella dell'acido solforico concentrato [57]. È possibile controllare il carico acido del polimero variando la percentuale di SFVE. Un incremento della concentrazione di questo monomero genera un aumento del carico acido, ma anche una contestuale diminuzione della cristallinità e della temperatura di transizione vetrosa. Come per il Nafion™, l'Aquivion® presenta il problema della scarsa disponibilità dei siti attivi che può essere notevolmente migliorata andando a disperdere il polimero su una matrice ossidrica ottenendo quindi dei materiali compositi [56][58][59]. Riguardo alle possibili applicazioni dell'Aquivion® come catalizzatore, la sintesi diastereoselettiva di Mannich ne è un esempio interessante. Nel 2015 Luigi Vaccaro e colleghi hanno utilizzato con successo dell'Aquivion® come catalizzatore nella sintesi stereoselettiva di pirrolid-2-oni sostituiti [60]. Altre applicazioni in cui l'Aquivion® è stato testato sono l'oligomerizzazione del glicerolo [57], l'eterificazione diretta di glicerolo con n-butanolo [56], l'eterificazione dell'HMF [59], la sintesi di HMF dal fruttosio [58] e recentemente la disidratazione dell'etanolo ad etilene in fase gas [61].

## Reazione a cascata da furfurale a GVL

### Meccanismo della reazione

Una possibile strategia per produrre il GVL da materie prime rinnovabili consiste in una reazione a cascata da furfurale. Uno schema di reazione in cui compaiono tutti gli intermedi principali del percorso sintetico è stato riportato in Figura 20. È possibile osservare come l'intero processo sia composto da un susseguirsi di reazioni acido-catalizzate, come le reazioni di apertura dell'anello furanico (hydrolytic ring opening), e riduzioni di gruppi carbonilici. Gli step più critici dal punto di vista della sostenibilità ambientale sono senza dubbio le reazioni di riduzione, le quali vengono tradizionalmente effettuate utilizzando elevate pressioni di idrogeno molecolare e metalli nobili come catalizzatori. Un'alternativa più recente e meno impattante delle classiche riduzioni è la reazione di H-transfer la quale segue il meccanismo di Meerwein–Ponndorf–Verly (MPV). In questo processo si va a ridurre un gruppo carbonilico grazie ad un trasferimento intermolecolare di un atomo di idrogeno fornito da un alcool (solitamente utilizzato come solvente) il quale funge da H-donor. Informazioni più dettagliate riguardo il meccanismo della reazione di H-transfer possono essere trovate nel capitolo seguente.

Il primo step del percorso sintetico che porta a GVL consiste nella riduzione della furfurale ad alcol furfurilico mediante una reazione di H-transfer in isopropanolo il quale funge da agente riducente. Il fatto che la reazione venga condotta in isopropanolo aiuta a spostare l'equilibrio della riduzione verso i prodotti. In presenza di acidità di Brønsted, l'alcol furfurilico può reagire con l'isopropanolo a dare l'etere corrispondente il quale sarà la specie predominante vista elevata concentrazione di alcol isopropilico. A questo punto sia all'alcol furfurilico che il furfuril isopropil etere possono essere idrolizzati mediante una reazione di hydrolytic ring opening rispettivamente ad acido levulinico ed isopropil levulinato, due molecole che possono trovarsi all'equilibrio come spiegato precedentemente. Ora, sia l'acido che l'estere possono essere ridotti tramite una reazione di H-transfer a dare l'acido 4-idrossipentanoico e l'isopropil 4-idrossipentanoato, due molecole instabili che tendono a ciclizzare mediante un attacco intramolecolare del gruppo alcolico al carbonile. È proprio da quest'ultima reazione che viene formato il GVL. Un'altra reazione parallela che può avvenire dal furfuril alcol o dall'acido levulinico è la formazione dell' $\alpha$ - e della  $\beta$ -angelica lattone, due molecole che, in ambiente acido, sono in equilibrio tra loro. Vari articoli in letteratura suggeriscono come queste due ultimi composti non possano essere direttamente ridotte a GVL tramite una reazione di H-transfer in quanto essa è estremamente selettiva per i gruppi carbonilici e non riesce a ridurre un doppio legame carbonio-carbonio [62][63][64].

Fra tutte le reazioni coinvolte alcune necessitano di un'acidità di Brønsted, ad esempio, le aperture idrolitiche dell'anello furanico, le esterificazioni e le eterificazioni (evidenziate in rosso in Figura 20); altre, come le reazioni di H-transfer, vengono catalizzate da un'acidità di Lewis (evidenziate in azzurro) [65].

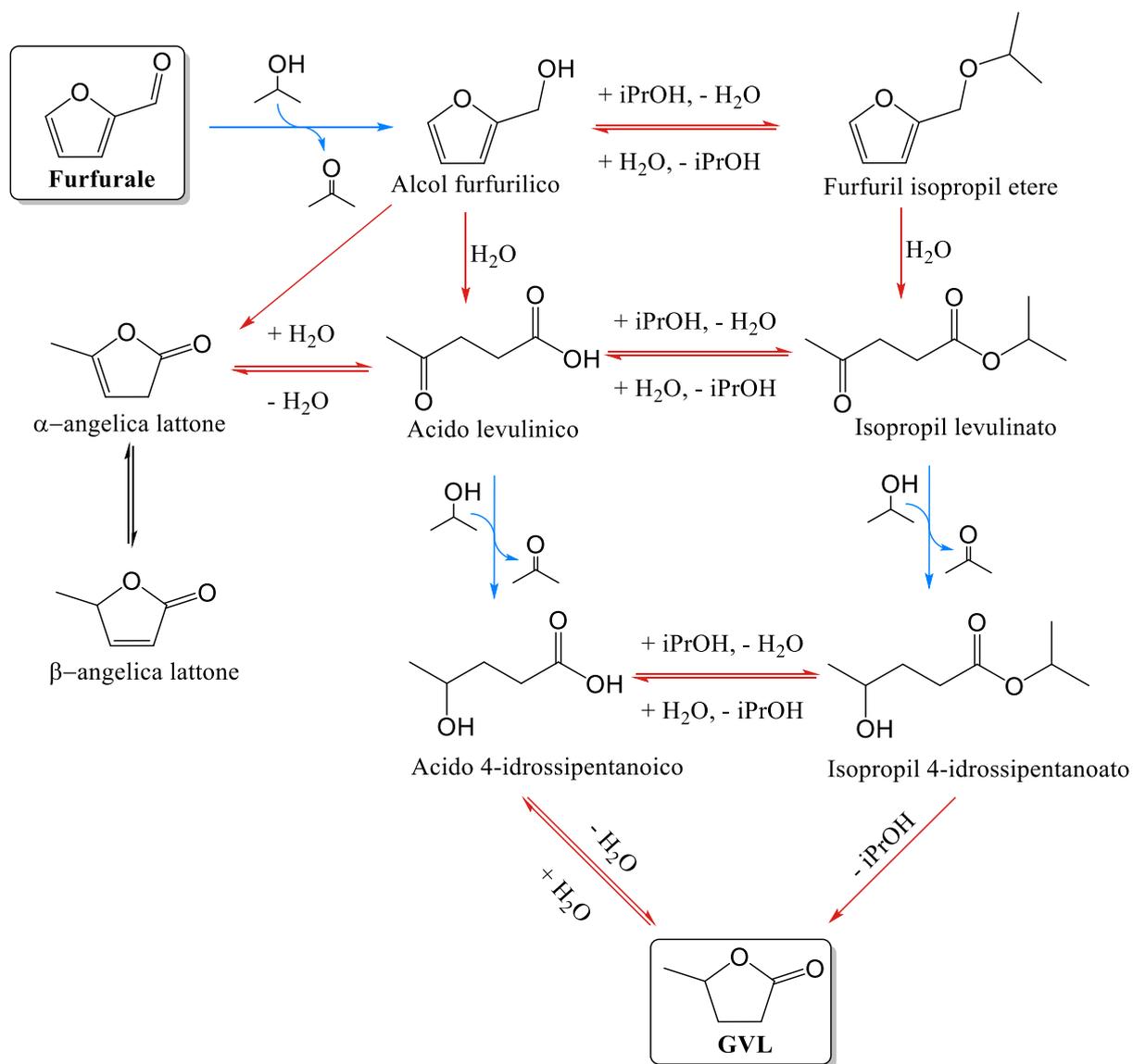


Figura 20 - Schema delle reazioni che portano da furfurale a GVL con indicati gli intermedi principali

## Stato dell'arte nella reazione a cascata da furfurale a GVL

Negli ultimi decenni, molti ricercatori hanno studiato la sequenza di reazioni che porta da furfurale a GVL. Sono stati indagati svariati aspetti come le condizioni di reazione, il controllo delle proprietà dei sistemi catalitici, il tipo di metallo utilizzato come acido di Lewis, la natura del supporto, l'acidità di Brønsted, il rapporto fra le due tipologie siti acidi ecc. Dopo un'accurata ricerca nella letteratura scientifica, sono stati selezionati i migliori studi riguardanti tale reazione e sono stati raccolti nella Tabella 1.

Data	Catalizzatore	Conc. Furfurale (mol/l)	FUR/cat (w/w)	H-donor	T (°C)	t (h)	Apparato di reazione	Resa % GVL	Rif.
2013	Zr-Beta & Al-MFI	0,45	0,65	2-butanolo	120	48	Autoclave	78	[66]
2016	Au/ZrO <sub>2</sub> & ZSM-5	0,04	0,12	2-propanolo	120	30	Autoclave	80,4	[67]
2016	Zr-Beta	0,45	1,62	2-butanolo	120	24	Autoclave	4	[68]
2016	Sn-Al Beta	0,11	1,32	2-Butanolo	180	24	Autoclave	60,5	[69]
2019	HPW/Zr-Beta	0,11	1,00	2-propanolo	160	24	Autoclave	68	[70]
2016	Zr-Al-Beta	0,26	2,50	2-propanolo	170	24	Autoclave	22,6	[65]
2018	Zr-Al-Beta	0,06	1,20	2-propanolo	170	24	Autoclave	70,4	[30]
2017	Meso Zr-Al-Beta	0,05	0,40	2-propanolo	120	24	Autoclave	95	[71]
2018	ZrO <sub>2</sub> -SBA-15	0,26	2,50	2-propanolo	170	7	Autoclave	37	[72]
2018	Zr-USY	0,26	2,50	2-propanolo	170	24	Autoclave	13,5	[73]
2019	Zr-HY & Al-HY	0,20	0,32	2-pentanolo	120	5	Riflusso in un pallone	85	[74]
2019	Zr-HY & Al-HY	0,40	0,55	2-pentanolo	120	10	Riflusso in un pallone	78	[74]
2019	ZrO <sub>2</sub> -TPA-β zeolite	0,1	1,3	2-propanolo	170	10	Autoclave	90	[75]
2019	Zr-CN/Hβ	0,46	2,2	2-propanolo	160	18	Autoclave	76,5	[76]
2019	Sulfated DUT-67(Hf)	0,05	0,4	2-propanolo	180	20	Autoclave	84,9	[77]

*Tabella 1 - Raccolta dei migliori risultati ottenuti nella reazione a cascata da furfurale a GVL (adattato da Zhang e colleghi [74] e da Lei Ye e colleghi [78])*

Osservando la precedente tabella è possibile notare come tutti i catalizzatori risultano essere bifunzionali, in quanto, la sequenza di reazioni necessita sia di acidità di Brønsted che di Lewis. Andando ad analizzare in dettaglio la natura dei sistemi utilizzati ci si accorge come, nella quasi totalità degli studi, l'acidità di Lewis viene fornita dallo zirconio. La presenza di questo metallo sembra essere fondamentale per promuovere in maniera efficiente le varie reazioni di H-transfer. Un altro parametro che risulta fondamentale è il rapporto tra i siti acidi di Lewis e quelli di Brønsted, infatti, se tale rapporto è troppo basso mancherà l'acidità di Lewis per le reazioni di H-transfer, viceversa, un valore troppo elevato implica una mancanza di acidità di Brønsted per promuovere tutte le altre reazioni [30][31][65].

Per quanto riguarda l'apparato utilizzato per eseguire la reazione, quasi tutti i ricercatori hanno scelto di lavorare in autoclave. Lavorando ad elevate pressioni (tipicamente nell'ordine dei 10bar) è possibile assicurarsi che l'isopropanolo utilizzato come solvente ed H-donor rimanga in fase liquida anche a temperature abbastanza elevate.

### **Reazione di H-transfer con meccanismo Meerwein–Ponndorf–Verly (MPV)**

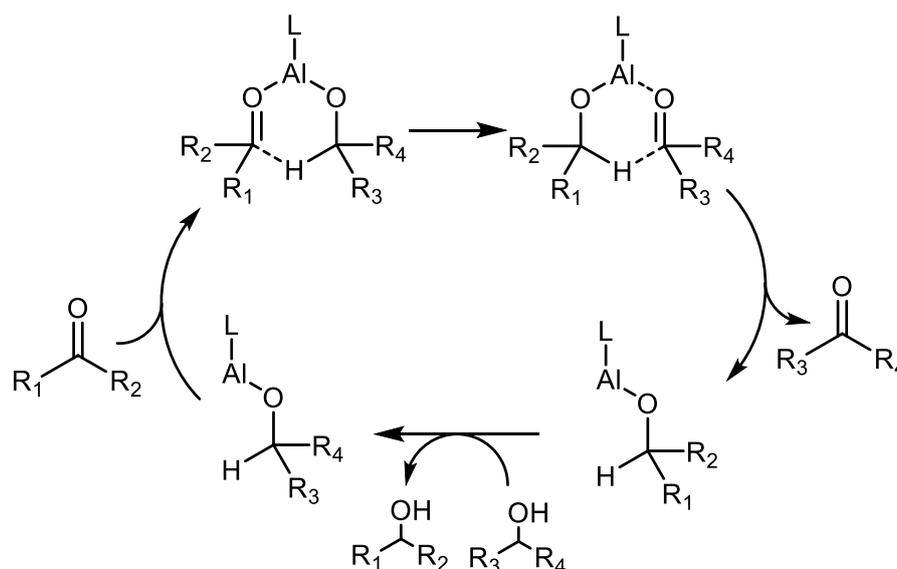
Come accennato brevemente nel paragrafo precedente, la reazione di H-transfer con meccanismo Meerwein–Ponndorf–Verly (MPV) consiste in una riduzione in cui la sorgente di idrogeno non è l'H<sub>2</sub>, bensì un alcool che funge da H-donor. solitamente viene scelto lo stesso alcool come solvente della reazione per spostare l'equilibrio verso i prodotti. Diversi studi in letteratura affermano che gli alcoli secondari sembrano essere la scelta migliore per tale reazione [79]. Visto che il processo è acido catalizzato, il meccanismo prevede la formazione di intermedi carbocationici e questo implica che gli alcoli secondari siano più attivi di quelli primari in quanto originano un carbocatione più stabile, viceversa, gli alcoli terziari non sono per nulla attivi perché non possono essere ossidati alla specie carbonilica corrispondente. Uno schema generale della reazione di MPV è stato riportato in Figura 21.



*Figura 21 – Schema generale di una reazione di H-transfer fra un alcool (H-donor) ed un composto carbonilico*

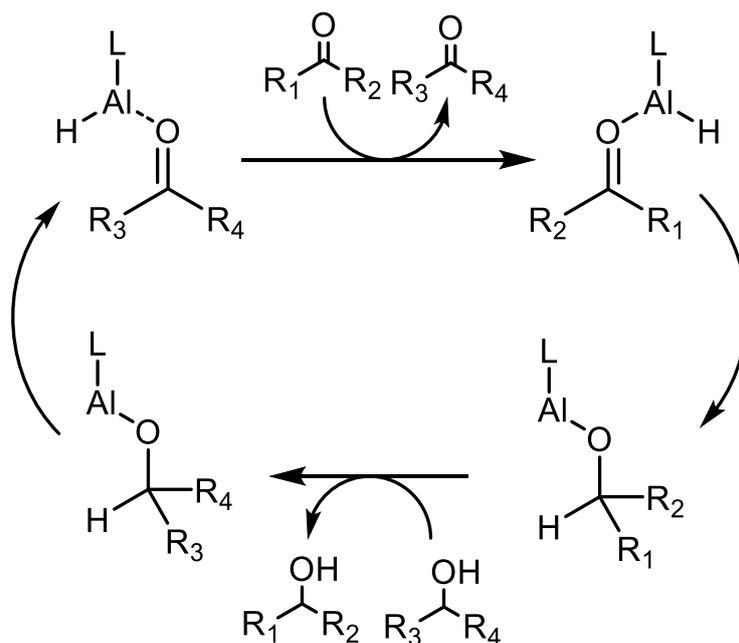
## Catalizzatori omogenei per la reazione di H-transfer

Come per moltissime reazioni, anche nella reazione di H-transfer (MPV) possono essere utilizzati sia catalizzatori omogenei che eterogenei. I primi ad essere utilizzati nel 1925 dai tre scopritori della reazione furono quelli omogenei, infatti, essi riuscirono a ridurre delle aldeidi utilizzando una miscela di etossido di alluminio in etanolo [80]. Per poter avvenire la reazione ha bisogno di un catalizzatore con dei centri acidi di Lewis, infatti, sono stati applicati con successo specie come l'alluminio isopropossido ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ), o altre specie contenenti alluminio come  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  or  $\text{AlMe}_3$  [64][63]. Per quanto riguarda il meccanismo della reazione di H-transfer (MPV) in catalisi omogenea, sono state proposte due possibili vie. La prima consiste in un trasferimento concertato di idruro (Figura 22) in cui l'alcol ed il composto carbonilico si dispongono in un anello a sei membri e l'atomo di idrogeno viene trasferito fra le due molecole in maniera concertata [64].



*Figura 22 – Primo meccanismo proposto per la reazione di H-transfer in base al modello di un trasferimento concertato di idruro (adattato da Cohen e colleghi [64])*

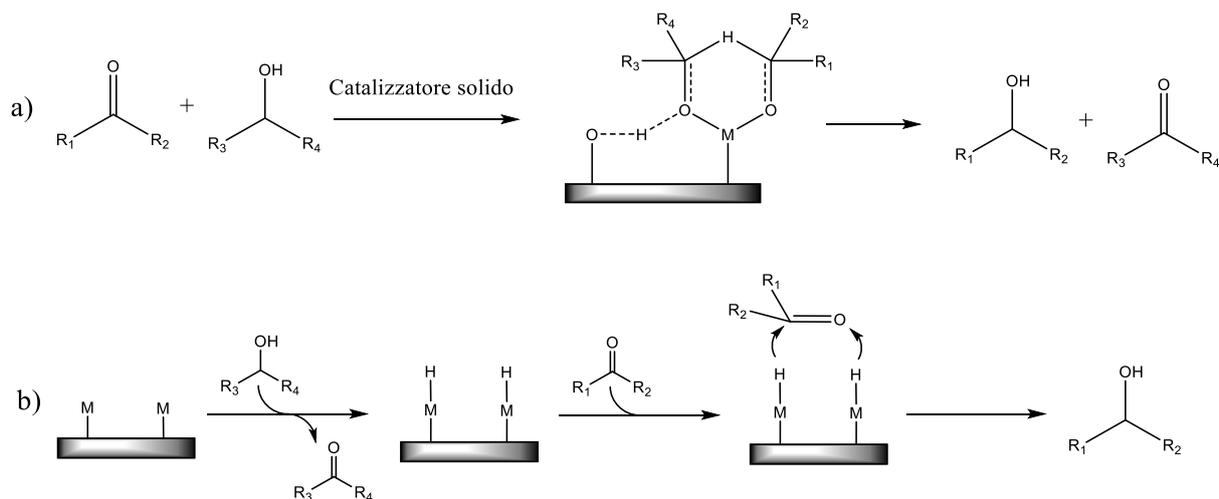
Il secondo meccanismo proposto prende il nome di “hydridic pathway” che può essere tradotto come “percorso idruro” e consiste in un trasferimento in due steps di un atomo di idrogeno dall'alcol al composto carbonilico. L'atomo di idrogeno viene quindi trasferito per prima cosa dall'alcol al metallo formando il corrispondente idruro (intermedio di reazione) e solo successivamente il composto carbonilico si coordina al centro metallico per essere ridotto (Figura 23) [64].



*Figura 23 - Secondo meccanismo proposto per la reazione di H-transfer in base al modello di un trasferimento di idruro in due step (adattato da Cohen e colleghi [64])*

### Catalizzatori eterogenei per la reazione di H-transfer

Grazie ai numerosi vantaggi dal punto di vista della sostenibilità ambientale, negli ultimi anni molti ricercatori hanno focalizzato la loro attenzione nel mettere appunto un catalizzatore eterogeneo capace di promuovere efficacemente la reazione di H-transfer con meccanismo MPV. Anche in questo caso la reazione può procedere seguendo due percorsi analoghi a quelli precedentemente illustrati nel caso dei catalizzatori omogenei. La prima via possibile prevede la formazione di una struttura a sei membri in cui può avvenire un trasferimento diretto di un atomo di idrogeno dall'alcol al composto carbonilico. La seconda consiste anche in questo caso in un trasferimento a due step con la formazione dell'idruro metallico come intermedio (Figura 24) [79].



**Figura 24 – Rappresentazione dei due possibili meccanismi della reazione di H-transfer in catalisi eterogenea: trasferimento concertato di idruro (a) e percorso a due steps con l'idruro metallico come intermedio (b) (adattato da Fang e colleghi [79] )**

Nel primo percorso illustrato (trasferimento concertato di idruro) l'azione sinergica dei siti acidi e basici presenti nel catalizzatore sembra essere fondamentale per la reazione, ma Wenting Fang e Anders Riisager sottolinearono anche che ci sono ancora alcune controversie riguardo l'effettivo ruolo di queste due tipologie di siti durante la formazione dell'intermedio ciclico [79]. Per quanto riguarda i metalli testati come catalizzatori in questa reazione, lo zirconio mostra senza ombra di dubbio le migliori prestazioni. Negli ultimi anni molte tipologie di catalizzatori eterogenei sono state testate ottenendo anche ottime prestazioni nella reazione di H-transfer (Tabella 1). Alcuni esempi sono: gli ibridi metallo-organici, i materiali a base di carbonio contenente metalli, i silicati, le zeoliti, gli ossidi metallici, gli idrossidi metallici ed i catalizzatori bimetallici [79].

## Bibliografia

- [1] T. W. Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, “IPCC, 2018: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of cli,” 2020.
- [2] NASA, “Global Climate Change.” [Online]. Available: <https://climate.nasa.gov/>.
- [3] Paul T Anastas; John Charles Warner, *Green chemistry : theory and practice*. 1998.
- [4] R. Kajaste, “Chemicals from biomass - Managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains - A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 75, pp. 1–10, 2014.
- [5] Ministero della transizione ecologica, “Cos’è la «Carbon Footprint»,” 2015. [Online]. Available: <https://www.minambiente.it/pagina/cose-la-carbon-footprint>.
- [6] Y. Zhao, K. Lu, H. Xu, L. Zhu, and S. Wang, “A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 139, no. January, p. 110706, 2021.
- [7] A. E. Eseyin and P. H. Steele, “An overview of the applications of furfural and its derivatives,” *Int. J. Adv. Chem.*, vol. 3, no. 2, p. 42, 2015.
- [8] A. O. Iroegbu and S. P. Hlangothi, “Furfuryl Alcohol a Versatile, Eco-Sustainable Compound in Perspective,” *Chem. Africa*, vol. 2, no. 2, pp. 223–239, 2019.
- [9] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, “Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 584–595, 2013.
- [10] S. C. Sherwood *et al.*, “An Assessment of Earth’s Climate Sensitivity Using Multiple Lines of Evidence,” *Rev. Geophys.*, vol. 58, no. 4, pp. 1–92, 2020.
- [11] D. Haldar and M. K. Purkait, “A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements,” *Chemosphere*, vol. 264, p. 128523, 2021.
- [12] R. J. Van Putten, J. C. Van Der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, and J. G. De Vries, “Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 3, pp. 1499–1597, 2013.
- [13] A. Der, “Über die medicmische und chemische An-weudung und die vortheilhafte

- Darstellung der Ameisensaure,” 1832.
- [14] W. De Jong and G. Marcotullio, “Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 8, no. January, 2010.
- [15] P. L. Dhepe and R. Sahu, “A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 2153–2156, 2010.
- [16] P. Rachamontree, T. Douzou, K. Cheenkachorn, M. Sriariyanun, and K. Rattanaporn, “Furfural: A sustainable platform chemical and fuel,” *Appl. Sci. Eng. Prog.*, vol. 13, no. 1, pp. 3–10, 2020.
- [17] J. A. D. George W. Huber, Juben N. Chheda, Christopher J. Barrett, “Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates,” *Science (80-. )*, 2005.
- [18] “IFC (2018) Industrial development of furfuryl alcohol.” [Online]. Available: [http://www.furan.com/furfuryl\\_alcohol\\_historical\\_overview.html](http://www.furan.com/furfuryl_alcohol_historical_overview.html).
- [19] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, and M. López Granados, “Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1144–1189, 2016.
- [20] V. A. K. Suresh G. Kulkarni, Vrushali S. Bagalkote, Sharawati S. Patil, U. Pramodh Kumar, “Theoretical Evaluation and Experimental Validation of Performance Parameters of New Hypergolic Liquid Fuel Blends with Red Fuming Nitric Acid as Oxidizer,” *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 2009.
- [21] and M. H. S. Stig Lande, Morten Eikenes, Mats Westin, “Furfurylation of Wood: Chemistry, Properties, and Commercialization,” *Dev. Commer. Wood Preserv.*, 2008.
- [22] “TRB Develops New FST Rated Biocomposite Rail Carriage Door Leaf,” 2018. [Online]. Available: <http://trbls.com/whats-new/trb-develops-new-fst-rated-biocomposite-rail-carriage-door-leaf/>.
- [23] G. K. Solovjov, V. P. Trambovetsky, and D. Kruger, “Furan resin polymer concrete in the Commonwealth of Independent States (CIS),” *ACI Mater. J.*, vol. 91, no. 2, pp. 158–160, 1994.
- [24] M. Muthukumar and D. Mohan, “Studies on furan polymer concrete,” *J. Polym. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 231–241, 2005.
- [25] U. H. B. Abdullah and A. Pizzi, “Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde,” *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 71, no. 1, pp. 131–132, 2013.
- [26] M. C. Basso *et al.*, “MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR analysis of tannin-furanic-polyurethane

- foams adapted for industrial continuous lines application,” *Polymers (Basel)*., vol. 6, no. 12, pp. 2985–3004, 2014.
- [27] A. M. R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, and M. Martinelli, “A sustainable process for the production of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 3, pp. 688–694, 2012.
- [28] L. E. Manzer, “Catalytic synthesis of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -valerolactone: A biomass-derived acrylic monomer,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 249–256, 2004.
- [29] A. M. Hengne and C. V. Rode, “Cu–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to  $\gamma$ -valerolactone,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 4, pp. 1064–1072, 2012.
- [30] J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, M. Paniagua, and C. Lo, “Rational Optimization of Reaction Conditions for the One-Pot Transformation of Furfural to  $\gamma$  - Valerolactone over Zr – Al-Beta Zeolite: Toward the Efficient Utilization of Biomass’,” 2018.
- [31] J. A. Melero, G. Morales, C. López-aguado, and K. Wilson, “Efficient one-pot production of  $\gamma$ -valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions,” pp. 5114–5121, 2017.
- [32] Y. Huang *et al.*, “Simple and efficient conversion of cellulose to  $\gamma$ -valerolactone through an integrated alcoholysis/ transfer hydrogenation system using Ru and aluminium sulfate catalysts,” pp. 6252–6262, 2018.
- [33] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, and Y. Lu, “Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 292–304, 2015.
- [34] C. B. T. L. Lee and T. Y. Wu, “A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 137, no. November 2020, p. 110172, 2021.
- [35] D. M. Alonso, J. M. R. Gallo, M. A. Mellmer, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, “Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 927–931, 2013.
- [36] I. T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, and L. T. Mika, “ $\gamma$ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals,” *Green Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 238–24, 2008.
- [37] J. A. D. Jesse Q. Bond, David Martin Alonso, Ryan M. West, “ $\gamma$ -Valerolactone Ring-Opening and Decarboxylation over SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Presence of Water.” 2010.
- [38] H. R. Max Roser, “Technological Progress,” 2013. [Online]. Available:

<https://ourworldindata.org/technological-progress>.

- [39] E. O.-O. Max Roser, Hannah Ritchie, “World Population Growth,” 2013. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/world-population-growth>.
- [40] G. Busca, “Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 11, pp. 5366–5410, 2007.
- [41] T. C. W. Paul T. Anastas, Mary M. Kirchhoff, “Catalysis as a foundational pillar of green chemistry,” *Appl. Catal. A Gen.*, 2001.
- [42] S. Waclawek, V. V. T. Padil, and M. Černík, “Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review,” *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 25, no. 1, pp. 9–34, 2018.
- [43] E. E. P. L. Louis Hegedus, “An Improved Single-Pellet Reactor to Study the Interaction of Kinetics with Mass Transfer Effects in Heterogeneous Catalysis,” vol. 1, no. 4, pp. 705–708, 1972.
- [44] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, “Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. September 2017, pp. 2570–2585, 2018.
- [45] A. Galadima and O. Muraza, “Zeolite catalyst design for the conversion of glucose to furans and other renewable fuels,” *Fuel*, vol. 258, no. September, p. 115851, 2019.
- [46] L. Baharudin and M. J. Watson, “Monolithic substrate support catalyst design considerations for steam methane reforming operation,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 4, pp. 481–501, 2018.
- [47] F. E. Kiss, M. Jovanović, and G. C. Bošković, “Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 10, pp. 1316–1320, 2010.
- [48] P. Gupta and S. Paul, “Solid acids: Green alternatives for acid catalysis,” *Catal. Today*, vol. 236, no. PART B, pp. 153–170, 2014.
- [49] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, and P. B. Supercacids, “Supercacids,” *Am. Assoc. Adv. Sci.*, vol. 206, no. 4414, pp. 13–20, 1979.
- [50] L. Yun and W. Ling, “Bio-diesel preparation from waste oil using cation exchange resin as heterogeneous catalyst,” *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 45, no. 6, pp. 417–424, 2009.
- [51] M. A. Harmer and Q. Sun, “Solid acid catalysis using ion-exchange resins,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 45–62, 2001.
- [52] S. Banerjee and D. E. Curtin, “Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 125, no. 8, pp. 1211–1216, 2004.

- [53] M. A. Harmer, W. E. Farneth, and Q. Sun, "High surface area nafion resin/silica nanocomposites: A new class of solid acid catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 33, pp. 7708–7715, 1996.
- [54] S. R. Samms, S. Wasmus, and R. F. Savinell, "Thermal Stability of Nafion® in Simulated Fuel Cell Environments," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 5, pp. 1498–1504, 1996.
- [55] V. Arcella, C. Troglia, and A. Ghielmi, "Hyflon Ion membranes for fuel cells," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 20, pp. 7646–7651, 2005.
- [56] W. Fang *et al.*, "Silica-immobilized Aquivion PFSA superacid: application to heterogeneous direct etherification of glycerol with n-butanol," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 8, pp. 3980–3990, 2015.
- [57] A. Karam *et al.*, "Heterogeneously-acid catalyzed oligomerization of glycerol over recyclable superacid Aquivion® PFSA," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 84–88, 2016.
- [58] Q. C. Youwei Dou, Shuai Zhou, Claudio Oldani, Wenhao Fang, "5-Hydroxymethylfurfural production from dehydration of fructose catalysed by Aquivion@silica solid acid," *Fuel*, 2018.
- [59] Y. Dou, M. Zhang, S. Zhou, C. Oldani, W. Fang, and Q. Cao, "Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural to Biofuel Additive Catalyzed by Aquivion® PFSA Modified Mesoporous Silica," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 33, pp. 3706–3716, 2018.
- [60] L. Bianchi *et al.*, "Aquivion PFSA as a Novel Solid and Reusable Acid Catalyst in the Synthesis of 2-Pyrrolidin-2-ones in Flow," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 8, pp. 1873–1880, 2015.
- [61] S. Andreoli, C. Oldani, V. Fiorini, S. Stagni, G. Fornasari, and S. Albonetti, "Superacid Aquivion® PFSA as an efficient catalyst for the gas phase dehydration of ethanol to ethylene in mild conditions," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 597, no. January, p. 117544, 2020.
- [62] M. De Bruyn *et al.*, "Mesoporous Zr and Hf catalysts for chemoselective MPV reductions of unsaturated ketones," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 254, no. 2, pp. 189–201, 2003.
- [63] and S. T. N. E. Joseph Campbell, Hongying Zhou, "Catalytic Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction by Simple Aluminum Complexes," *Am. Chem. Soc.*, 2001.
- [64] R. Cohen, C. R. Graves, S. B. T. Nguyen, J. M. L. Martin, and M. A. Ratner, "The mechanism of aluminum-catalyzed Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley reduction of

- carbonyls to alcohols,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 45, pp. 14796–14803, 2004.
- [65] B. Lewis *et al.*, “One-pot cascade transformation of xylose into  $\gamma$ -valerolactone (GVL) over bifunctional Brønsted–Lewis Zr–Al-beta zeolite,” *Green Chem.*, vol. 18, pp. 5777–5781, 2016.
- [66] L. Bui, H. Luo, W. R. Gunther, and Y. Romun-leshkov, “Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Furfural \*\*,” pp. 8022–8025, 2013.
- [67] S. Zhu, Y. Xue, J. Guo, Y. Cen, J. Wang, and W. Fan, “Integrated Conversion of Hemicellulose and Furfural into  $\gamma$ -Valerolactone over Au / ZrO<sub>2</sub> Catalyst Combined with ZSM-5,” 2016.
- [68] M. M. Antunes *et al.*, “Applied Catalysis B: Environmental Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr, Al-containing ordered micro / mesoporous silicates,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 182, pp. 485–503, 2016.
- [69] H. Pandu, B. Sung, and J. Jae, “Production of  $\gamma$ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 62–71, 2016.
- [70] H. Pandu *et al.*, “Heteropolyacid supported on Zr-Beta zeolite as an active catalyst for one-pot transformation of furfural to  $\gamma$ -valerolactone,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 241, no. September 2018, pp. 588–597, 2019.
- [71] S. Song, L. Di, G. Wu, W. Dai, N. Guan, and L. Li, “Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, pp. 393–403, 2017.
- [72] J. Iglesias and J. A. Melero, “ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 catalysts for the one-pot cascade synthesis of GVL from furfural,” pp. 4485–4493, 2018.
- [73] C. López-Aguado, M. Paniagua, J. Iglesias, G. Morales, J. L. García-Fierro, and J. A. Melero, “Zr-USY zeolite: Efficient catalyst for the transformation of xylose into bio-products,” *Catal. Today*, vol. 304, no. August 2017, pp. 80–88, 2018.
- [74] H. Zhang, W. Yang, I. I. Roslan, S. Jaenicke, and G. Chuah, “A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to  $\gamma$ -valerolactone,” *J. Catal.*, vol. 375, pp. 56–67, 2019.
- [75] N. L. B. Srinivasa Rao, P. Krishna Kumari, Paramita Koley, J. Tardio, “One pot selective conversion of furfural to  $\gamma$ -valerolactone over zirconia containing heteropoly tungstate supported on  $\beta$ -zeolite catalyst.” 2019.
- [76] T. Zhang *et al.*, “One-pot production of  $\gamma$ -valerolactone from furfural using Zr-graphitic

- carbon nitride/H- $\beta$  composite,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 14527–14535, 2019.
- [77] W. Li *et al.*, “Hf-based metal organic frameworks as bifunctional catalysts for the one-pot conversion of furfural to  $\Gamma$ -valerolactone,” *Mol. Catal.*, vol. 472, no. December 2018, pp. 17–26, 2019.
- [78] L. Ye, Y. Han, J. Feng, and X. Lu, “A review about GVL production from lignocellulose: Focusing on the full components utilization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 144, no. July 2019, p. 112031, 2020.
- [79] W. Fang and A. Riisager, “Recent advances in heterogeneous catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for valorization of biomass-derived furanic compounds,” *Green Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 670–688, 2021.
- [80] R. S. Hans Meerwein, “Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen,” *European J. Org. Chem.*, 1925.

#### 4. MATERIALI E METODI

Il lavoro sperimentale riportato nel presente elaborato è stato svolto presso i laboratori di ricerca del dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanati” nel gruppo di ricerca di Sviluppo di processi Catalitici dell’Alma Mater Studiorum – Università di Bologna. Le varie attività svolte possono essere classificate in: sintesi dei catalizzatori, caratterizzazione dei materiali compositi ottenuti e test catalitici. La preparazione dei sistemi catalitici mediante spray-freeze-drying (SFD) è stata effettuata presso l’Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (ISTEC-CNR) di Faenza. Le sospensioni di Aquivion® sono state fornite dalla Solvay Specialty Polymers. Tutti i sistemi catalitici preparati sono stati caratterizzati utilizzando varie tecniche e testati in autoclave per valutare la loro attività nella conversione dell’alcol furfurilico a GVL.

#### Composti utilizzati

Nella Tabella 2 è possibile consultare un elenco di tutti i composti utilizzati durante l’attività sperimentale con relativa purezza e fornitore.

<i>Composto</i>	<i>Stato fisico</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Purezza (%)</i>	<i>Produttore</i>
<i>ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</i>	<i>Solido bianco</i>	<i>249,25</i>	<i>99,99</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>NH<sub>4</sub>OH</i>	<i>Liquido incolore</i>	<i>35,05</i>	<i>28 - 30</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>SiO<sub>2</sub> LUDOX HS-40</i>	<i>Sospensione incolore</i>	<i>60,08</i>	<i>40</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>TiO<sub>2</sub> – P25</i>	<i>Solido bianco</i>	<i>79,87</i>	<i>99,50</i>	<i>Evonik Aeroxide® TiO<sub>2</sub></i>
<i>Aquivion® PFSA D79-25BS</i>	<i>Sospensione incolore</i>	<i>-</i>	<i>25</i>	<i>Solvay Specialty Polymers</i>
<i>Aquivion® PFSA D65-25BS</i>	<i>Sospensione incolore</i>	<i>-</i>	<i>25</i>	<i>Solvay Specialty Polymers</i>
<i>Furfurale</i>	<i>Liquido giallo</i>	<i>96,09</i>	<i>Distillata in laboratorio</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>Furfuril alcol</i>	<i>Liquido giallo</i>	<i>98,10</i>	<i>98</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>2-propanolo</i>	<i>Liquido incolore</i>	<i>60,01</i>	<i>99,5</i>	<i>Sigma Aldrich</i>

<i>NaOH</i>	<i>Solido bianco</i>	<i>40,00</i>	<i>99</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>α - angelica lattone</i>	<i>Liquido incolore</i>	<i>98,1</i>	<i>98</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>Propil levulinato</i>	<i>Liquido giallo</i>	<i>158,19</i>	<i>95</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
<i>GVL</i>	<i>Liquido incolore</i>	<i>100,12</i>	<i>99</i>	<i>Sigma Aldrich</i>

*Tabella 2 - Materie prime utilizzate*

## **Preparazione dei composti Aquivion<sup>®</sup>/ossido inorganico**

### **Sintesi della zirconia tetragonale**

Per sintetizzare un batch di circa 12g di zirconia tetragonale si inizia preparando una soluzione di zirconio ossinitrato ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) sciogliendo 24,27g di sale in circa 325g di acqua. Per facilitare la dissoluzione la si scalda a 50°C agitandola su una piastra riscaldante. Nel frattempo, si prepara una soluzione di ammoniaca 5M diluendo con acqua quella concentrata e la si versa in un pallone a tre colli. A questo punto si unisce la soluzione contenente lo zirconio a quella di ammoniaca e non viceversa altrimenti il pH non sarebbe costante durante la precipitazione. L'aggiunta deve avvenire molto lentamente (circa una goccia al secondo) e sotto vigorosa agitazione specialmente nella prima parte quando avviene la nucleazione. Terminata la precipitazione, la sospensione dovrebbe presentare un pH di circa 10-11, più basso di quello iniziale in quanto lo zirconio ha sequestrato degli ioni idrossilici durante il processo. A questo punto la sospensione viene riscaldata a 100°C in un bagno di silicone mantenendo il sistema a riflusso e agitando il tutto con ancorotta magnetica. A causa dell'ebollizione, l'ammoniaca tende a lasciare la soluzione ed il pH tende a scendere. Bisogna quindi collegare all'apparato una pompa a siringa contenente dell'ammoniaca concentrata ed impostare un flusso tale da bilanciare la quantità persa e mantenere un pH costante. Questa fase di digestione deve durare 48h, durante le quali è necessario controllare periodicamente il pH e mantenerlo tra 9 e 11 per tutto il tempo variando leggermente l'apporto di ammoniaca se necessario. Terminata questa fase, il solido viene filtrato mediante un imbuto Buchner e lavato con abbondante soluzione di ammoniaca 1.5M. Il solido viene raccolto in un vetro ad orologio ed essiccato in stufa a 100°C per una notte. Il materiale così ottenuto viene poi macinato in un mortaio e calcinato in muffola seguendo una programmata di temperatura costituita da un riscaldamento iniziale di 5°C/min fino a 500°C, un periodo di stasi di 12h a quella temperatura ed un raffreddamento naturale.

### **Preparazione dei compositi Aquivion<sup>®</sup>/SiO<sub>2</sub> mediante spray-freeze-drying (SFD)**

Per la preparazione dei vari compositi è stata scelta la tecnica di spray-freeze-drying (SFD). Questo processo consiste nell'atomizzare una sospensione contenente l'ossido ed il polimero direttamente in azoto liquido. Le goccioline formate vengono poi portate a bassa pressione per far sublimare il solvente ed ottenere il composito finale. Questa tecnica ha l'enorme vantaggio di preservare la struttura porosa dei materiali e permette di ottenere un'elevata area superficiale.

Per la creazione dei compositi Aquivion<sup>®</sup>/silice si inizia trattando un campione di sospensione commerciale LUDOX HS-40 con una resina a scambio ionico (DOWEX 50x8) per scambiare gli ioni sodio presenti come stabilizzanti con ioni H<sup>+</sup>. Questo permette di abbassare il pH della dispersione da un valore di 10 fino a circa 4, essenziale per evitare la flocculazione del polimero nelle fasi successive. A questo punto la dispersione di silice viene diluita dal 40% commerciale al 20% in peso ed aggiunta goccia a goccia ad una sospensione di Aquivion<sup>®</sup> anche essa diluita dal 25% al 20%. Le quantità di ossido e di polimero sono state calcolate in modo tale da avere un rapporto 30/70 in peso Aquivion<sup>®</sup>/silice. La miscela ottenuta è stata posta in bottiglie di polipropilene insieme a corpi macinanti di zirconia e fatta girare su dei rulli per 24h (ball milling).

Terminata la creazione della sospensione si passa alla fase di atomizzazione in azoto liquido. La sospensione, mantenuta in agitazione magnetica, viene aspirata all'interno di un tubo di diametro 5mm attraverso una pompa peristaltica impostata a 40rpm. Esso scorre fino a raggiungere un ugello (diametro 100 $\mu$ m), dal quale fuoriesce in contemporanea ad un flusso di azoto alla pressione di 0,4bar. Ciò permette l'atomizzazione della sospensione all'interno di un beaker contenente azoto liquido (T = -196°C) in agitazione, che causa il congelamento istantaneo delle microgocce. Durante questa fase è necessario assicurarsi che la sospensione non congeli sull'ugello, causandone l'ostruzione, perciò bisogna tenerlo costantemente in movimento. Questo processo è stato condotto utilizzando il sistema LAB-SCALE granulator LS-2. Le particelle ghiacciate ottenute alla fine di questa fase sono state rimosse dal beaker di azoto e poste su appositi piatti metallici che vengono poi inseriti nella camera di liofilizzazione.

Terminata la fase di atomizzazione, le particelle congelate vengono sottoposte ad un processo di liofilizzazione. In questa fase le particelle vengono poste in una camera mantenuta ad una pressione di 1,5mbar e ad una temperatura iniziale di -1°C che poi viene aumentata a 25°C per velocizzare il processo. In questa fase è di cruciale importanza assicurarsi che le particelle non

superino mai gli 0°C prima che la pressione non sia scesa al di sotto dei 6mbar (punto triplo dell'acqua) per evitare la fusione del ghiaccio con conseguente collasso del granulo. La durata complessiva del processo è di 48h, al termine delle quali le polveri micrometriche vengono rimosse dalla camera di liofilizzazione e raccolte in bottiglie di polipropilene.

### **Preparazione dei compositi Aquivion®/TiO<sub>2</sub> mediante spray-freeze-drying (SFD)**

La preparazione dei compositi Aquivion®/titania segue un procedimento molto simile a quelli Aquivion®/silice. Per prima cosa si prepara una dispersione al 20% in peso di TiO<sub>2</sub> – P25 in HCl 10<sup>-3</sup>M. Essa viene sonicata per 15min ed aggiunta goccia a goccia ad una sospensione di Aquivion® anche essa diluita dal 25% commerciale al 20%. Le quantità relative sono state calcolate in modo tale da avere un rapporto tra polimero e titania pari a 30/70. A questo punto, la miscela viene omogeneizzata nuovamente in un bagno ad ultrasuoni per 15 min. Terminata questa fase essa viene posta in bottiglie di polipropilene assieme a dei corpi macinanti di zirconia e fatta girare su dei rulli per 24h (ball milling). La dispersione così ottenuta è stata sottoposta al processo di SFD seguendo la stessa procedura riportata per i compositi a base di silice.

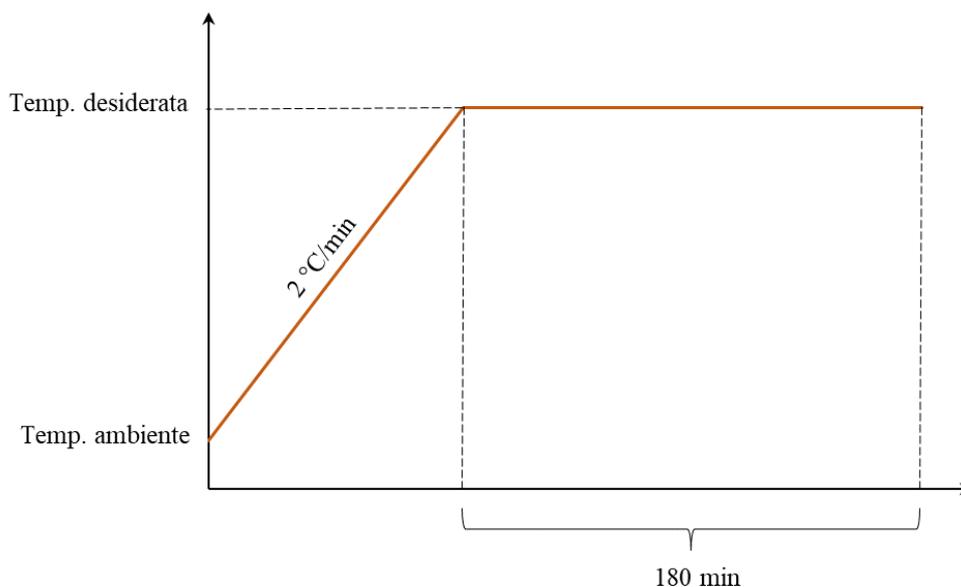
### **Preparazione dei compositi Aquivion®/ZrO<sub>2</sub> mediante spray-freeze-drying (SFD)**

Per ottenere il composito Aquivion®/zirconia bisogna per prima cosa creare una dispersione al 20% di ZrO<sub>2</sub> tetragonale (sintetizzata in laboratorio) in HCl 10<sup>-3</sup>M. Essa viene poi omogeneizzata per 15min in un bagno ad ultrasuoni ed aggiunta goccia a goccia ad una sospensione di Aquivion® anche essa diluita dal 25% commerciale al 20%. Le quantità relative sono state calcolate in modo tale da avere un rapporto tra polimero e zirconia pari a 30/70. Dopo una seconda sonicazione della durata di 15min, la miscela viene sottoposta a ball milling per 24h come per i compositi si titania e silice. Anche in questo caso, la fase successiva consiste nel processo di SFD seguendo la stessa procedura riportata per i compositi a base di silice.

### **Trattamento termico**

Tutti i compositi ottenuti mediante SFD sono stati sottoposti ad un trattamento termico in muffola impostando la seguente programmata di temperatura (Figura 25):

- Rampa di riscaldamento a 2°C/min fino alla temperatura desiderata (200, 250 o 300°C)
- Stasi isoterma alla temperatura prescelta per 180min



*Figura 25 - Rappresentazione della programmata di temperatura utilizzata durante il trattamento termico*

## **Caratterizzazione dei sistemi catalitici**

### **Microscopia a scansione elettronica (SEM)**

La microscopia a scansione elettronica nasce come tecnica capace di ampliare il campo di analisi della tradizionale microscopia ottica. Un concetto generale che accomuna tutte le tecniche di microscopia è quello secondo il quale non è possibile distinguere dettagli aventi dimensione inferiore alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata. Lo spettro della luce visibile va dai 380nm ai 740nm quindi risulta impossibile distinguere due punti distanti meno di 380nm indipendentemente dal numero di ingrandimenti utilizzato. Ecco che impiegare un fascio di elettroni ad alta energia come sorgente permette di ottenere una risoluzione estremamente più elevata ed è possibile osservare oggetti aventi dimensioni dell'ordine dei nanometri. Nella microscopia a scansione elettronica un fascio di elettroni viene collimato grazie ad opportuni campi magnetici e focalizzato su un punto preciso del campione. L'immagine viene acquisita spostando il fascio di elettroni in modo tale da eseguire una scansione di una piccola porzione del campione.

L'interazione tra il fascio di elettroni primario ed il campione genera una serie di radiazioni che possono essere utilizzate da vari tipi di detector accoppiabili allo strumento. Ad esempio, l'interazione con gli atomi superficiali del campione causa l'emissione di elettroni a bassa

energia (0-5eV). Questi elettroni, chiamati elettroni secondari (SE), possono essere utilizzati per avere informazioni sulla morfologia del campione e costruire quindi un'immagine in scala di grigi che è l'analogo di quelle ottenute con la microscopia ottica. Il fascio di elettroni primario può anche provocare l'emissione degli elettroni di core negli atomi del campione. Le vacanze generate vengono colmate dagli elettroni più esterni con la contestuale emissione di raggi X. È quindi possibile sfruttare la spettroscopia EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) per avere informazioni sulla composizione del campione. Il fascio primario di elettroni può anche essere diffuso a seguito dell'interazione con gli atomi del campione generando una serie di elettroni chiamato retrodiffusi (BSE). Questi elettroni saranno quindi caratterizzati da un'elevata energia ( $>50\text{eV}$ ) e l'intensità del fenomeno della retrodiffusione dipende molto dal numero atomico dell'atomo colpito. Sfruttando questi elettroni è possibile costruire un'immagine molto contrastata in cui si distinguono bene gli atomi con un numero atomico elevato. L'ultimo tipo di elettroni emessi dal campione durante un'analisi SEM sono gli elettroni Auger. Essi possono essere sfruttati grazie ad un apposito detector per effettuare una spettroscopia Auger sul campione.

Le micrografie a scansione elettronica dei compositi Aquivion<sup>®</sup>/ossido inorganico sono state ottenute utilizzando un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo FE-SEM Carl Zeiss Sigma NTS, GmbH Oberkochen, Germany.

### Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica che sfrutta il fenomeno della diffrazione coerente. Quando un fascio coerente di raggi X interagisce con un campione cristallino, i piani reticolari si comportano come specchi semiriflettenti e si osserva uno sfasamento fra i vari fotoni. Questo causa la perdita della coerenza del fascio e si generano fenomeni di interferenza. Una rappresentazione semplificata dell'interazione fra raggi X e campione è stata riportata in Figura 26. È possibile osservare come i due raggi, inizialmente in fase, abbiano percorso una distanza diversa dopo l'interazione con i piani reticolari del campione. Questa differenza è pari a  $2d \sin(\theta)$  e dipende

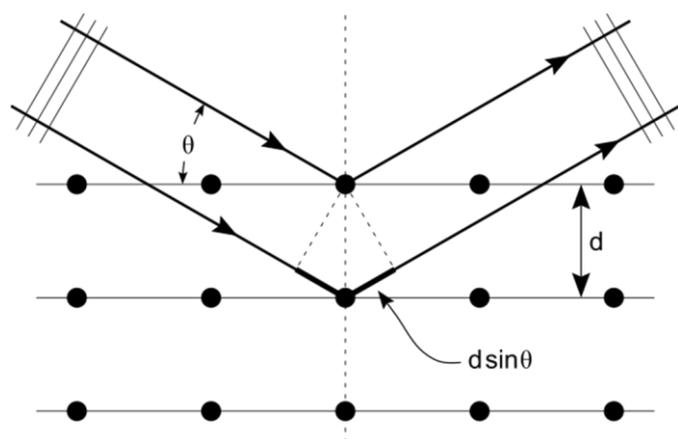


Figura 26 – Schematizzazione del fenomeno della diffrazione dei raggi X

quindi sia dall'angolo di incidenza dei raggi X che dalla distanza fra i due piani, quindi dalla natura del campione. Se tale sfasamento è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda i due raggi emergeranno dal campione perfettamente in fase e si osserverà un picco. L'equazione che regola tale fenomeno è la legge di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

La diffrattometria a raggi X può essere applicata sperimentalmente in due diverse tecniche: a cristallo singolo e su polveri. La prima, quella a cristallo singolo, prevede che il campione sia costituito da un monocristallo il più perfetto possibile. Durante l'analisi si va a cambiare l'angolo di incidenza del fascio di raggi X e quello che si ottiene è una serie di pattern di diffrazione che combinati fra loro permettono di ricavare informazioni utili sulla disposizione spaziale degli atomi e quindi sulla struttura del reticolo cristallino. La tecnica in polvere prevede che il campione sia macinato finemente ed è la tecnica senza dubbio più diffusa. Anche in questo caso, durante l'analisi, viene ruotato il campione ed il detector rispetto al fascio di raggi X e quello che si ottiene è un diffrattogramma con dei picchi agli angoli per i quali viene soddisfatta l'equazione di Bragg. Confrontando i segnali ottenuti dall'analisi di un campione con i diffrattogrammi presenti nelle banche dati è possibile individuare la fase allotropica della polvere analizzata. Inoltre, è possibile avere una stima della dimensione media dei cristalliti sfruttando la larghezza del picco. L'analisi effettuata su cristallo singolo, infatti, mostra un diffrattogramma a righe in cui i segnali rispettano l'equazione di Bragg e l'unica fonte di allargamento dei picchi è l'errore strumentale (nel caso dello strumento utilizzato, l'allargamento strumentale dei picchi è di  $0.082^\circ 2\theta$ ). Diminuendo la dimensione media dei cristalliti si risente della presenza dei bordi di grano, delle zone ricche di difetti in cui le distanze tra i piani non sono esattamente uguali a quelle presenti all'interno del reticolo. Questo causa un allargamento dei vari segnali all'XRD ed è tanto più marcato tanto più i domini cristallini sono piccoli. Il metodo più semplice per applicare questo concetto durante un'analisi è tramite l'equazione di Scherrer:

$$\phi = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$\phi$ : dimensione media dei cristalliti (nm);  $\lambda$ : lunghezza d'onda della radiazione utilizzata (Cu  $K\alpha$ , 0,15406nm);  $\beta$ : larghezza a metà altezza del picco, già sottratto dell'allargamento strumentale;  $\theta$ : angolo di Bragg, posizione del picco.

Questo modello è applicabile solo a cristalliti di piccole dimensioni (sotto i 100nm) per una serie di carenze:

- Non tiene conto di difetti all'interno dei cristalliti, quali dislocazioni, microstress e disomogeneità chimiche
- Non tiene conto di una possibile distribuzione di dimensioni dei cristalliti
- Assume che la forma del picco cristallografico sia gaussiana, quando la miglior approssimazione è spesso una funzione Pearson VII
- È costruito su cristalliti teorici di forma cubica.

All'ultimo punto viene ovviato introducendo un fattore di correzione K (solitamente il valore è 0.9) per adattare il risultato ad una forma dei cristalliti più realistica. Malgrado la correzione, il modello risulta approssimativo, ma è abbastanza semplice da venir utilizzato ad oggi per ottenere una stima della dimensione dei cristalliti.

In questo lavoro le analisi XRD sono state svolte con un diffrattometro Bragg/Brentano X'PertPro PANalytical, usando un catodo al rame ( $K\alpha \lambda=0,15406\text{nm}$ ) ed effettuando scansioni da  $5^\circ 2\theta$  a  $80^\circ 2\theta$  con acquisizioni ogni 15s a distanza di  $0,05^\circ 2\theta$ .

### **Analisi termogravimetriche (TGA)**

L'analisi termogravimetrica si basa sulla misura della massa di un campione mentre esso subisce un riscaldamento controllato. La tecnica si basa sull'utilizzo di una termobilancia, che consiste in pratica in una bilancia estremamente sensibile ( $10^{-6}\text{g}$ ) dotata di una fornace capace di riscaldare il campione ad elevata temperatura. Per eseguire l'analisi una quantità di catalizzatore (2-20mg) viene posta in un piattello di materiale inerte solitamente allumina o platino (Pan) precedentemente fiammato al color rosso per rimuovere eventuali interferenti. Si inserisce il Pan porta campioni ed un Pan vuoto come riferimento nello strumento e dopo aver tarato la bilancia si inizia la rampa di riscaldamento. Lo strumento permette anche di controllare l'atmosfera presente nella fornace durante il riscaldamento. Il risultato dell'analisi è un termogramma in cui viene riportata la perdita percentuale di peso in funzione della temperatura. Calcolando matematicamente la derivata di tale curva si ottiene un grafico (DTG) in cui è possibile osservare più chiaramente le temperature alle quali si ha il massimo della velocità di degradazione durante una perdita di peso.

Le analisi effettuate sui compositi Aquivion<sup>®</sup>/ossido inorganico sono state condotte utilizzando lo strumento TA Instruments SDT Q600. La temperatura della fornace è stata alzata di

10°C/min fino a 800°C e mantenuta a tale valore per 5min. L'intero riscaldamento è stato eseguito in flusso d'aria.

### **Analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>**

Le analisi basate sull'adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> permettono di avere informazioni sull'area superficiale e sulla porosità di un campione sfruttando l'adsorbimento fisico di un gas (solitamente azoto) sulla superficie di un solido. Questo fenomeno viene massimizzato alla temperatura di condensazione dell'adsorbato utilizzato nell'analisi ed è per questo che la misura viene solitamente effettuata in azoto liquido. L'interazione che si instaura fra il gas e la superficie non dipende, se non in maniera trascurabile, dalla natura del solido. Questo rende la tecnica un potente strumento applicabile a svariate tipologie di materiali differenti. Per effettuare un'analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>, per prima cosa si pesa una certa quantità di campione e la si inserisce in un tubo porta campioni. Dopo averlo collegato allo strumento esso viene portato a bassissime pressioni (grazie ad una pompa meccanica posta in serie ad una turbomolecolare) e riscaldato ad una temperatura prefissata per far desorbire tutte le molecole presenti sulla superficie. Questa fase prende il nome di degas ed è estremamente importante per ottenere una misura attendibile. Terminata questa prima fase il campione viene raffreddato in azoto liquido e si introduce nel tubo una certa pressione di azoto gassoso. Lo strumento va quindi ad aumentare la pressione di adsorbimento registrando nel mentre la quantità di gas fisisorbito sulla superficie. Quello che si ottiene al termine dell'analisi è una curva chiamata isoterma di adsorbimento che lega la quantità di azoto adsorbita con la pressione relativa. Le isoterme di adsorbimento sono state classificate dalla IUPAC in sei categorie differenti ognuna avente una forma caratteristica [1]. Ad esempio, le curve di tipo I, tipiche dei solidi microporosi, presentano un repentino aumento della quantità adsorbita a basse pressioni relative. Nelle curve di tipo II, tipiche di strutture macroporose, questo aumento lo si osserva a pressioni relative più alte e vicine alla pressione di saturazione. La pressione alla quale avviene il massimo dell'assorbimento è quindi un indice della dimensione dei pori.

Per avere informazioni sulla porosità e sul diametro medio dei pori sono stati sviluppati diversi modelli matematici. Ad esempio, l'isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller) è un modello che permette di calcolare il volume del monostrato di gas adsorbito e da quello l'area superficiale del campione. L'equazione BET è una relazione lineare che viene scritta come:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

In cui:

- $V$  = volume totale adsorbito;
- $V_m$  = volume di saturazione con un monostrato di molecole;
- $P$  = pressione del gas adsorbito;
- $P_0$  = pressione di saturazione del gas ( $p^*$ );
- $C$  = costante BET, che dipende sia dell'entalpia di adsorbimento del primo strato che da quella degli strati successivi considerata costante

Dai valori sperimentali ottenuti durante l'analisi è possibile ricavare l'equazione della retta, quindi la pendenza e l'intercetta. Conoscendo tali valori si può calcolare  $V_m$  e l'area superficiale specifica ( $S_{BET}$ ) tramite l'equazione:

$$S_{BET} = \frac{\left(\frac{V_m}{V_0}\right) \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{g}$$

Dove:

$V_0$  = volume molare del gas

$N_A$  = numero di Avogadro

$A_{N_2}$  = sezione della molecola di azoto ( $0,162\text{nm}^2$ )

$g$  = massa di campione analizzato.

Esistono inoltre altri modelli più complessi come il modello BJH che permette di ricavare un grafico che correla il volume dei pori con il diametro degli stessi ed è quindi possibile avere un'informazione sulla distribuzione volumetrica della porosità.

Lo strumento utilizzato in laboratorio per condurre la analisi di adsorbimento/desorbimento di  $N_2$  è stato l'ASAP™ 2020 della Micrometrics®.

### **Titolazioni acido-base**

Per misurare il carico acido posseduto dai vari compositi Aquivion®/ossido inorganico è possibile ricorrere ad una titolazione acido-base. Essendo un'analisi che avviene in ambiente acquoso, la quantificazione dei siti acidi dipende anche dalla loro effettiva accessibilità e fornisce quindi un'indicazione del carico acido realmente disponibile per la reazione.

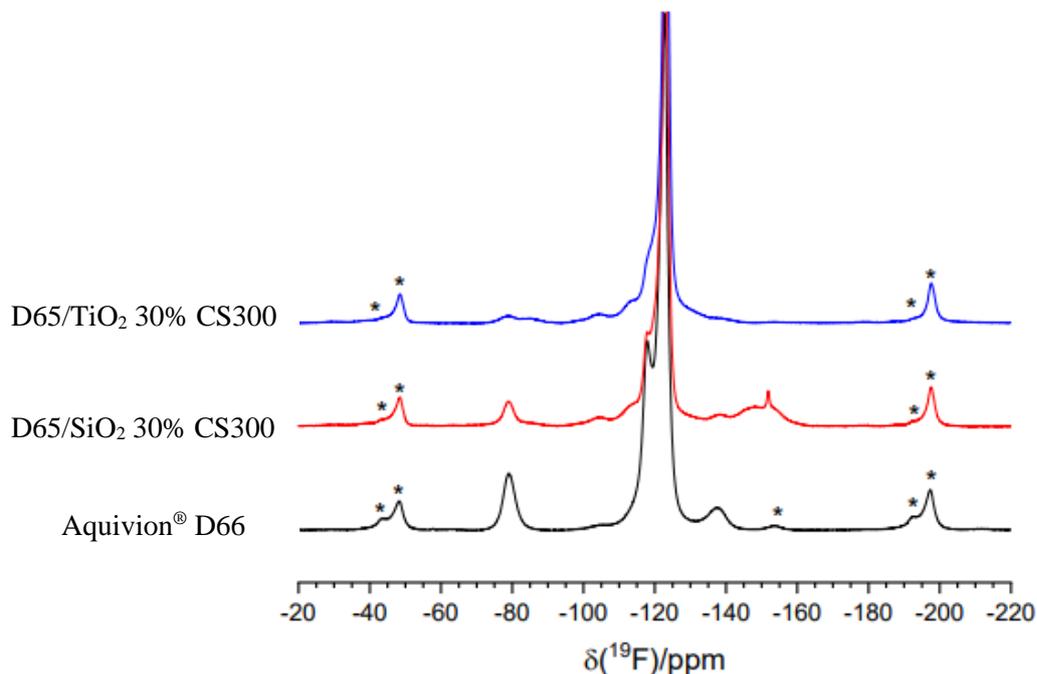
Dopo che campioni vengono sottoposti a spray-freeze-drying (SFD) essi assumono una morfologia ed una densità di bulk tale da rendere difficile l'intimo contatto con una soluzione acquosa. È per questo motivo che è stato necessario sviluppare un metodo leggermente diverso rispetto a quello solitamente utilizzato in una titolazione classica. Per prima cosa vengono pesati esattamente circa 0,03g di catalizzatore e vengono posti in un beaker insieme ad un'ancoretta magnetica. A questo punto si aggiungono circa 0,5ml di isopropanolo per bagnare la superficie del catalizzatore e favorire così la sua dispersione in acqua. Questa aggiunta non comporta errori nella misura del carico acido in quanto l'alcol non può essere titolato. La pKa dell'isopropanolo risulta essere pari a 17,1, quindi, la Kb dello ione isopropossido è pari a  $1,3 \cdot 10^{-3}$  e la costante di equilibrio di un'eventuale reazione di titolazione dell'alcol è estremamente piccola. Il campione viene quindi disperso in 20ml di acqua e titolato utilizzando una soluzione 0,002M di NaOH. Durante l'analisi vengono raccolti i valori di pH grazie ad un elettrodo a vetro collegato ad un pH-metro ed il punto equivalente può individuato grazie alla creazione della curva di titolazione. Sapendo la massa di catalizzatore e la percentuale in peso di Aquivion<sup>®</sup>, è possibile calcolare il carico acido sia su grammo di polimero che su grammo di catalizzatore.

### **Analisi NMR allo stato solido**

L'analisi NMR allo stato solido è una tecnica non distruttiva che permette di avere informazioni sulla struttura di una molecola sfruttando il fenomeno della risonanza magnetica nucleare. In maniera estremamente semplificata, si inserisce il campione in un potente campo magnetico capace di allineare gli spin nucleari e si invia un pulso di onde elettromagnetiche tipicamente fra il campo delle microonde e delle onde radio. Quando la frequenza è quella esatta (frequenza di risonanza), un determinato nucleo può assorbire l'onda elettromagnetica invertendo il proprio spin. Siccome tale frequenza è fortemente influenzata dall'intorno chimico dell'atomo, ecco che una misura delle varie frequenze a cui risuonano gli atomi permette di ricavare la struttura della molecola. È possibile effettuare analisi NMR su tutti quei nuclei che possiedono uno spin non nullo e quindi si possono analizzare diversi atomi, ma i più comuni sono l'idrogeno, il carbonio ed il fluoro.

Per l'analisi NMR allo stato solido dei campioni di Aquivion<sup>®</sup>/ossido inorganico si posiziona una certa quantità di polvere nell'apposito porta campioni e si acquisisce uno spettro <sup>19</sup>F MAS alla velocità di rotazione di 28kHz a temperatura ambiente. La sigla MAS sta per "Magic-Angle Spinning", una tecnica comunemente utilizzata nelle analisi NMR allo stato solido che consiste nel far ruotare il campione ad un determinato angolo rispetto al campo magnetico. Nei campioni

solidi le molecole sono statiche e si vengono a creare vari tipi di interazioni anisotrope (dipendono dall'orientamento delle molecole) che portano all'allargamento dei segnali e ad uno spettro poco comprensibile. La tecnica MAS permette di eliminare tali interazioni impartendo un moto artificiale al solido, questo permette di aumentare notevolmente la risoluzione e la qualità degli spettri. In Figura 27 si riportano un confronto tra gli spettri  $^{19}\text{F}$  MAS acquisiti per i compositi contenenti Aquivion<sup>®</sup> D65 e lo spettro di repertorio di un campione di polimero tal quale avente un peso equivalente pari a 660 g/mol di  $\text{SO}_3\text{H}$ .



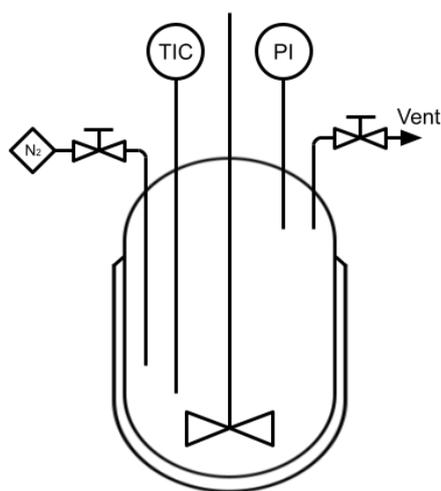
*Figura 27 - Spettri  $^{19}\text{F}$  one pulse MAS NMR acquisiti a 28 kHz. Confronto fra i compositi sintetizzati in laboratorio ed uno spettro di polimero tal quale.*

Dallo spettro del polimero è possibile individuare il segnale principale a -122ppm originato dai gruppi  $-(\text{CF}_2)_n-$  nella catena principale di TFE. Gli altri segnali sono dovuti ai gruppi presenti nelle catene laterali di SFVE (sulfonil-fluoruro di vinilene). In particolare, i gruppi CF risuonano a -138ppm, i gruppi  $\text{OCF}_2$  a -79ppm ed i  $\text{CF}_2$  in alfa al gruppo  $\text{SO}_3\text{H}$  a -118 ppm [2]. I segnali contraddistinti con l'asterisco sono chiamati "spinning sidebands" e sono dovuti all'accoppiamento  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ . È facile non confonderli con picchi reali perché si trovano ad una distanza dal segnale principale pari alla velocità di rotazione. I piccoli segnali presenti tra -104 e -133ppm sono dovuti alla presenza di una piccola quantità di polimero fluorurato nel porta campioni. Confrontando i tre spettri è possibile osservare come i segnali delle catene laterali di SFVE siano depressi rispetto a quelli del polimero tal quale. Si può stimare il peso equivalente del polimero e quindi il suo carico acido facendo la proporzione fra il segnale relativo ai gruppi  $\text{OCF}_2$  relativi ai pendagli e quello della catena principale di TFE.

## Test catalitici

### Condizioni di reazione e work-up

Tutti i test catalitici effettuati durante il lavoro sperimentale sono stati condotti in un'autoclave con un volume interno di 100ml (Figura 28). Il sistema è dotato di un manometro collegato allo spazio di testa del reattore mediante il quale è possibile leggere la pressione effettivamente presente all'interno. Sono state previste anche due termocoppie di cui una funge da indicatore e l'altra è collegata al sistema di riscaldamento per regolare la temperatura. Il riscaldamento viene effettuato grazie ad una piastra dotata di agitatore magnetico su cui viene posta l'autoclave ed un mantello di alluminio che ha lo scopo di migliorare lo scambio termico e l'omogeneità della temperatura.



*Figura 28 - Rappresentazione schematica dell'apparato utilizzato per svolgere i test catalitici*

Per svolgere una tipica prova in autoclave si inizia con il preparare la soluzione del substrato, tipicamente furfuril alcol, pesandone 96mg e sciogliendolo in 15ml di isopropanolo (11,79g). Si versa la soluzione nell'autoclave insieme ad un'opportuna quantità di catalizzatore e ad un'ancoretta magnetica. Nella presente tesi è stato mantenuto sempre un rapporto  $H^+$ /substrato pari a 0,01. A questo punto l'autoclave viene chiusa ed è necessario rimuovere l'aria presente all'interno per evitare reazioni di ossidazione indesiderate. Per fare ciò si carica e si scarica l'autoclave con azoto a circa 15bar per tre volte dopo di che si porta il tutto ad una pressione di 10bar di azoto per evitare l'ebollizione del solvente durante il riscaldamento. Queste operazioni devono essere fatte molto lentamente per evitare trascinalamenti di liquido da parte del flusso di gas. Terminata questa fase l'autoclave viene posta sulla piastra riscaldante e si fa partire il

riscaldamento mantenendo un'agitazione di 600rpm. Il tempo zero della reazione viene preso quando il sistema raggiunge la temperatura prefissata. Al termine della reazione l'autoclave viene raffreddata rapidamente immergendola in un bagno di ghiaccio e quando la temperatura è scesa si sfiata lo spazio di testa. La miscela di reazione viene quantitativamente raccolta in un matraccio da 25ml e portata a volume con isopropanolo dopo aver aggiunto 20 $\mu$ l di ottano come standard interno per le analisi GC-FID. Il catalizzatore viene separato mediante una centrifugazione a 4500rpm per 10min e la fase liquida analizzata al GC-FID.

### **Analisi dei prodotti mediante GC-FID**

La quantificazione dei vari prodotti formati durante la reazione è stata effettuata tramite un'analisi gascromatografica. Questa tecnica consiste in una separazione delle varie componenti grazie alla diversa affinità che esse mostrano nei confronti della fase stazionaria o di quella mobile. Lo strumento può essere diviso in tre sezioni differenti: l'iniettore, il forno ed il rivelatore. L'iniettore consiste in una camera riscaldata collegata alla colonna in cui entra il carrier gas. È presente anche un setto che può essere perforato da un'apposita siringa per effettuare l'iniezione del campione. Dall'iniettore, il campione passa nella colonna che viene mantenuta alla temperatura desiderata grazie a un forno dotato di un elemento riscaldante e di una ventola. Dopo la separazione cromatografica le molecole vengono spinte nel rivelatore. Nel presente lavoro sperimentale è stato impiegato un FID (Flame Ionization Detector) che si basa sulla misura della corrente generata dalla combustione delle molecole organiche presenti nel campione. Grazie ad un flusso di idrogeno ed aria opportunamente miscelati, si crea una fiamma all'uscita della colonna. A contatto con la fiamma sono posizionati due elettrodi: uno positivo alla base e uno negativo in testa. Le molecole di analita, quando raggiungono il rivelatore, vengono bruciate e si generano ioni che permettono il passaggio di una piccola corrente fra i due elettrodi. È possibile quindi costruire il cromatogramma misurando tale corrente in funzione del tempo di eluizione.

### Taratura dello strumento

Per poter ricavare le moli dei vari composti effettivamente presenti al termine della reazione è necessario tarare lo strumento. Per questo scopo sono stati preparati quattro standard contenenti le molecole di interesse a concentrazione crescente. Essi sono stati ottenuti diluendo in matracci da 25ml una soluzione madre ed aggiungendo in ognuno 20 $\mu$ l di ottano come standard interno. Le concentrazioni teoriche della soluzione madre e dei vari standard sono state riportate in Tabella 3 e Tabella 4. I composti utilizzati per le tarature sono stati: la furfurale (FUR), l'alcol

furfurilico (FAL), l' $\alpha$ -angelica lattone (AnL), il propil levulinato (PrL) ed il  $\gamma$ -valerolattone (GVL). Non è stato possibile tarare l'isopropil levulinato (che è la molecola che realmente si forma durante la reazione) in quanto esso non è una molecola commerciale. Si è deciso quindi di utilizzare il suo isomero (il propil levulinato) assumendo che i due fattori di risposta siano uguali. Anche il furfural isopropil etere (FPE) è un composto non commerciale ed il suo fattore di risposta è stato assunto uguale a quello del PrL poiché possiedono lo stesso numero di atomi di carbonio ed il FID è un rivelatore che risente molto di tale numero e meno della struttura di una molecola.

<b>Composto</b>	<b>Massa molecolare (g/mol)</b>	<b>Purezza %</b>	<b>Concentrazione teorica (mol/l)</b>	<b>Volume matraccio (ml)</b>	<b>Massa teorica (g)</b>
<i>Furfurale</i>	96,09	100	0,5	5	0,2402
<i>Alcol Furfurilico</i>	98,10	98	0,5		0,2503
<i><math>\alpha/\beta</math> - angelica lattone</i>	98,10	98	0,5		0,2503
<i>Propil levulinato</i>	158,19	95	0,5		0,4163
<i>GVL</i>	100,12	99	0,5		0,2528

*Tabella 3 - Elenco dei composti utilizzati e delle relative quantità per la creazione della soluzione madre*

	<b>Concentrazione teorica dei vari composti (mol/l)</b>	<b>Volume matraccio (ml)</b>	<b>Volume prelievo (ml)</b>	<b>Volume ottano aggiunto (ml)</b>
<i>Standard 1</i>	0,05	25	2,50	20
<i>Standard 2</i>	0,03	25	1,50	20
<i>Standard 3</i>	0,015	25	0,75	20
<i>Standard 4</i>	0,0002	25	0,01	20

*Tabella 4 - Concentrazioni teoriche dei vari standard e volume dei prelievi per la loro creazione*

I fattori di risposta dei vari composti sono stati calcolati costruendo le relative rette di taratura. È stato riportato in grafico il rapporto area del composto/area standard in funzione delle moli del composto/moli standard. Questo permette di normalizzare le quantità iniettate rispetto lo standard interno ed è fondamentale per eliminare gli eventuali errori dovuti all'iniezione manuale.

## Metodo di analisi

Lo strumento utilizzato per l'analisi dei grezzi di reazione è stato un gascromatografo Clarus 500 della Perkin Elmer accoppiato ad un rivelatore FID. Le condizioni di analisi sono state impostate come segue:

- Iniettore riscaldato a 250°C per la vaporizzazione della miscela, con un flusso di elio come eluente di 1,2ml/min
- Colonna Agilent HP-5 (diametro 0,32mm, lunghezza 30m) posta all'interno di una camera riscalda a temperatura controllata attraverso la seguente programmata di temperatura: 2min di stasi a 50°C, riscaldamento di 10°C/min fino a 250°C e stasi di due minuti a 250°C
- Rilevatore FID riscaldato a 250°C per il rilevamento dei composti

## **Bibliografia**

- [1] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [2] L. Ghassemzadeh, M. Marrony, R. Barrera, K. D. Kreuer, J. Maier, and K. Müller, "Chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomer membranes studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 334–338, 2009.

## 5. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il lavoro di ricerca riportato nel presente elaborato di tesi ha avuto come obiettivo quello di studiare la conversione catalitica del furfuril alcol (FAL) per ottenere molecole piattaforma come isopropil-levulinato (IPL) e  $\gamma$ -valerolattone (GVL) (Figura 29). Sono stati sintetizzati e testati diversi sistemi a base di Aquivion<sup>®</sup>, un polimero super acido brevettato e prodotto commercialmente dalla Solvay Specialty Polymers, diluito con vari ossidi come SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. I composti sono stati ottenuti mediante la tecnica di spray-freeze-drying (SFD) capace di massimizzare la dispersione del polimero nella matrice solida ottenendo delle polveri ad elevata aria superficiale. Tutti i catalizzatori sono stati caratterizzati mediante analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>, titolazione dei siti acidi, analisi termogravimetriche (TGA), diffrazione a raggi X (XRD), microscopia a scansione elettronica (SEM) ed NMR allo stato solido.

Si è scelto di utilizzare il furfuril alcol (FAL) come substrato di partenza in quanto, precedenti studi effettuati all'interno del dipartimento hanno dimostrato che la prima reazione di H-transfer che porta da furfurale ad alcol furfurilico (Figura 29) risulta essere lo step più difficile e non era stato possibile ottenere una conversione superiore al 40% con nessuno dei sistemi catalitici testati.

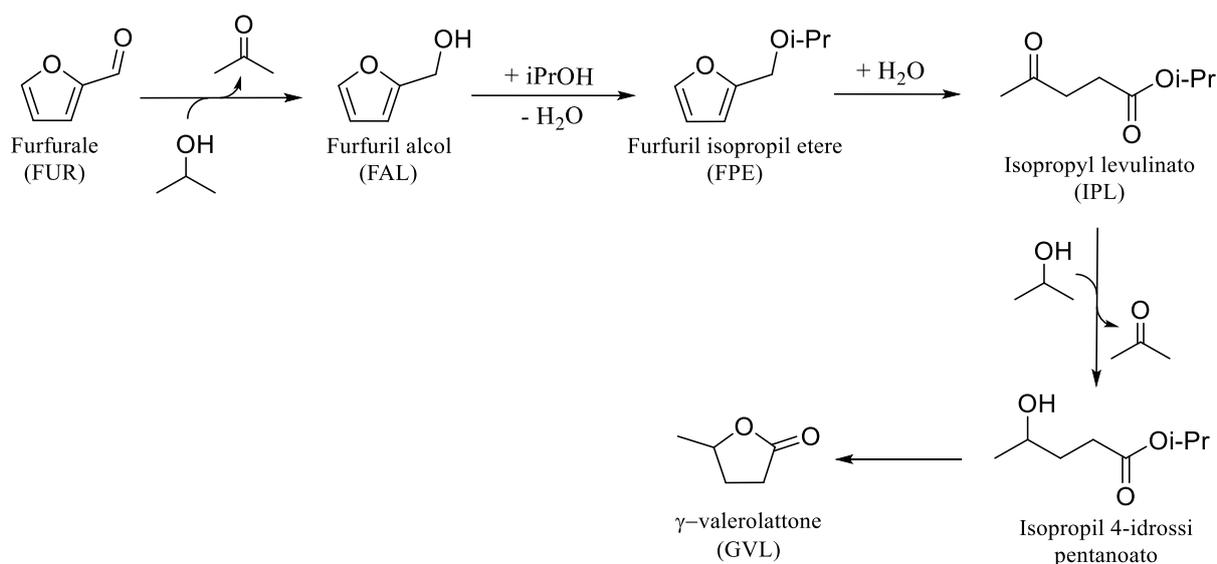


Figura 29 - Schema di reazione proposto per la conversione della furfurale a GVL

Nel presente lavoro sono stati caratterizzati e testati una serie di compositi a base di Aquivion® con lo scopo di valutare la loro attività catalitica nella conversione del furfuril alcol a GVL. Sono stati preparate tre classi di catalizzatori contenenti il 30% di polimero, che è risultata la percentuale ottimale da precedenti studi effettuati nel dipartimento. In particolare, sono stati sintetizzati compositi contenenti Aquivion® diluito in silice, titania e zirconia.

Tutti i catalizzatori sono stati identificati mediante una codifica che prevede una lettera “D” seguita dal peso equivalente (grammi di polimero/equivalente H<sup>+</sup>) del polimero utilizzato diviso per dieci, l’ossido in cui è stato diluito, la percentuale di polimero presente nel catalizzatore ed infine il trattamento termico eventualmente effettuato dopo il processo di spray-freeze-drying. Ad esempio, la dicitura “D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250” si riferisce ad un composito contenente il 42% di Aquivion® con un peso equivalente pari a 790 g/eq<sub>H+</sub> diluito in titania e calcinato in maniera statica alla temperatura di 250°C.

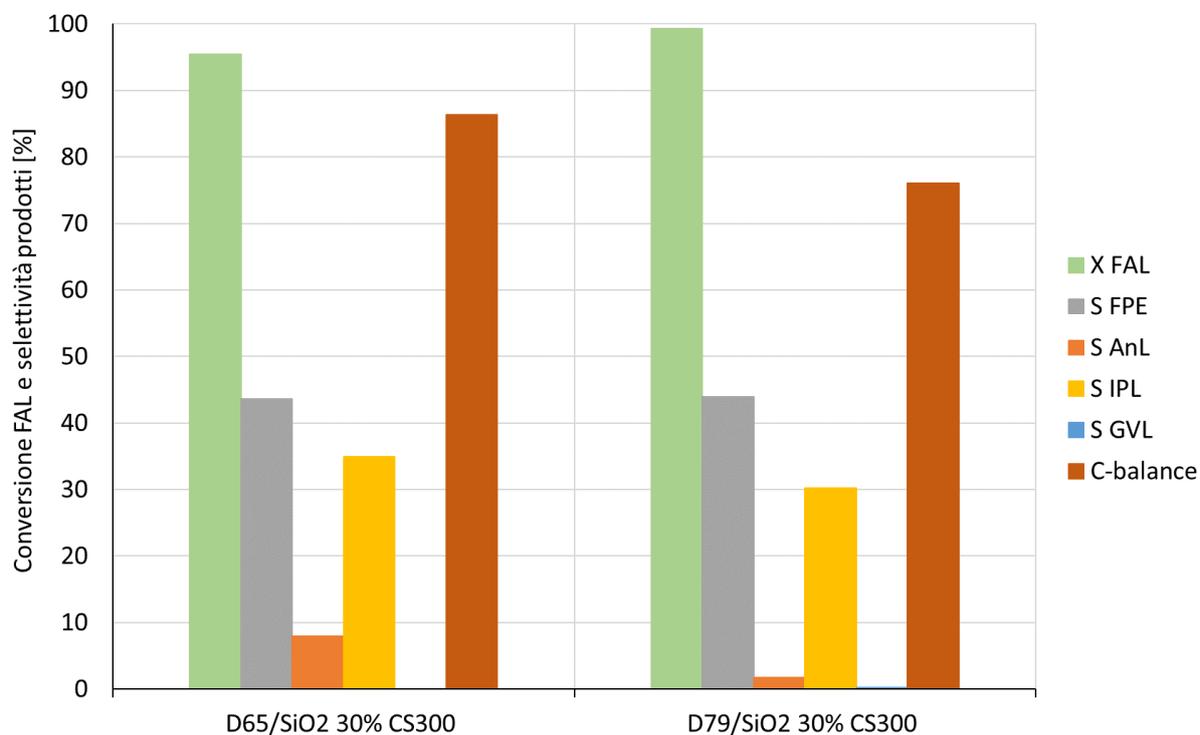
## **Studi preliminari sui compositi a base di Aquivion® su silice**

### **Preparazione dei compositi Aquivion®/silice**

I primi test effettuati in laboratorio sono stati eseguiti sul composito Aquivion®/silice in quanto, questi sistemi sono sicuramente i più studiati e conosciuti [1][2][3].

Come spiegato in dettaglio nel capitolo “Materiali e Metodi”, i compositi a base di silice sono stati preparati tramite il processo di spray-freeze-drying (SFD). Per prima cosa una sospensione commerciale di silice è stata acidificata fino a pH=4 per evitare la flocculazione dell’Aquivion® mediante un trattamento con una resina a scambio ionico. Successivamente tale sospensione è stata aggiunta ad una dispersione in acqua di polimero ed il tutto è stato atomizzato in un bagno di azoto liquido. La fase successiva consiste nel rimuovere il solvente per sublimazione così da evitare il collasso della struttura a causa delle forze capillari. Il solido così ottenuto è stato trattato termicamente ad una temperatura di 300°C per ottenere il composito finale da utilizzare nei vari test catalitici. In questa prima fase di sintesi dei catalizzatori, sono stati preparati due sistemi catalitici diversi contenenti sempre il 30% di Aquivion®, ma con un peso equivalente diverso. In particolare, i due campioni ottenuti sono stati: D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300 ed il D79/SiO<sub>2</sub> 30% CS300. Da studi preliminari effettuati sui due sistemi, emerge chiaramente che il peso equivalente del polimero non influisce in maniera sensibile nella reazione a patto di utilizzare una quantità di catalizzatore tale per cui venga mantenuto sempre lo stesso rapporto fra i siti acidi del polimero e le millimoli di reagente. È per questo motivo che nel presente elaborato

sono stati confrontati entrambi i sistemi come fossero lo stesso. I risultati di questi test catalitici sono stati riportati in Figura 30.



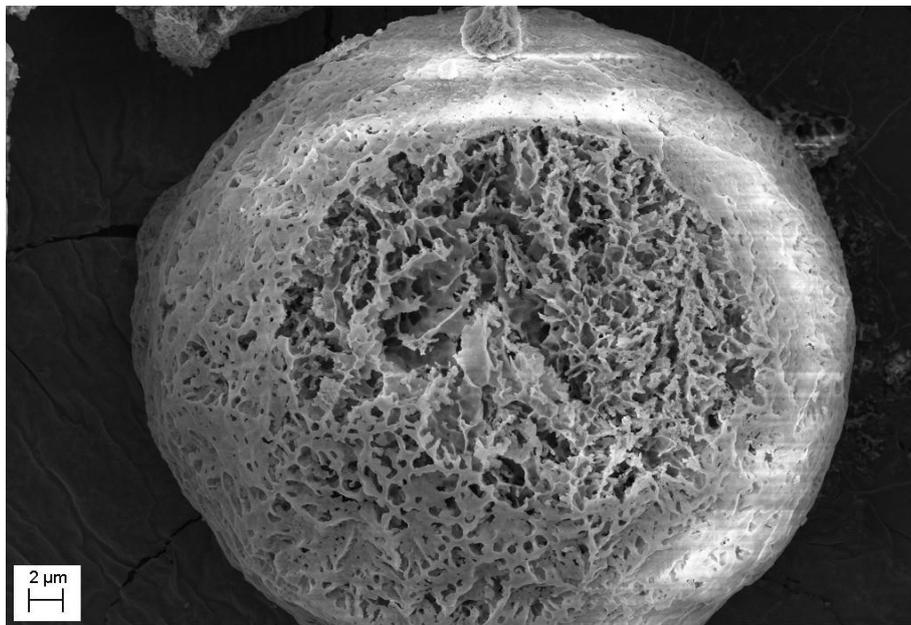
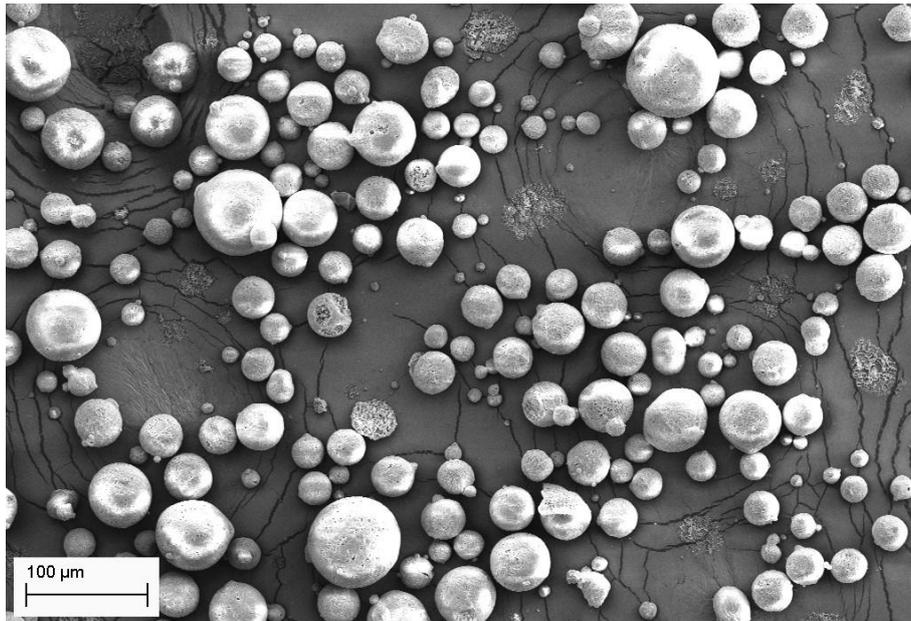
*Figura 30 - Effetto del peso molecolare dell'Aquivion® nei composti calcinati a 300°C. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione.*

*Composti coinvolti nella reazione: alcol furfurilico (FAL), furfural isopropil etere (FPE),  $\alpha$ - e  $\beta$ -angelica lattone (AnL), isopropil levulinato (IPL) e  $\gamma$ -valerolattone (GVL).*

## Caratterizzazione

### Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Per avere informazioni sulla morfologia della polvere preparata in laboratorio si è deciso di sottoporla a microscopia a scansione elettronica (SEM). Le immagini ottenute sono state riportate in Figura 31.



*Figura 31 - Micrografia SEM ottenuta analizzando un campione di composito Aquivion®/silice*

Dalle immagini SEM è possibile osservare chiaramente che il catalizzatore si presenta come un insieme di particelle sferoidali di diametro compreso fra i 20 ed i 100  $\mu\text{m}$ . Tale morfologia viene ottenuta grazie al processo di SFD in cui si va a nebulizzare la sospensione contenente l'ossido ed il polimero in azoto liquido. Questo causa un istantaneo congelamento delle goccioline e quindi la loro forma sferica viene preservata.

## Analisi termogravimetriche (TGA)

Con lo scopo di testare la stabilità termica del sistema catalitico Aquivion<sup>®</sup>/silice, è stato deciso di effettuare un'analisi TGA sul campione non calcinato (Figura 32). Il termogramma ottenuto è stato poi confrontato con quello di un campione di Aquivion<sup>®</sup> tal quale (Figura 33). Tutte le analisi TGA sono state eseguite scaldando il campione con una rampa di 10°C/min fino alla temperatura di 700°C in flusso di aria.

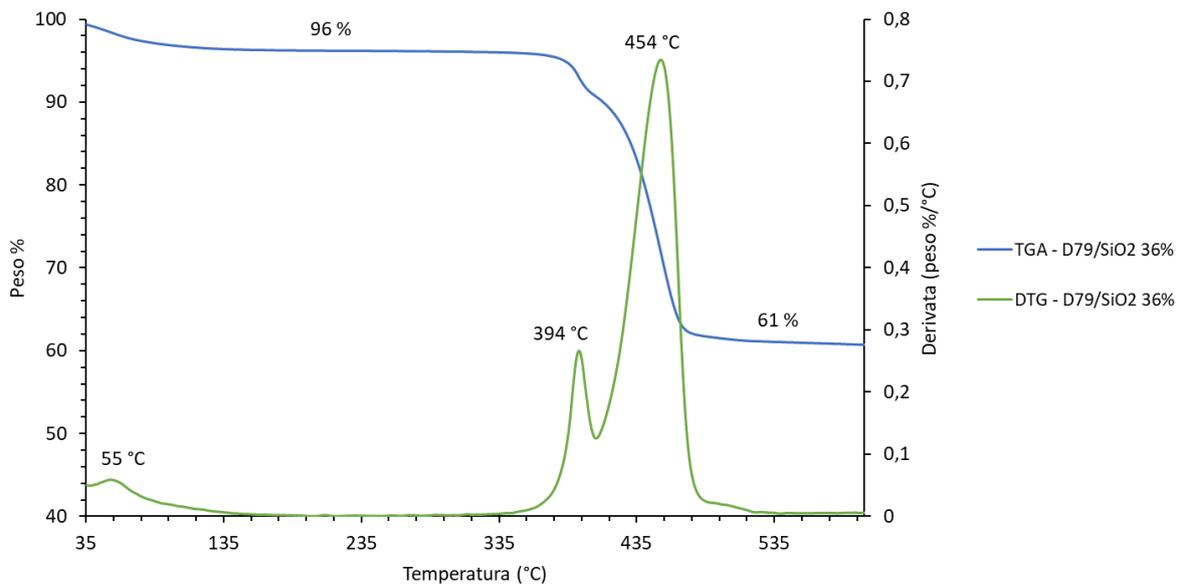


Figura 32 - Termogrammi ottenuti dall'analisi TGA di D79/SiO<sub>2</sub> 30% non calcinato

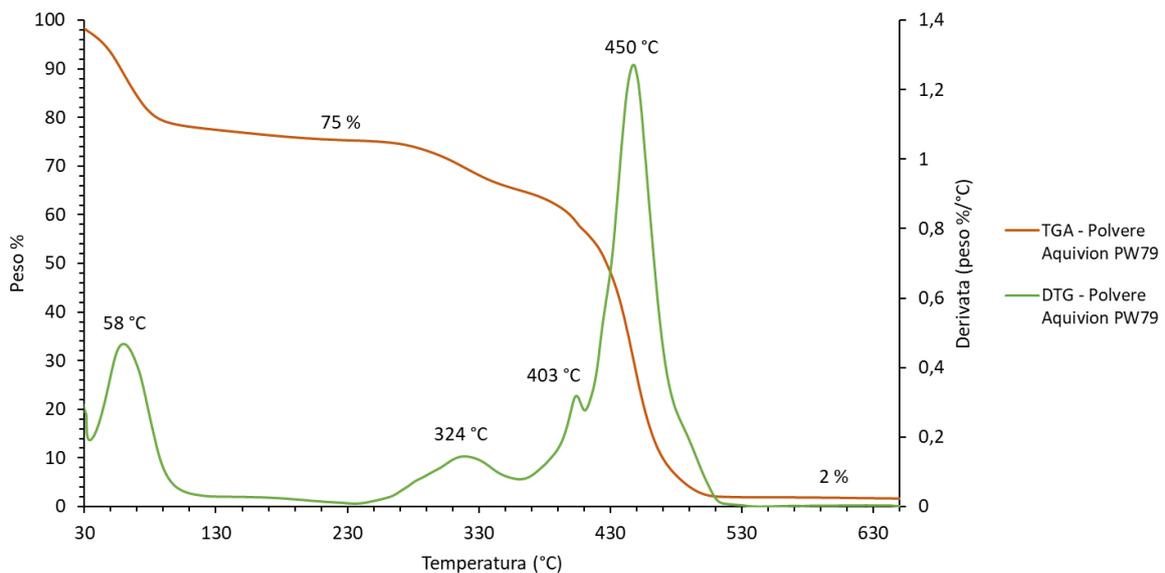
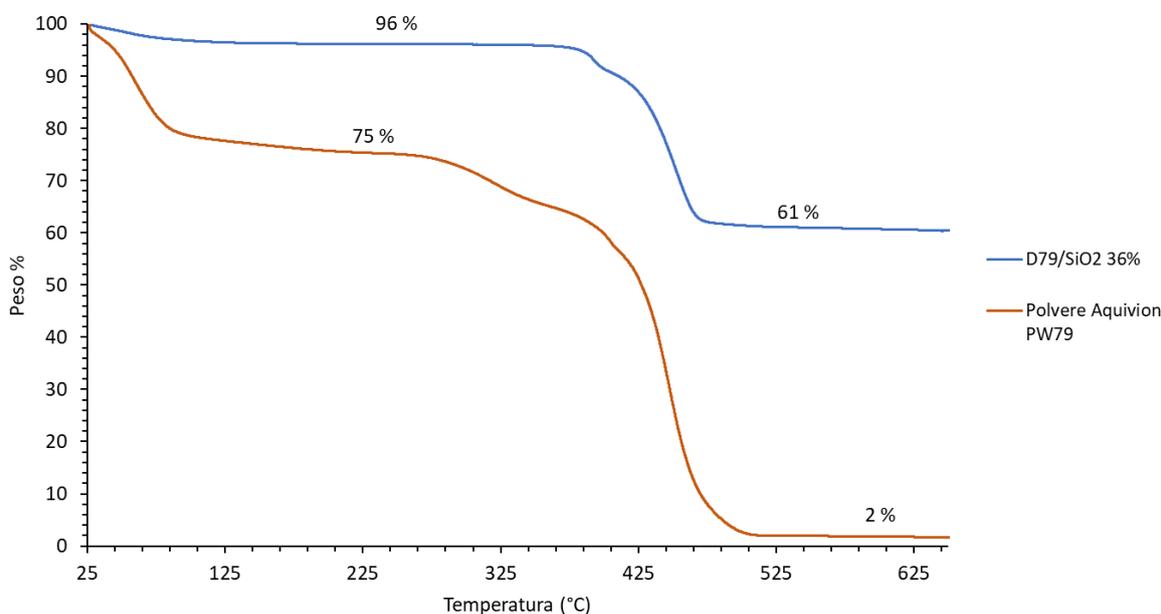


Figura 33 – Termogrammi ottenuti dall'analisi TGA sulla polvere di Aquivion<sup>®</sup> D79 tal quale (PW79\_S)

Dalle analisi effettuate è possibile osservare una prima perdita di peso ad una temperatura minore dei 100°C, imputabile alla rimozione dell'acqua presente nel campione. Confrontando i due termogrammi TGA (Figura 34), si può notare come il polimero tal quale (PW79\_S) presenti un contenuto di acqua molto maggiore rispetto al composito con silice (25% rispetto al circa 4%). Questo può essere giustificato dal fatto che l'Aquivion® è un materiale molto igroscopico a causa della presenza dei gruppi acidi e quindi, maggiore è la quantità di polimero presente e maggiore è anche il contenuto di acqua.



*Figura 34 – Effetto del supporto SiO<sub>2</sub> sulla degradazione termica dell'Aquivion®. Termogrammi derivanti dalle analisi TGA*

La reale degradazione del polimero avviene principalmente tra i 280°C e i 500°C e passa per tre perdite di peso a temperature diverse ascrivibili a tre fenomeni degradativi differenti (Figura 35). La prima è dovuta alla desolfurazione del polimero, il quale perde i gruppi acidi che vengono rilasciati come SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. La seconda e la terza perdita di peso sono dovute rispettivamente alla frammentazione delle catene laterali e della catena principale del polimero [4]. È interessante notare come, in presenza dell'ossido, sia stata osservata la scomparsa di uno dei tre picchi. Esaminando la curva DTG alla luce delle analisi NMR allo stato solido riportate più avanti (Tabella 7), che suggeriscono una limitata desolfurazione del polimero, è possibile ipotizzare che il primo picco osservato a circa 390°C sia dovuto alla rimozione dei gruppi solfonici e che gli altri due picchi siano sovrapposti giustificando l'apparente scomparsa di uno

dei due. Questo risultato conferma quanto riportato in letteratura, cioè che disperdendo il polimero su silice, esso risulta termicamente stabile fino a circa 400°C [1].

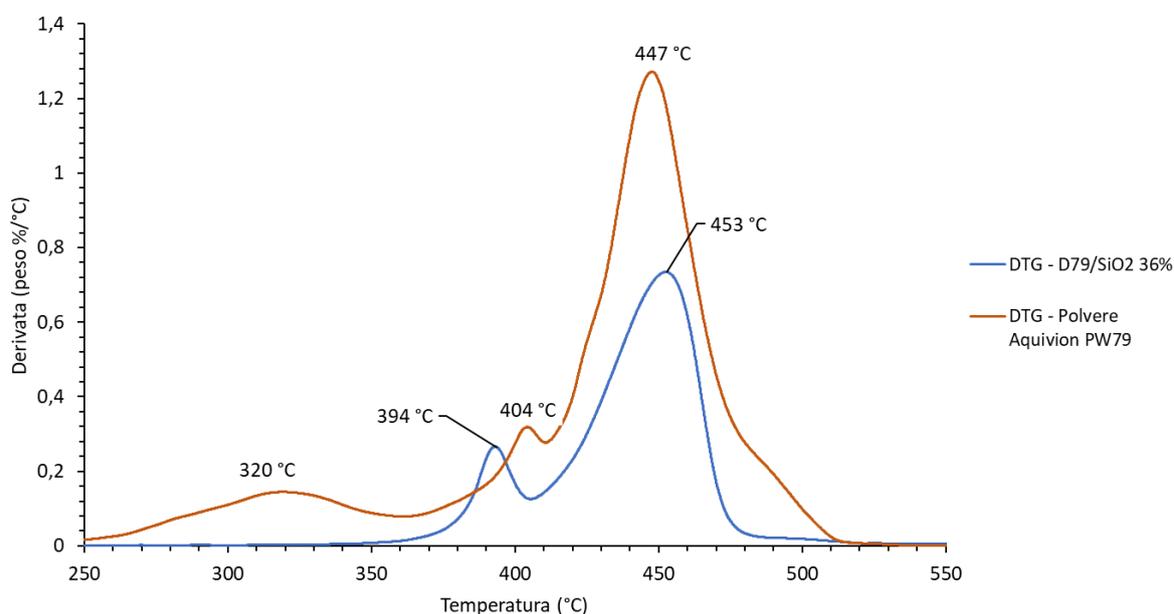


Figura 35 - Effetto del supporto SiO<sub>2</sub> sulla degradazione termica dell'Aquivion<sup>®</sup>. Termogrammi DTG

Dai termogrammi TGA è possibile anche ricavare la quantità di polimero effettivamente presente nei vari sistemi andando a valutare la perdita di peso relativa alla degradazione dell'Aquivion<sup>®</sup> da circa 250°C a circa 550°C (Figura 34). Il valore ottenuto è stato riportato nella Tabella 5.

<i>Composito</i>	<i>Contenuto teorico di Aquivion<sup>®</sup> (%)</i>	<i>Contenuto calcolato di Aquivion<sup>®</sup> (%)</i>
D79/SiO <sub>2</sub>	30	36

Tabella 5 – Percentuale di polimero teorica e calcolata nel composito Aquivion<sup>®</sup>/silice

È possibile osservare come il composito contenente SiO<sub>2</sub> presenti un contenuto di Aquivion<sup>®</sup> leggermente maggiore rispetto a quello teorico. Questo potrebbe essere giustificato da una sedimentazione involontaria dell'ossido avvenuta dopo il ball-milling effettuato prima del processo di spray-freeze-drying.

### Analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>

Per avere altre informazioni sulle caratteristiche del catalizzatore, in particolare sull'area superficiale e il volume dei pori presenti, un campione di D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300 è stato sottoposto ad un'analisi porosimetrica. Le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> sono state riportate in Figura 36.

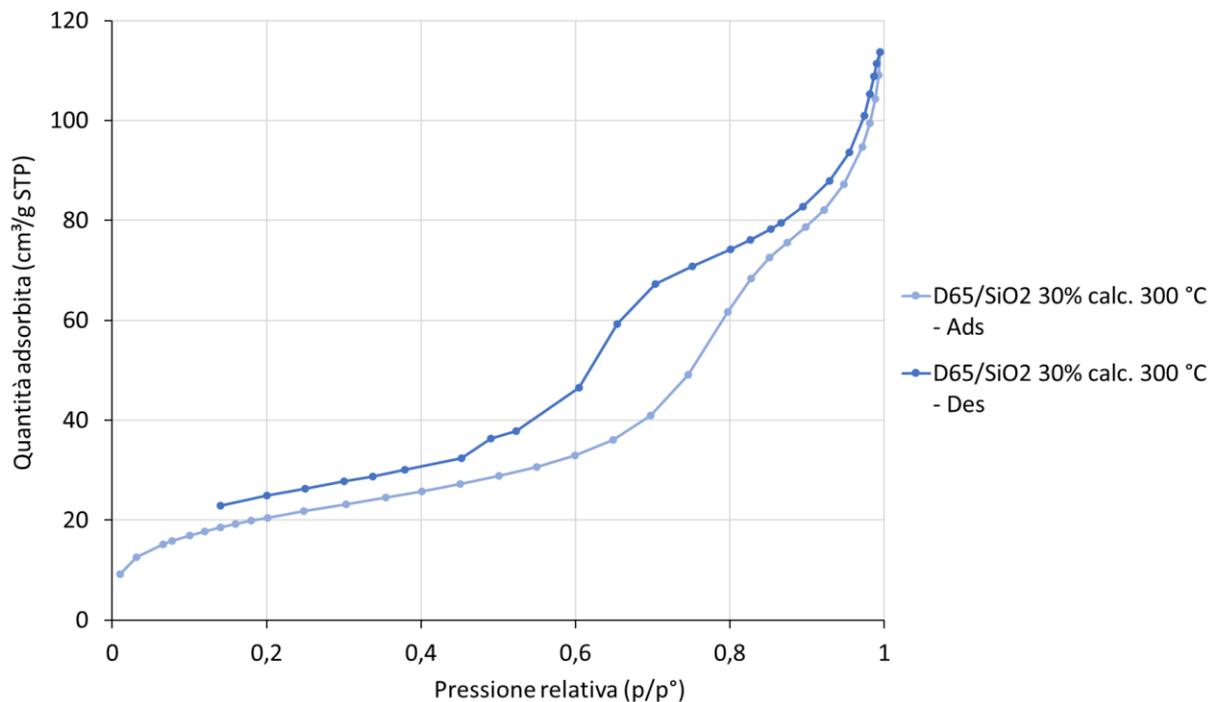


Figura 36 - Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> del composito Aquivion<sup>®</sup>/silice calcinato a 300°C

È possibile osservare dal grafico come il composito Aquivion<sup>®</sup>/silice mostri una curva identificabile come isoterma di tipo IV nella classificazione IUPAC [5], tipica di materiali mesoporosi. Nella Figura 36 è possibile distinguere chiaramente un ciclo di isteresi causato principalmente da due fattori:

- Pore blocking: raggiunta la pressione di saturazione ( $p/p^0 = 1$ ), tutti i pori tendono ad essere completamente riempiti dall'adsorbato, quindi, nella fase di desorbimento, prima di liberare i pori più interni devono vuotarsi quelli esterni. Questo causa uno shift verso pressioni minori della curva di desorbimento.
- Condensazione capillare: questo fenomeno si osserva nei sistemi capillari dove le pareti del solido si trovano molto vicine tra loro. L'adsorbato risente della presenza di tali superfici e quello che si osserva è una diminuzione della pressione di condensazione.

Anche questo effetto contribuisce a spostare la curva di desorbimento verso pressioni più basse.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è il fatto che, a basse pressioni, le due isoterme non si sovrappongono. Questo è dovuto al fenomeno di rigonfiamento dell'Aquivion<sup>®</sup> che avviene in presenza di azoto condensato e che conferisce forme differenti all'isoterma di adsorbimento e di desorbimento.

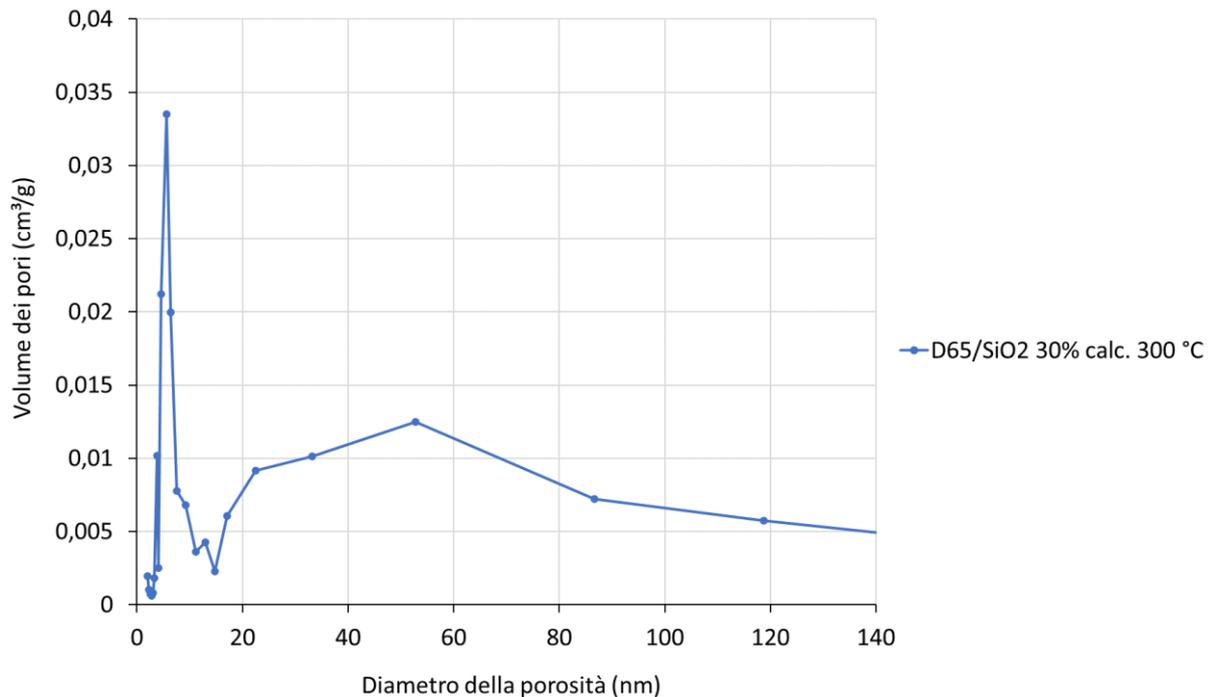


Figura 37 - Distribuzione volumetrica della porosità nel composito Aquivion<sup>®</sup>/silice calcinato a 300°C

Dal grafico ottenuto applicando il modello BJH (Figura 37) si possono osservare due picchi, il primo avente un massimo a circa 5 nm ed il secondo, più allargato, intorno ai 50 nm. Il primo massimo posizionato a bassi diametri risulta essere un artefatto del modello matematico utilizzato che a volte compare nei grafici, ma che non corrisponde alla realtà. È possibile concludere quindi che i compositi Aquivion<sup>®</sup>/silice presentino una distribuzione monomodale della porosità con un massimo intorno ai 50nm. Inoltre, è possibile notare come il composito analizzato non presenti alcuna microporosità ( $D_{medio} < 2nm$ ) e può quindi essere classificato come un materiale interamente meso e macro-poroso.

La Tabella 6 riporta:

- L'area superficiale specifica ottenuta tramite modello BET
- Il volume totale della porosità assunto come il volume del desorbimento a  $p/p^0 = 0.99$  (V totale)
- Il diametro medio dei pori (D medio)
- Il volume della microporosità ottenuta da analisi t-plot. (V micro)

	<i>Area superficiale BET</i> [m <sup>2</sup> /g]	<i>V totale</i> [cm <sup>3</sup> /g]	<i>D medio</i> [nm]	<i>V micro</i> [%]
<i>D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300</i>	75	0,17	9,0	0

*Tabella 6 – Caratteristiche del composito Aquivion®/silice calcinato a 300°C*

### Analisi NMR allo stato solido

Per quantificare i siti acidi nei compositi sintetizzati in laboratorio si è deciso di procedere con un'analisi NMR allo stato solido. Grazie a questa tecnica è stato possibile valutare quanti gruppi solfonici sono rimasti nel polimero dopo la preparazione del materiale e quindi capire se esso sia stato degradato o meno durante la sintesi. La tecnica consiste nell'acquisire uno spettro <sup>19</sup>F-MAS del polimero nel quale sono identificabili i segnali dovuti alla risonanza dei gruppi OCF<sub>2</sub>, appartenenti alle catene laterali e ai gruppi -(CF<sub>2</sub>)n- della catena principale di TFE. Facendo il rapporto tra il segnale degli OCF<sub>2</sub> e quello dei -(CF<sub>2</sub>)n-, è possibile stimare la percentuale di gruppi solfonici presenti e quindi ricavare il carico acido del polimero.

<i>Campione</i>	<i>Peso equivalente</i> [g <sub>polimero</sub> /mol <sub>H+</sub> ]	<i>Carico acido</i> [mmol <sub>H+</sub> /g <sub>polimero</sub> ]
<i>D65</i>	660	1,5
<i>D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300</i>	1030	0,97

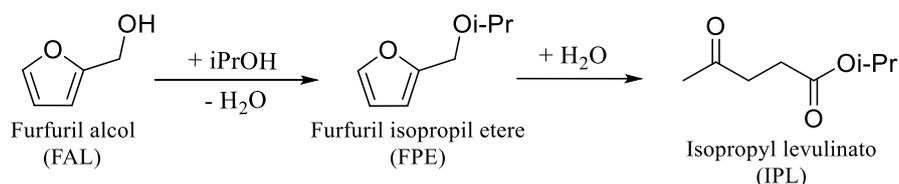
*Tabella 7 - Risultati delle analisi NMR allo stato solido eseguite sul composito a base di silice e su un campione di polimero tal quale come riferimento*

Dalla Tabella 7 è possibile osservare come i compositi ottenuti in laboratorio possiedono un carico acido di poco inferiore al valore originale del polimero, indice che i gruppi solfonici non

sono stati eccessivamente degradati durante il processo di produzione. La principale causa di degradazione consiste nella rimozione dei gruppi acidi durante il trattamento termico a cui i catalizzatori vengono sottoposti dopo il processo di SFD. I risultati dell'analisi NMR sono in pieno accordo con gli studi in letteratura nei quali viene riportato che i compositi su silice risultano termicamente stabili anche a temperature maggiori di 300°C [1].

### Prove catalitiche

Dopo aver caratterizzato il composito Aquivion<sup>®</sup>/silice, il lavoro sperimentale si è focalizzato nei test catalitici per avere informazioni sulla reattività e sul reale meccanismo della reazione. Nei sistemi Aquivion<sup>®</sup>/silice, il polimero si trova diluito in un ossido inerte che manca di acidità di Lewis. Risulta impossibile per questo catalizzatore riuscire a promuovere la reazione di H-transfer che porta a GVL, quindi, l'IPL risulta l'ultimo prodotto che può essere formato nelle condizioni di reazione. Quello che si osserva è solamente l'effetto di un aumento dell'area superficiale rispetto a quella del polimero tal quale dovuto alla creazione (mediante SFD) del composito contenente silice. Uno schema semplificato del processo che porta da furfuril alcol a IPL è stato riportato in Figura 38.



*Figura 38 - Schema di reazione proposto per la conversione del FAL ad IPL*

Tutte le reazioni sono state eseguite in autoclave caricando una soluzione contenente 1mmol (0,096g) di FAL in 15ml (11.79g) di isopropanolo assieme ad una quantità di catalizzatore sufficiente ad avere un rapporto H<sup>+</sup>/FAL = 0,01. Lo spazio di testa dell'autoclave è stato flussato con azoto per rimuovere l'aria ed il sistema è stato pressurizzato a 10bar. La miscela di reazione è stata quindi riscaldata fino alla temperatura prescelta ed una volta raggiunta è stato preso il tempo di inizio reazione. Al termine del processo il post-reazione è stato analizzato al GC-FID per quantificare i vari prodotti.

## Studio sull'effetto della temperatura di reazione

Il primo studio effettuato è stato quello sulla temperatura di reazione per poter capire quali reazioni fossero attivate a quali temperature ed iniziare a comprendere il meccanismo della reazione.

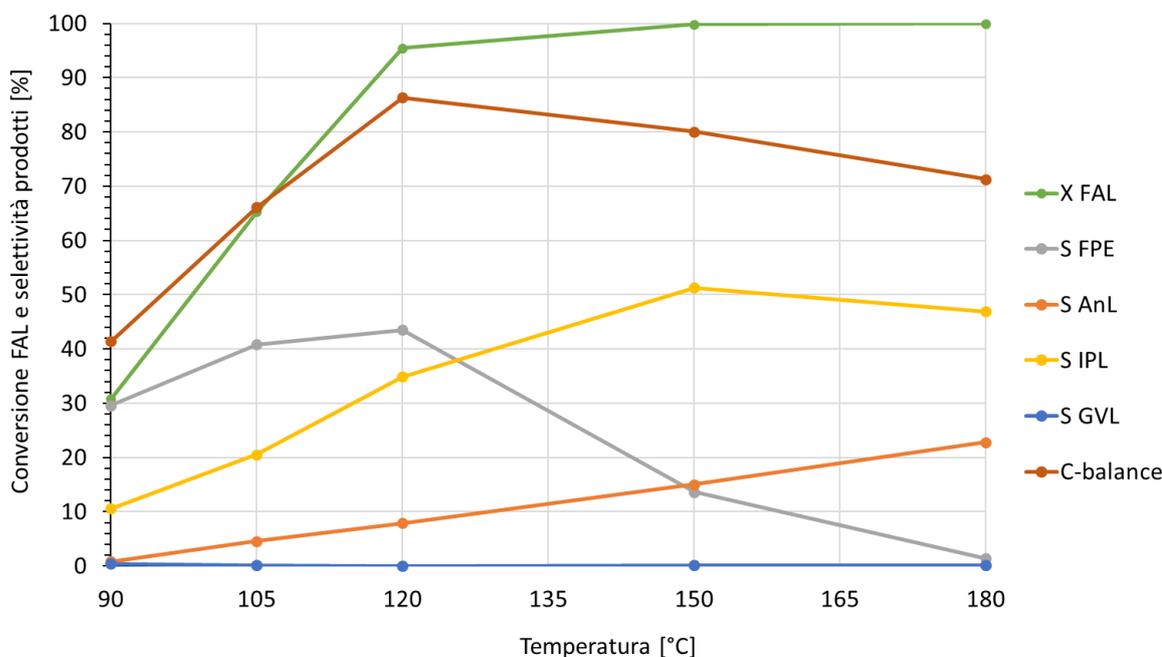
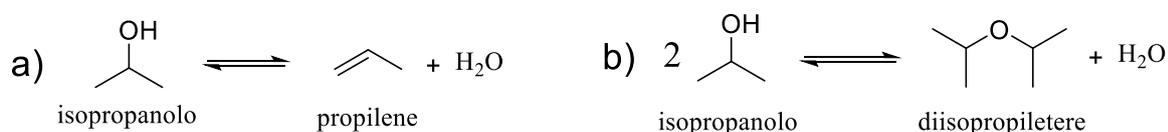


Figura 39 - Effetto della temperatura di reazione utilizzando D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione.

Gli andamenti riportati nella Figura 39 mostrano che il sistema riesce a convertire tutto il furfuril alcol in due ore di reazione al di sopra dei 120°C. La selettività per il furfuril isopropil etere (FPE) mostra un massimo a 120°C e la sua conversione risulta attivata solamente a temperature elevate (sopra i 120°C). La selettività in isopropil levulinato (IPL) mostra un aumento quasi lineare con la temperatura per poi stabilizzarsi al di sopra dei 150°C. In accordo con vari studi riportati in letteratura [6][7], è stata osservata la formazione di angelica lattone sia in forma  $\alpha$  che  $\beta$ . Questi due isomeri sono in equilibrio fra loro e avrebbe poco senso quantificarli separatamente, per questo motivo, in tutti i risultati dei test catalitici sono stati trattati come fossero un unico composto. La selettività per questa molecola vede un aumento lineare in tutto l'intervallo di temperature studiato giustificabile dalla capacità del catalizzatore di disidratare o eterificare il solvente (isopropanolo) producendo acqua in-situ (Figura 40). Come mostrato più avanti nella Figura 42, la presenza di acqua è fondamentale per la

produzione di AnL, e la sua concentrazione cresce con la temperatura, in quanto, vengono cineticamente favorite la disidratazione ed eterificazione dell'isopropanolo.



*Figura 40 - Reazione di disidratazione (a) ed eterificazione (b) dell'isopropanolo*

Il carbon balance mostra uno strano andamento “a campana” con un massimo a circa 120°C seguito da una graduale diminuzione a temperature elevate giustificabile con l'incremento delle reazioni di condensazione del FAL a dare oligomeri ed umine. L'elevato ammanco al carbonio a temperature inferiori a 120°C suggerisce la formazione di un intermedio che non è stato identificato tramite le analisi gas cromatografiche. Da studi riportati in letteratura [8][9][10] emerge che il 4,4,5-triisopossipentan-2-one (TIPP) è un intermedio che può essere formato durante la reazione in isopropanolo (Figura 42), inoltre, esso è una molecola instabile anche a temperatura ambiente giustificando la sua assenza nei cromatogrammi.

Si può quindi ipotizzare che, a temperature basse, l'IPL venga prevalentemente formato a partire dal TIPP, alzando la temperatura viene attivata anche la conversione dell'FPE generando l'aumento di selettività per l'IPL osservato sperimentalmente. Le angeliche sembrano accumularsi nel sistema senza essere convertite in maniera sensibile neanche a 180°C.

### **Studio sull'effetto del tempo di reazione**

Lo studio sulla temperatura di reazione riportato in Figura 39, indica 150°C come la temperatura ottimale alla quale è attiva la conversione dell'FPE e al contempo il bilancio al carbonio risulta relativamente alto. È proprio per questo motivo che si è deciso di eseguire uno studio sull'effetto del tempo di reazione a quella temperatura per capire come esso influisca sulla distribuzione dei prodotti (Figura 41) e quindi avere informazioni sul meccanismo di reazione.

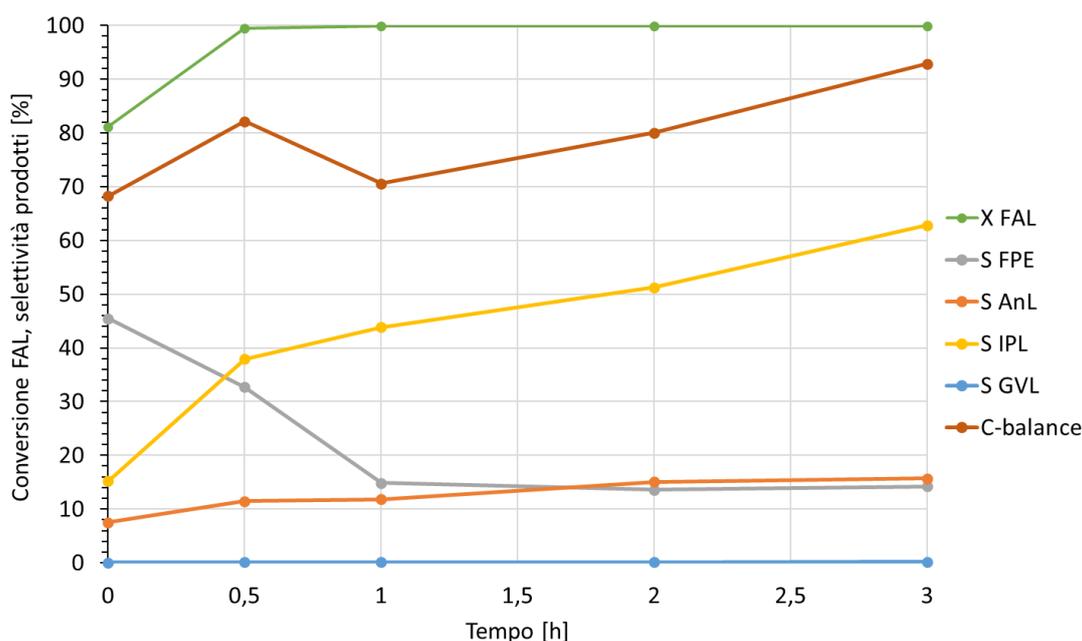


Figura 41 - Studio sul tempo di reazione utilizzando D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; reazione condotta a 150 C°.

Gli andamenti temporali riportati nella Figura 41, mostrano come il sistema abbia convertito tutto il FAL già dopo mezz'ora di reazione. La selettività per l'FPE mostra un massimo a bassi tempi di reazione, per poi crollare fino a stabilizzarsi intorno al 15% dopo un'ora di reazione. Quella per l'IPL, invece, aumenta con il passare del tempo in accordo con lo schema di reazione proposto nella Figura 29. Il fatto che la selettività in IPL continui ad aumentare dopo un'ora nonostante quelle in FPE e AnL si mantengano costanti può essere giustificato dalla formazione preferenziale dell'IPL tramite TIPP, ipotesi avvalorata dal contestuale aumento del carbon balance sopra l'ora di reazione. Le AnL mostrano una selettività che si mantiene pressoché costante in tutto l'intervallo di tempi indagato, questo indica che la loro formazione è veloce e che la loro conversione non è attiva alla temperatura di reazione (150°C).

## Considerazioni sul meccanismo di reazione

I test catalitici effettuati sui composti a base di silice mostrano la formazione di tre composti, in particolare l' $\alpha$ -angelica lattone, la  $\beta$ -angelica lattone e il 4,4,5-triisopropossipentan-2-one (TIPP), che non erano stati tenuti in considerazione nel primo schema di reazione ipotizzato in Figura 29. Come citato nel capitolo inerente allo studio sulla temperatura di reazione, vista la loro formazione, è stato necessario rivedere lo schema di reazione proposto inizialmente ed aggiornarlo con le nuove evidenze sperimentali. Attraverso un'approfondita ricerca in letteratura sul meccanismo di reazione che porta da furfuril alcol a isopropil levulinato lo schema di reazione è stato aggiornato come mostrato in Figura 42 [6][7][8][9][10]. Si può notare come, in questo caso, siano presenti sia le angeliche che il TIPP come intermedi di reazione che si formano parallelamente all'FPE. L'acqua risulta essere un reagente necessario per la reazione di formazione delle angeliche e per quella di conversione dell'FPE, quindi, la sua concentrazione nell'ambiente di reazione è un parametro fondamentale che può influire sensibilmente sulla distribuzione dei prodotti.

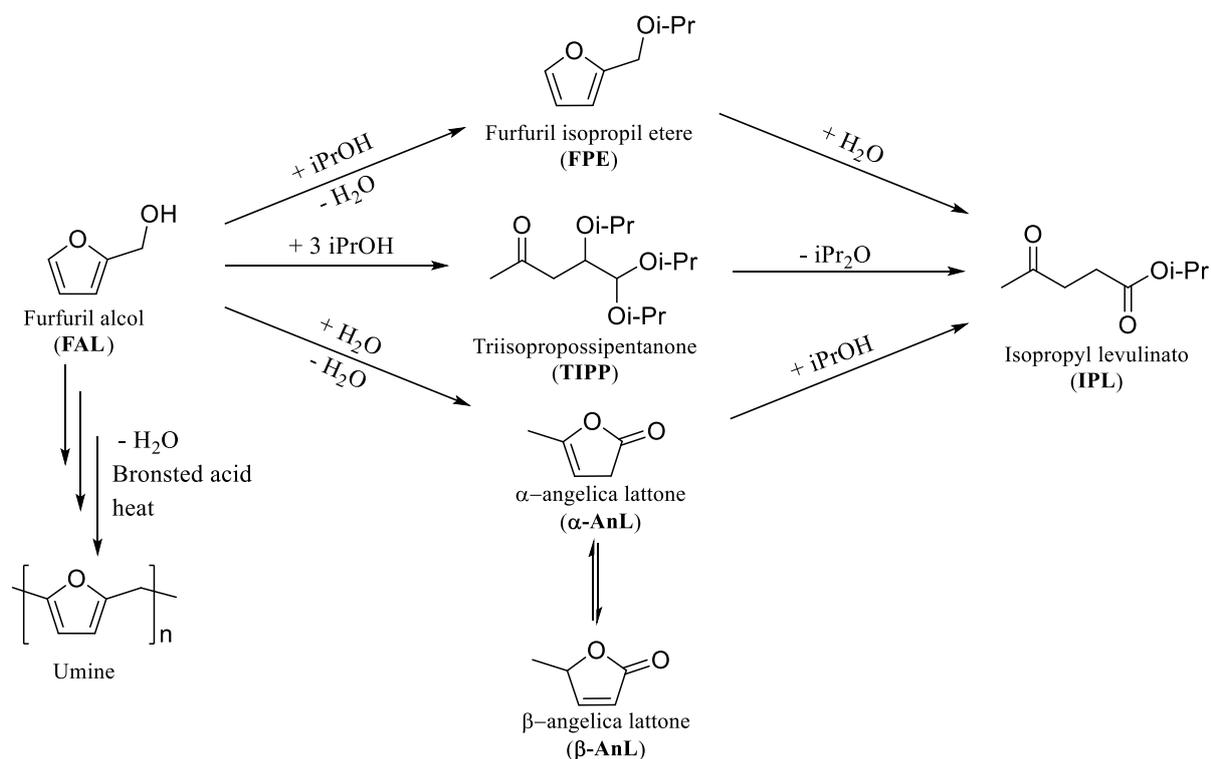


Figura 42 - Schema di reazione aggiornato con le nuove evidenze sperimentali

## Compositi Aquivion® su titania

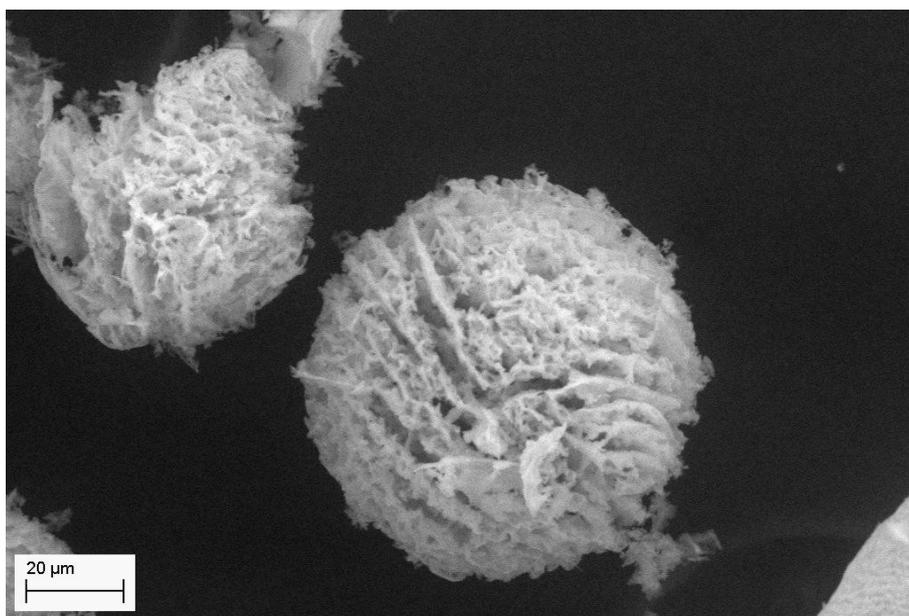
### Preparazione dei compositi Aquivion®/titania

Per la preparazione dei compositi Aquivion®/titania è stata seguita una procedura analoga a quella utilizzata per i catalizzatori a base di silice. Il primo stadio è stato quello di creare una sospensione al 20% di titania commerciale (P25) in HCl  $10^{-3}$ M. Essa è stata aggiunta goccia a goccia ad una dispersione di Aquivion® D79 in acqua in modo da ottenere il rapporto desiderato polimero/ossido inorganico e la miscela è stata omogeneizzata mediante ball milling per 24h. Successivamente, il tutto è stato nebulizzato in azoto liquido ed il solvente è stato rimosso dal catalizzatore mediante sublimazione sottovuoto. A questo punto piccole quantità di polvere sono state sottoposte ad un trattamento termico a diverse temperature in modo da ottenere il catalizzatore finale. Una descrizione più dettagliata della procedura può essere trovata nel capitolo “Materiali e Metodi”.

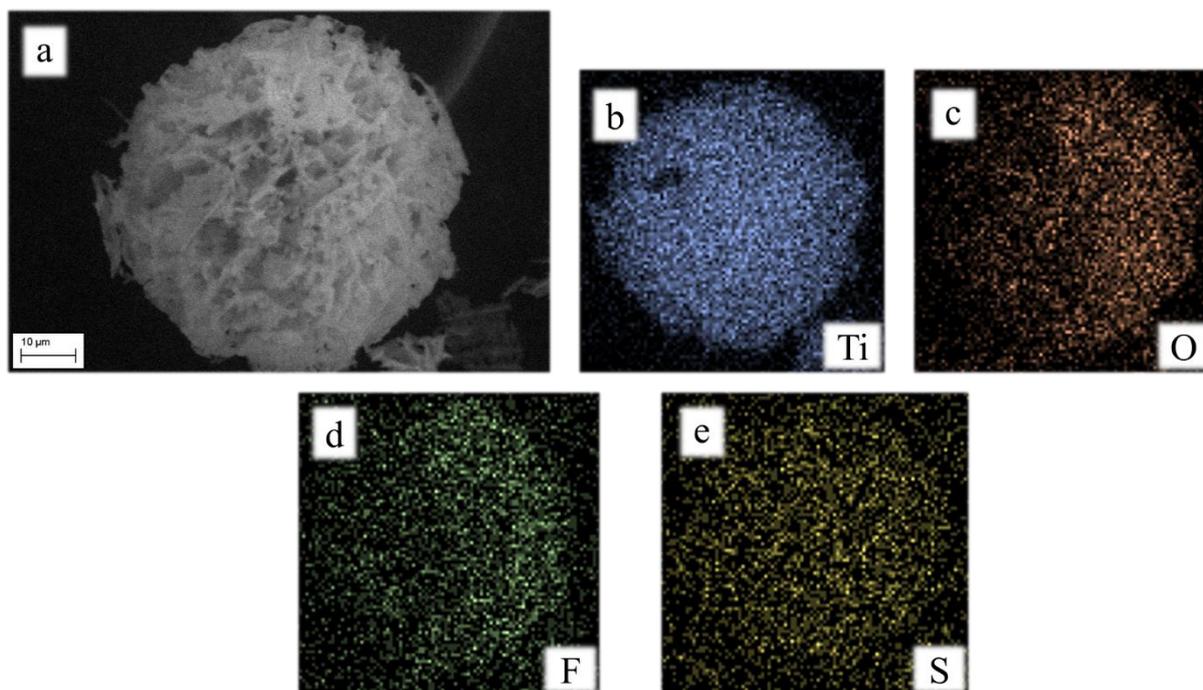
### Caratterizzazione

#### Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Per avere informazioni sulla morfologia dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio, si è deciso di osservarli mediante microscopia a scansione elettronica (SEM) accoppiata ad un rivelatore EDX per avere informazioni sulla composizione.

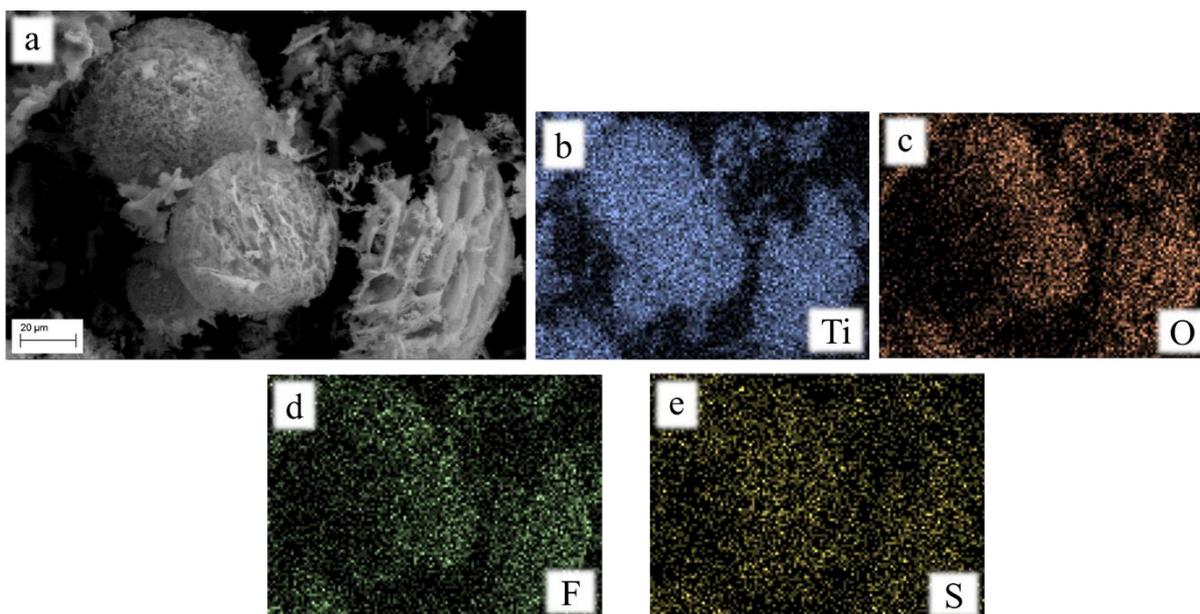


*Figura 43 - Immagine SEM di una particella di Aquivion®/titania non calcinato*



*Figura 44 – Immagine SEM (a) ed analisi EDX per la ricerca di titanio (b), ossigeno (c), fluoro (d) e zolfo (e) in un campione di Aquivion®/titania non calcinato*

Dalle immagini precedenti (Figura 43 e Figura 44) è possibile osservare come le particelle di composito Aquivion®/titania si presentino molto più irregolari rispetto a quelle dei sistemi a base di silice (Figura 31). Anche la dimensione media degli aggregati è leggermente maggiore e la porosità interna risulta molto più esposta. Queste differenze possono essere giustificate dalla diversa densità delle sospensioni, le quali vengono nebulizzate diversamente durante il processo di spray-freeze-drying. Nonostante ciò, è possibile ritrovare anche in questo caso la caratteristica morfologia del catalizzatore che si presenta sotto forma di particelle sferoidali di dimensioni comprese tra i 30 e i 300µm. Questa particolare struttura è dovuta al processo di spray-freeze-drying (SFD), infatti, dopo la nebulizzazione della sospensione di catalizzatore, le goccioline vengono istantaneamente congelate in azoto liquido preservando la loro sfericità. Le immagini ottenute mediante la tecnica EDX mostrano una buona dispersione dei vari elementi confermando che il metodo di sintesi utilizzato permette di ottenere una buona dispersione e un buon contatto tra l'Aquivion® e l'ossido.

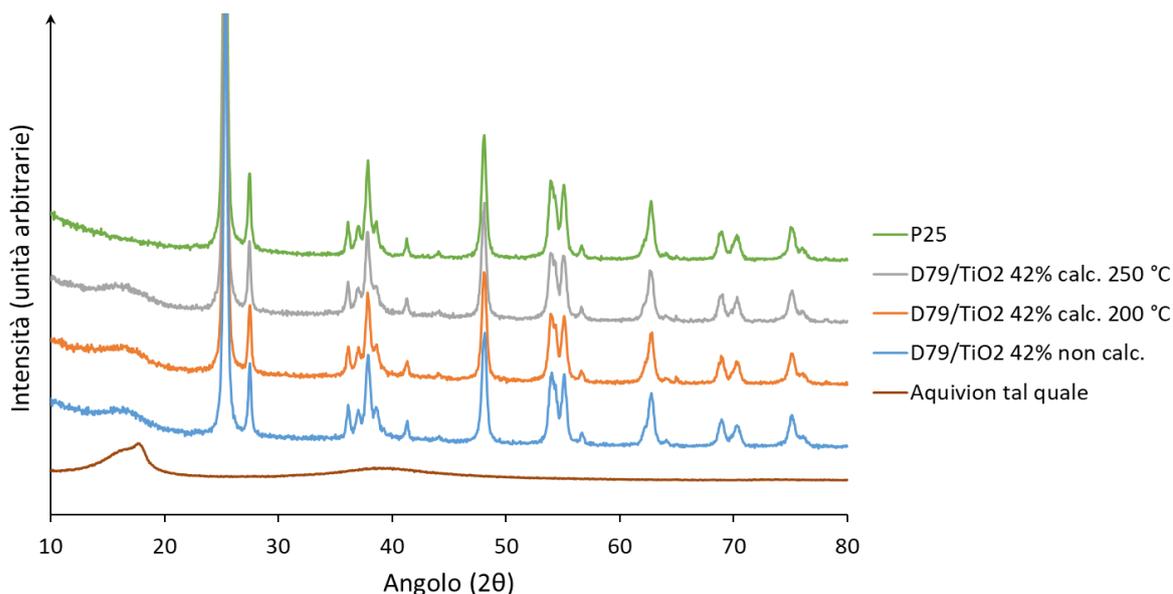


*Figura 45 - Immagine SEM (a) ed analisi EDX per la ricerca di titanio (b), ossigeno (c), fluoro (d) e zolfo (e) in un campione di Aquivion®/titania calcinato a 250°C*

Analizzando le immagini SEM e EDX (Figura 45) del composito calcinato a 250°C non emerge nessuna differenza sostanziale in termini di morfologia e composizione rispetto al campione non calcinato.

#### Diffrazione a raggi X (XRD)

Con lo scopo di verificare la natura dell'ossido sintetizzato, i compositi Aquivion®/titania sono stati analizzati mediante diffrazione a raggi X (XRD). Si è deciso di esaminare i diversi campioni trattati alle diverse temperature per verificare se il trattamento termico abbia provocato qualche differenza. I diffrattogrammi ottenuti sperimentalmente sono stati riportati in Figura 46.



*Figura 46 – Diffratogrammi ottenuti dall’analisi XRD dei campioni di Aquivion®/titania calcinati a diverse temperature*

I tre diffratogrammi ottenuti sperimentalmente risultano perfettamente sovrapponibili tra di loro e con quello ottenuto da un campione di P25, confermando che la titania non ha subito alcuna modifica né in termini di fase allotropica né di dimensioni dei cristalliti dopo il trattamento termico. Il picco allargato e poco intenso diffratto ad un angolo di circa 17° è dovuto alle zone cristalline presenti nel polimero. È possibile notare come nello spettro XRD dei compositi, il segnale dell’Aquivion® risulti essere meno intenso ed allargato rispetto al polimero tal quale. Questo indica che nei compositi, il polimero presenta dei domini cristallini più piccoli, infatti, l’intimo contatto che si instaura tra l’Aquivion® e la titania limita i movimenti delle macromolecole inibendo la cristallizzazione.

### Analisi termogravimetriche (TGA)

Come il composito a base di silice, anche quello contenente titania è stato caratterizzato tramite TGA prima del trattamento termico, utilizzando lo stesso metodo di analisi riportato nel capitolo “Materiali e metodi”. Il termogramma così ottenuto è stato riportato in Figura 47 ed è stato confrontato con quello di un campione di Aquivion® D79 tal quale (Figura 33).

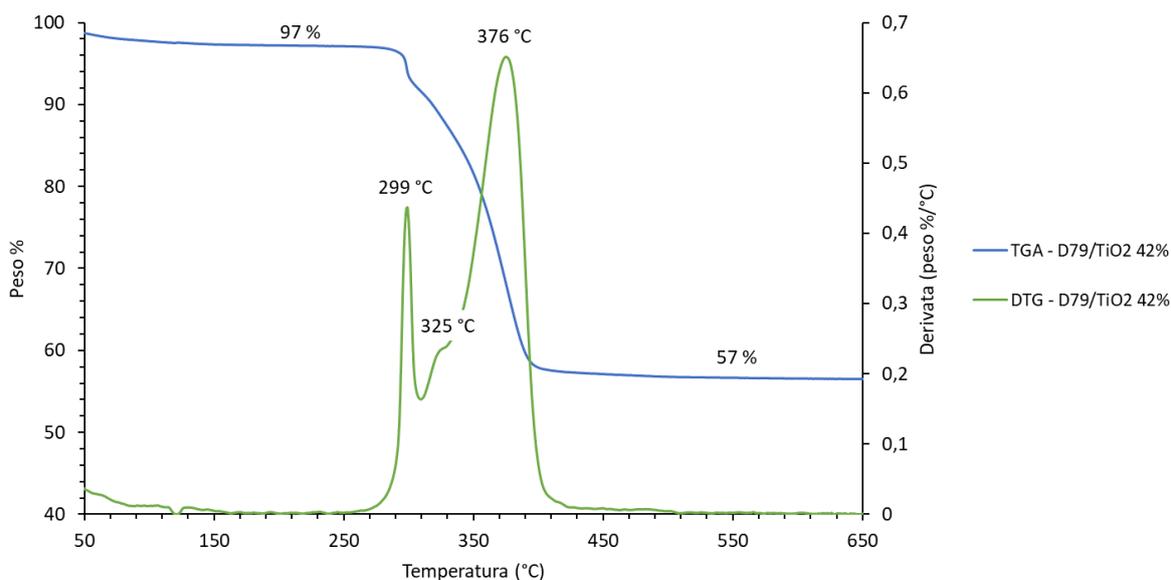


Figura 47 - Termogrammi ottenuti dall'analisi TGA di D79/TiO<sub>2</sub> 42% non calcinato

Anche in questo caso è stata osservata una prima perdita di peso ad una temperatura di circa 100°C ascrivibile alla rimozione dell'acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore. Come osservato nel caso della silice, tale perdita è risultata molto minore nel composito rispetto al campione di Aquivion<sup>®</sup> tal quale (25% rispetto al circa 3%) a causa della minore percentuale di polimero presente.

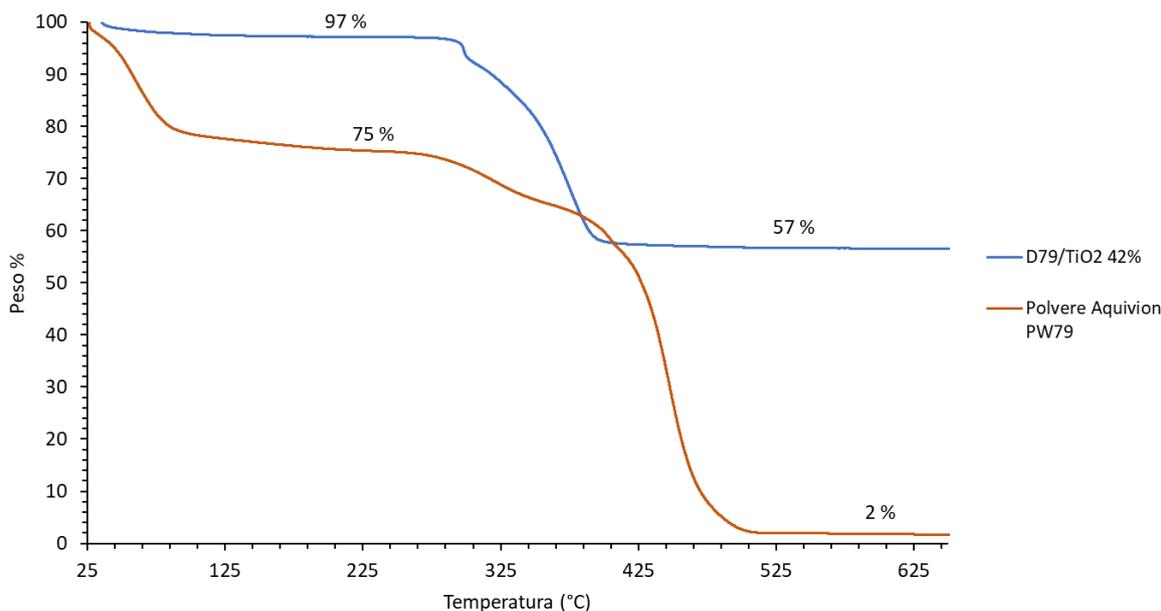


Figura 48 – Effetto del supporto TiO<sub>2</sub> sulla degradazione termica dell'Aquivion<sup>®</sup>. Termogrammi derivanti dalle analisi TGA

La reale degradazione dell'Aquivion® è stata osservata in un intervallo di temperature compreso tra i 280°C e i 420°C. Osservando il termogramma DTG del composito (Figura 47), è possibile notare chiaramente i tre picchi corrispondenti al massimo delle velocità dei tre fenomeni degradativi (desolforazione del polimero, frammentazione delle catene laterali e della catena principale del polimero). È interessante notare come, contrariamente al composito contenente silice, in presenza di titanio, sia stato osservato un marcato shift della desolforazione verso temperature minori e la perdita è avvenuta in un intervallo di temperature molto più stretto rispetto al polimero tal quale (Figura 49). Questo risultato suggerisce che l'ossido riesce a catalizzare il processo di desolforazione, probabilmente a causa della presenza di una marcata interazione tra la sua superficie ed i gruppi solfonici del polimero. Un risultato analogo è stato ottenuto da Kevork T. Adjemian e colleghi su materiali a base di Nafion™ [11].

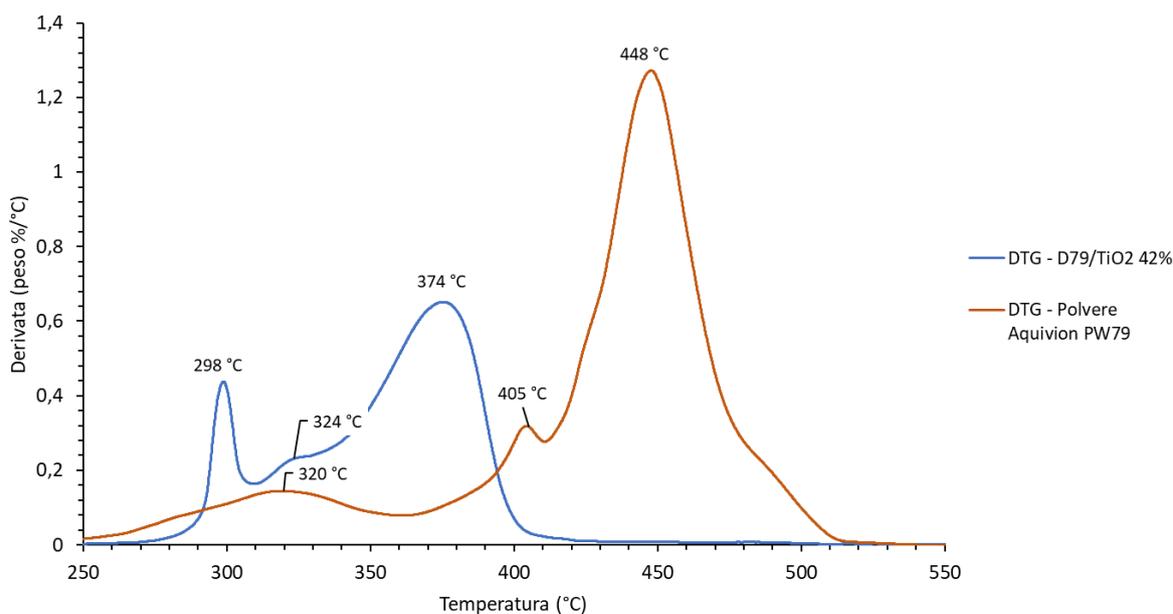


Figura 49 - Effetto del supporto  $TiO_2$  sulla degradazione termica dell'Aquivion®. Termogrammi DTG

Anche le altre degradazioni hanno subito shift, in particolare, il composito contenente  $TiO_2$  mostra una completa degradazione dell'Aquivion® ad una temperatura molto minore del polimero tal quale.

Come per il composito a base di silice, il calcolo della percentuale effettiva di polimero in quello contenente titanio ha fornito un risultato sensibilmente maggiore di quello teorico (Tabella 8). Anche questa volta, la spiegazione più plausibile è una sedimentazione involontaria dell'ossido

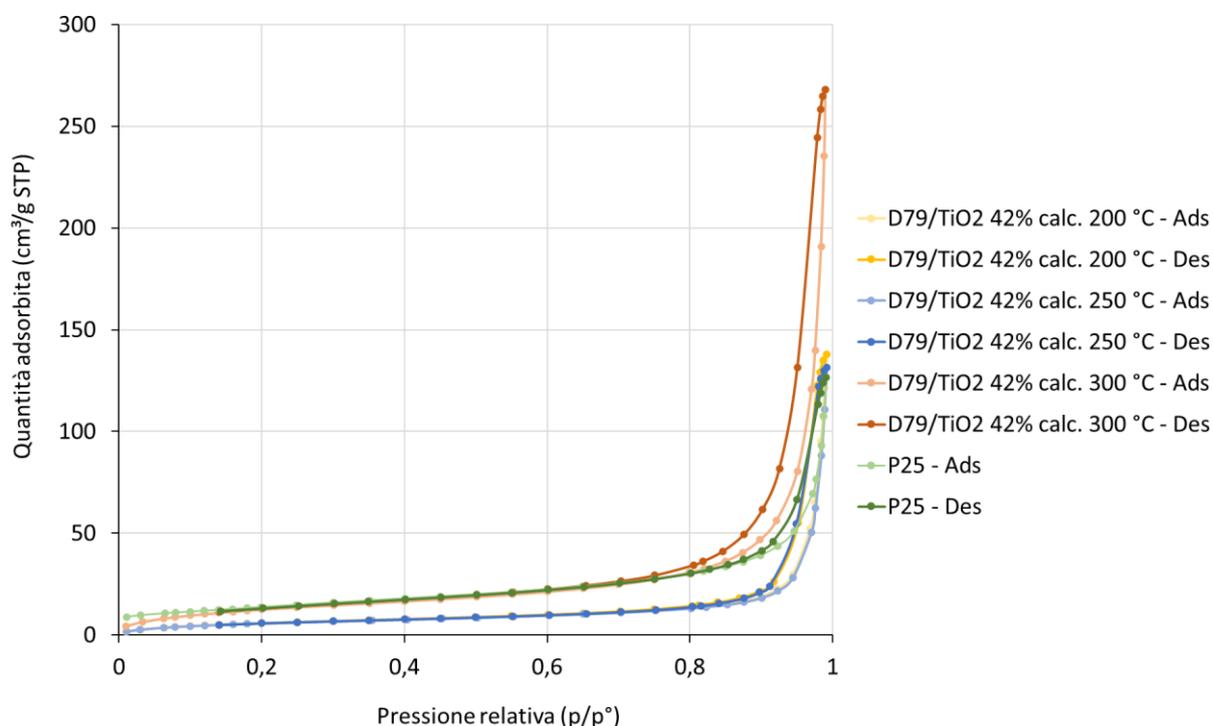
avvenuta dopo il ball-milling che ha portato ad una perdita di una parte della titania e ad un aumento della percentuale di polimero nel composito finale.

<i>Composito</i>	<i>Contenuto teorico di Aquivion® (%)</i>	<i>Contenuto calcolato di Aquivion® (%)</i>
<i>D79/TiO<sub>2</sub></i>	<i>30</i>	<i>42</i>

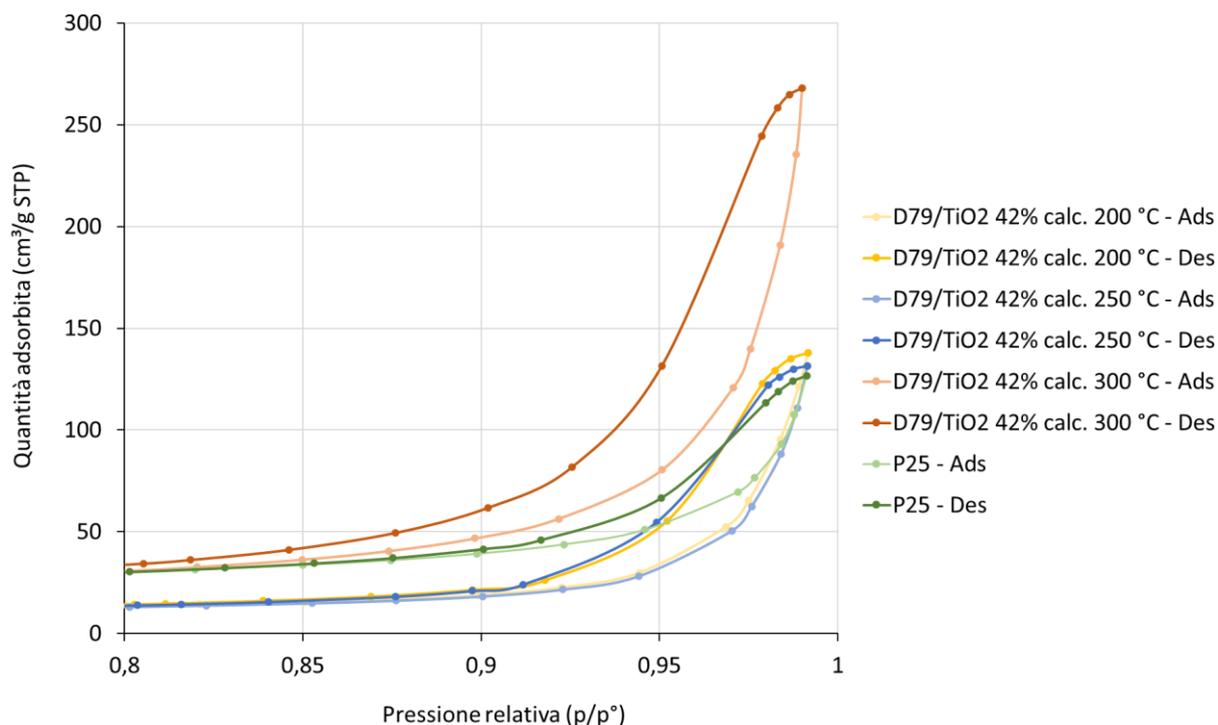
*Tabella 8 – Percentuale di polimero teorica e calcolata nel composito Aquivion®/titania*

### Analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>

Con lo scopo di quantificare l'area superficiale, il volume della porosità ed il diametro dei pori, si è deciso di analizzare il composito Aquivion®/titania al porosimetro. Sono stati testati tre campioni di catalizzatore calcinati a tre temperature differenti: 200, 250 e 300°C ed un campione di P25 come confronto. Le isoterme di adsorbimento di N<sub>2</sub> ottenute sperimentalmente sono state riportate in Figura 50 e nell'ingrandimento mostrato in Figura 51.



*Figura 50 - Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> dei compositi Aquivion®/titania calcinati a diverse temperature e di un campione di titania (P25) tal quale*



*Figura 51 – Dettaglio delle isoterme di adsorbimento/desorbimento dei composti Aquivion®/titania calcinati a diverse temperature e di un campione di titania (P25) tal quale*

Come il catalizzatore a base di silice, anche i composti a base di Aquivion®/titania mostrano delle curve identificabili come isoterme di tipo IV nella classificazione IUPAC [5], tipiche di materiali mesoporosi. Dall'ingrandimento riportato in Figura 51 è possibile distinguere chiaramente un ciclo di isteresi causato principalmente dai due fattori precedentemente illustrati (pore blocking e condensazione capillare). È interessante notare come le due isoterme ottenute dall'analisi delle polveri calcinate a 200°C e 250°C risultino praticamente identiche, mentre quella ottenuta dal composto trattato ad una temperatura di 300°C è spostata nella parte finale verso volumi adsorbiti più elevati. Questa differenza è in pieno accordo con le analisi TGA ed NMR e conferma ancora una volta che il catalizzatore è termicamente stabile solamente fino a 250°C e subisce una modifica irreversibile se trattato ad una temperatura di 300°C. Osservando il diagramma che riporta la distribuzione volumetrica della porosità ottenuta tramite analisi BJH (Figura 52) è possibile notare lo stesso andamento (le curve dei campioni trattati a 200°C e 250°C risultano sovrapponibili, mentre quella del campione trattato a 300°C è spostata verso l'alto). Una differenza rispetto ai sistemi diluiti con SiO<sub>2</sub>, sta nel fatto che, in questo caso, le isoterme si sovrappongono bene a basse pressioni. Questo indica che il rigonfiamento del polimero è inibito nei composti a base di titania. Confrontando i risultati ottenuti dai vari catalizzatori con quelli della P25 (Figura 52 e Tabella 9) è possibile notare come la titania

presenti un volume della porosità paragonabile a quello dei sistemi CS200 e CS250, ma molto inferiore a quello del composito CS300. L'area superficiale mostra un andamento speculare, cioè, la P25 presenta una superficie BET molto maggiore dei compositi CS200 e CS250, ma simile a quella del sistema trattato a 300°C. Per giustificare tale andamento è necessario analizzare la forma delle curve riportate in Figura 52. La titania presenta una distribuzione volumetrica della porosità leggermente bimodale con una componente fine non trascurabile. Dopo la creazione del composito è possibile osservare la scomparsa della porosità più fine e un leggero aumento di quella medio grande probabilmente a causa del fatto che il polimero ha reso inaccessibili i pori più piccoli. Questo giustifica il crollo di area superficiale rispetto alla P25. Riscaldando il materiale ad una temperatura maggiore di quella di decomposizione si osserva nuovamente una distribuzione bimodale con la ricomparsa della componente più sottile. Sia il volume della porosità fine che di quella medio grande viene, in questo caso, aumentato di parecchio rispetto alla P25 probabilmente a causa della liberazione/formazione di nuova porosità a seguito del trattamento termico.

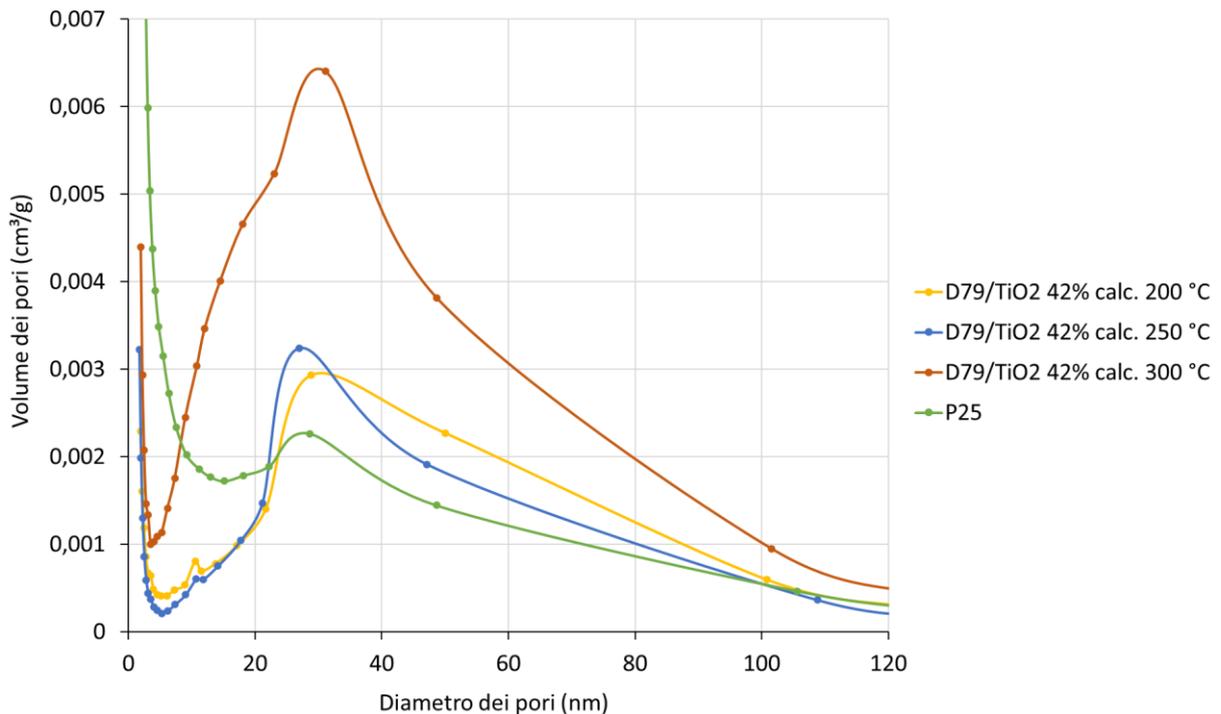


Figura 52 – Distribuzione volumetrica della porosità nei compositi Aquivion®/titania calcinati a diverse temperature e in un campione di titania (P25) tal quale

Osservando la Tabella 9 si evince inoltre che il materiale risulta essere interamente meso e macro-poroso. È interessante notare come il trattamento termico non modifichi il diametro

medio dei pori e quello che si osserva è solamente un aumento del volume totale e dell'area superficiale come spiegato precedentemente.

	<i>Area superficiale BET</i> [m <sup>2</sup> /g]	<i>V totale</i> [cm <sup>3</sup> /g]	<i>D medio</i> [nm]	<i>V micro</i> [%]
<i>P25</i>	50	0,19	15	0
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS200</i>	23	0,21	35	0
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250</i>	23	0,20	35	0
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS300</i>	49	0,41	33	0

*Tabella 9 - Effetto della calcinazione sulla porosità dei compositi Aquivion<sup>®</sup>/titania*

### Titolazione dei siti acidi

Per avere una misura del carico acido sui diversi catalizzatori che tenga conto dell'accessibilità dei siti si è deciso di effettuare una titolazione acido-base. I risultati sono stati ottenuti mediante una titolazione diretta seguendo il metodo riportato nel capitolo "Materiali e metodi".

<i>Campione</i>	<i>% p/p</i> <i>Aquivion</i>	<i>Carico acido</i> <i>teorico</i> <i>(meq. H<sup>+</sup>/</i> <i>g<sub>Aquivion</sub>)</i>	<i>Carico acido</i> <i>misurato</i> <i>(meq. H<sup>+</sup>/</i> <i>g<sub>Aquivion</sub>)</i>	<i>Carico acido</i> <i>teorico</i> <i>(meq. H<sup>+</sup>/g<sub>cat</sub>)</i>	<i>Carico acido</i> <i>misurato</i> <i>(meq. H<sup>+</sup>/g<sub>cat</sub>)</i>
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42%</i> <i>non calc.</i>	42	1,27	0,88	0,53	0,37
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42%</i> <i>CS200</i>	42	1,27	0,89	0,53	0,37
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42%</i> <i>CS250</i>	42	1,27	0,87	0,53	0,37
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42%</i> <i>CS300</i>	42	1,27	0,82	0,53	0,35

*Tabella 10 – Risultati delle titolazioni dei siti acidi effettuate sui compositi Aquivion<sup>®</sup>/titania calcinati alle diverse temperature*

Dalla Tabella 10 è possibile osservare come il carico acido misurato sia risultato inferiore a quello teorico per tutti i campioni analizzati a causa del fatto che non tutti i siti acidi dell'Aquivion® sono facilmente accessibili durante la reazione. Stranamente la temperatura di calcinazione sembra influire poco sul carico acido misurato tramite titolazione, infatti, è stato osservato solamente un calo del 5,7 % a seguito del trattamento termico a 300°C. Da un'analisi delle varie evidenze sperimentali (TGA, NMR e test catalitici) sembra molto probabile che il campione calcinato a 300°C sia stato disattivato, quindi, l'andamento ottenuto nelle titolazioni potrebbe essere giustificato con una degradazione dei siti non accessibili i quali non vanno ad influire sul carico acido misurato mediante titolazione acido-base. L'acqua potrebbe far rigonfiare l'Aquivion® molto meno rispetto all'isopropanolo lasciando inaccessibili gran parte dei siti acidi. Questo comportamento potrebbe far sì che la titolazione acido-base sia una tecnica poco rappresentativa della reale situazione.

#### Analisi NMR allo stato solido

Per avere una stima del carico acido effettivo del composito a base di titania, un campione di D65/TiO<sub>2</sub> 30% CS300 è stato sottoposto ad analisi NMR allo stato solido. Il carico acido ottenuto è stato poi confrontato con quello di un campione di Aquivion® tal quale ed i risultati ottenuti sono stati riassunti in Tabella 11.

<i>Campione</i>	<i>Peso equivalente</i> <i>[gpolimero/mol<sub>H+</sub>]</i>	<i>Carico acido</i> <i>[mmol<sub>H+</sub>/gpolimero]</i>
<i>D65</i>	<i>660</i>	<i>1,5</i>
<i>D65/TiO<sub>2</sub> 30% CS300</i>	<i>2880</i>	<i>0,35</i>

*Tabella 11 - Risultati delle analisi NMR allo stato solido eseguite sul composito a base di titania e su un campione di polimero tal quale come riferimento*

È possibile osservare chiaramente che a differenza dei sistemi a base di silice, quelli contenenti titania vengono sensibilmente degradati se trattati ad una temperatura di 300°C. Il carico acido misurato dopo la preparazione del catalizzatore risulta circa il 23% di quello del polimero iniziale. Circa il 77% dei gruppi solfonici vengono quindi persi a seguito del trattamento termico a 300°C. Tale comportamento è perfettamente coerente con i risultati delle analisi TGA (Figura 49) e dei test catalitici riportati più avanti nel presente elaborato (Figura 56).

## **Prove Catalitiche**

Dopo aver terminato la fase di caratterizzazione, anche i compositi a base di titania sono stati utilizzati in test catalitici per avere informazioni sulla reattività e sul reale meccanismo della reazione. Tutte le reazioni sono state eseguite in autoclave caricando una soluzione contenente 1mmol (0,096g) di FAL in 15ml (11.79g) di isopropanolo assieme ad una quantità di catalizzatore sufficiente ad avere un rapporto  $H^+/FAL = 0,01$ . Lo spazio di testa dell'autoclave è stato flussato con azoto per rimuovere l'aria ed il sistema è stato pressurizzato a 10bar. La miscela di reazione è stata quindi riscaldata fino alla temperatura prescelta ed una volta raggiunta è stato preso il tempo di inizio reazione. Al termine del processo il post-reazione è stato analizzato al GC-FID per quantificare i vari prodotti.

## **Effetto della natura dell'ossido**

Una delle prime prove effettuate ha avuto come obiettivo quello di comprendere l'effetto dell'ossido nella reazione di valorizzazione del FAL. Per fare ciò è stato necessario comparare la reattività del composito a base di silice con quella del sistema contenente titania nelle stesse condizioni di reazione. Lo studio sull'effetto della temperatura di reazione effettuato sui sistemi a base di silice mostra chiaramente che la conversione dell'FPE è sufficientemente attiva solamente ad una temperatura pari o superiore ai 150°C (Figura 39), quindi si è deciso di effettuare queste prove di confronto a 150°C. Il composito a base di titania è stato calcinato ad una temperatura di 250°C in quanto le analisi TGA mostrano chiaramente che a 300°C tale sistema viene degradato (Figura 49).

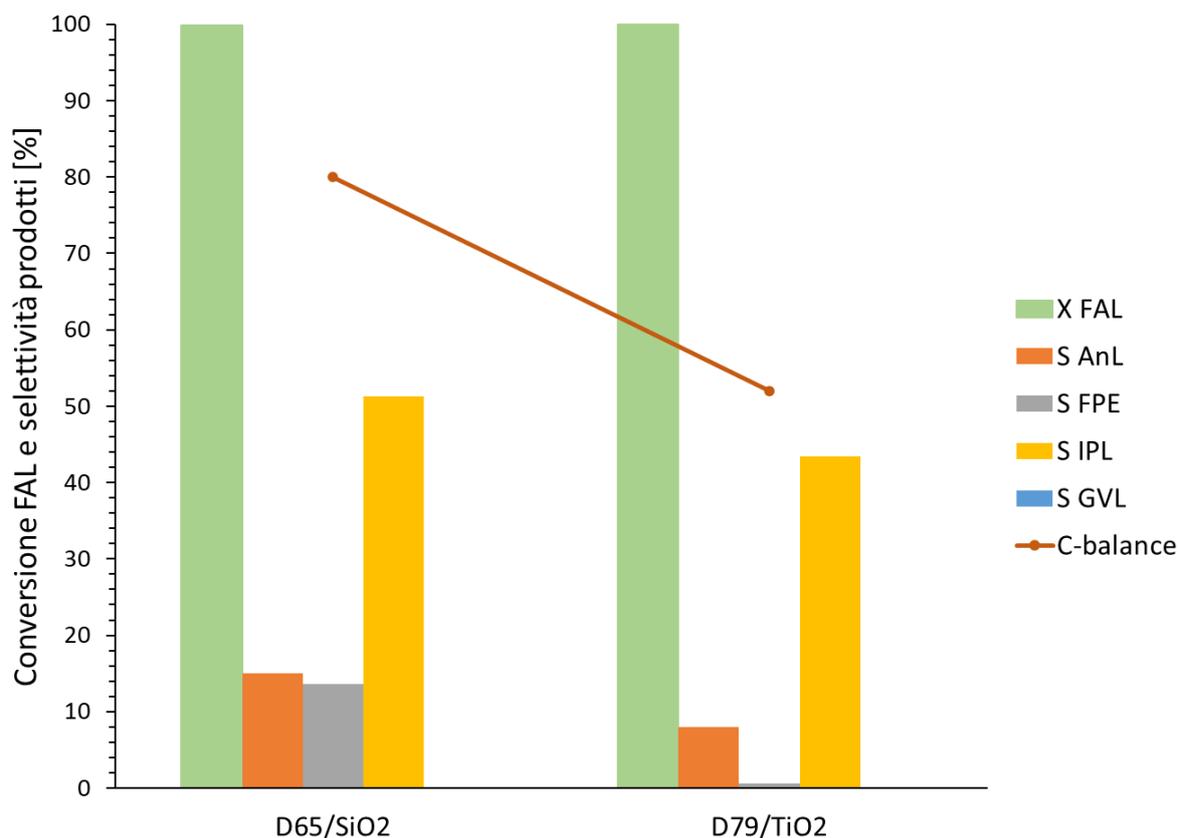


Figura 53 – Effetto della natura dell’ossido nella reazione di valorizzazione del furfuril alcol. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066\text{ M}$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a  $150^\circ\text{C}$ .

Come dimostrato precedentemente nella sezione riguardante i test catalitici nei sistemi a base di silice, il fatto di aver utilizzato polimeri con un peso equivalente differente non ha alcun effetto sulle prestazioni del sistema catalitico, a patto di mantenere lo stesso rapporto  $H^+/FAL$ . Dai risultati delle prove catalitiche (Figura 53) emerge chiaramente che anche la titania non possiede un’acidità di Lewis sufficiente a promuovere la reazione di H-transfer che porta a GVL ed in entrambe le prove il prodotto che mostra la selettività più alta risulta essere l’IPL. È possibile notare come il sistema a base titania sia riuscito a convertire tutto l’FPE in due ore di reazione, mentre quello contenente silice no. Sembra quindi che la titania abbia un effetto non trascurabile nella reazione e che riesca a promuovere la conversione dell’FPE. Questo comportamento è stato inoltre verificato grazie allo studio sull’effetto della temperatura nei sistemi a base di titania riportato più avanti nel presente elaborato (Figura 57). Stranamente il composito con titania presenta anche un bilancio al carbonio nettamente più basso, dimostrando che tale ossido è capace anche di promuovere la formazione di umine.

### **Studio sull'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione**

Dallo schema di reazione identificato grazie ai test con il catalizzatore Aquivion<sup>®</sup>/Silice e riportato in Figura 42 è evidente che l'acqua gioca un ruolo chiave in tutto il processo di trasformazione dell'alcool furfurilico in isopropanolo e la sua presenza o meno potrebbe favorire o sfavorire alcuni percorsi. Ad esempio, l'IPL può essere generato dal FAL seguendo tre diverse vie di cui due richiedono la presenza di acqua per poter avvenire e solamente quella che vede il TIPP come intermedio non ne ha bisogno. Da queste considerazioni nasce l'esigenza di effettuare uno studio sull'effetto dell'acqua nell'ambiente di reazione. Tali test sono stati effettuati eseguendo prima una calcinazione sui composti in modo tale da riuscire a rimuovere eventuali residui derivanti dalla sintesi. È stata scelta una temperatura pari a 250°C per evitare la degradazione del polimero come mostrato dalle precedenti analisi. La concentrazione di acqua è stata variata aggiungendone all'inizio della reazione 1 o 3 equivalenti rispetto al FAL di partenza. La scelta della temperatura di reazione è stata guidata da alcuni test preliminari uniti allo studio sulla temperatura di reazione riportato più avanti nel presente elaborato.

Lo studio approfondito sui campioni a base di TiO<sub>2</sub> (Figura 54) mostra come, l'eliminazione dell'acqua dal sistema porti ad una minor produzione di IPL accompagnata da una bassa produzione di angeliche grazie all'acqua prodotta in-situ. Aggiungendo acqua la selettività per l'IPL aumenta notevolmente in quanto viene favorita la conversione dell'FPE e la formazione delle angeliche. È possibile anche osservare come un aumento della concentrazione di acqua nel sistema va a sfavorire leggermente le reazioni di policondensazione che portano ad umine aumentando così il bilancio al carbonio. Un'eccessiva presenza di acqua, però, potrebbe portare alla disattivazione del catalizzatore, infatti, essa può competere con il FAL andando a ricoprire la superficie del catalizzatore bloccando parte dei siti acidi disponibili.

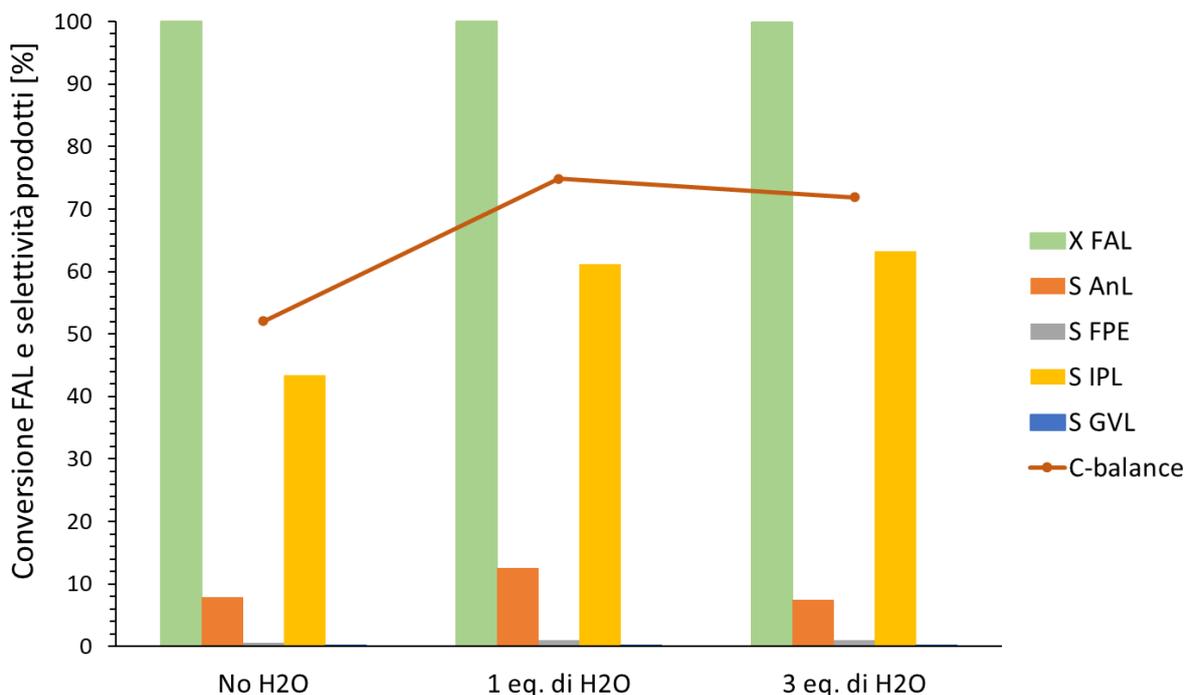


Figura 54 - Effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 \text{ M}$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione;  $T=150^\circ\text{C}$

In effetti, una concentrazione eccessiva sembra influenzare negativamente il sistema causando una leggera diminuzione del carbon balance e della selettività per le angeliche. Tali variazioni sono comunque molto limitate e si può concludere che il sistema Aquivion®/titania tollera abbastanza bene la presenza di un eccesso di acqua.

Per indagare l'effetto dell'acqua ad una temperatura inferiore si è deciso di ripetere lo studio alla temperatura di 105°C (Figura 55).

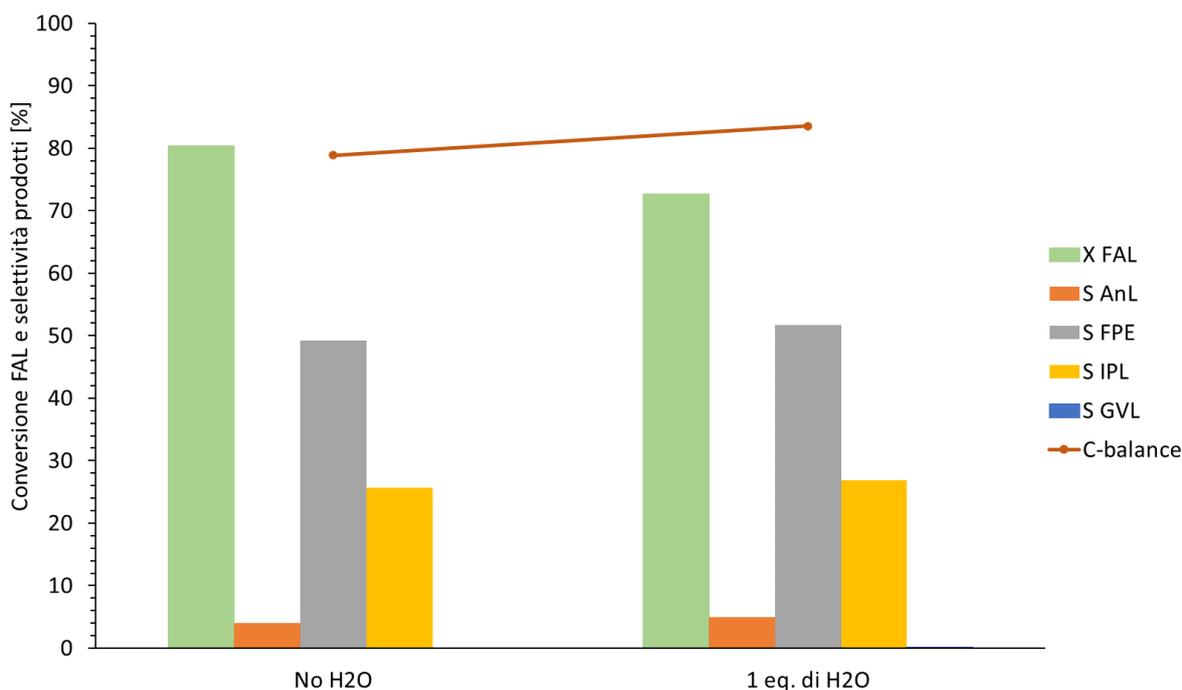


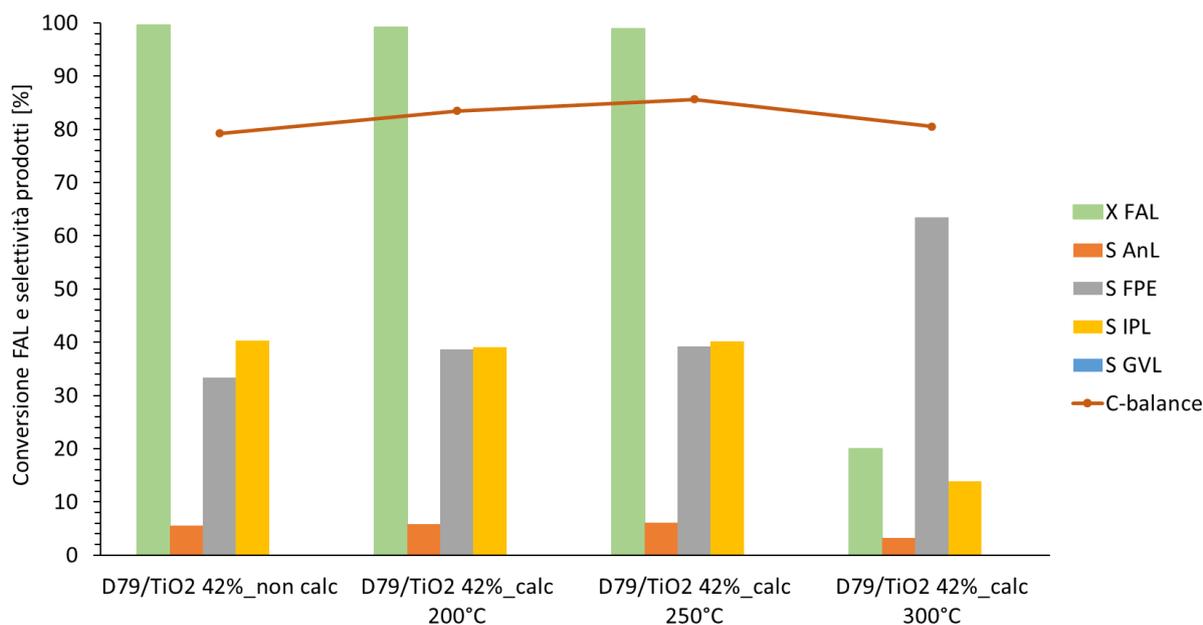
Figura 55 - Effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione;  $T=105^{\circ}C$

In questo caso è possibile osservare che le due prove effettuate senza l'aggiunta di acqua e quella con 1 equivalente di acqua sono risultate pressoché identiche. Questo comportamento può essere giustificato dal fatto che a  $105^{\circ}C$  la conversione dell'FPE risulta non attivata a causa della temperatura troppo bassa, rendendo il sistema insensibile alla quantità di acqua presente.

### Studio sull'effetto della temperatura di calcinazione

Alla luce dei risultati ottenuti dalle analisi TGA ed NMR, si è reso necessario effettuare un attento studio sulla temperatura di calcinazione andando a confrontare le prestazioni catalitiche dei vari sistemi trattati termicamente a temperature differenti.

Lo studio sulla temperatura di calcinazione è stato effettuato preparando una serie di campioni trattandoli a temperature crescenti per poi testarli nelle migliori condizioni alla luce dei risultati ottenuti nello studio sulla temperatura di reazione (riportato più avanti) e degli studi sulla presenza di acqua. Per quanto riguarda i composti D79/TiO<sub>2</sub> 42% i test sono stati eseguiti alla temperatura di  $120^{\circ}C$ , in presenza di 1 equivalente di acqua e due ore di reazione.



*Figura 56 - Effetto della temperatura di calcinazione utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 120°C; due ore di reazione.*

Analizzando la Figura 56 è possibile confermare che a seguito di una calcinazione a 300°C il sistema risulta disattivato. È possibile osservare un crollo della conversione che passa dal 100% al 20% accompagnato da una drastica diminuzione della selettività in IPL. L'accumulo di FPE indica ancora una volta l'inefficacia del sistema catalitico se trattato termicamente a 300°C.

Dal presente studio emerge anche che trattare termicamente il composito fino ad una temperatura di 250°C non comporta una significativa variazione dell'attività catalitica rispetto al campione non calcinato.

### **Studio sull'effetto della temperatura di reazione**

Come per i compositi a base di silice, è stato effettuato uno studio sulla temperatura di reazione anche su quelli contenenti titania. Lo studio è stato eseguito utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250 come catalizzatore, in presenza di 1 equivalente di acqua che è risultata la quantità ottimale per la reazione. Le condizioni di reazione sono state scelte in maniera oculata in modo tale da poter ottenere più informazioni possibili dal sistema catalitico preso in esame. I risultati dei vari test effettuati sono stati elaborati e riportati in Figura 57.

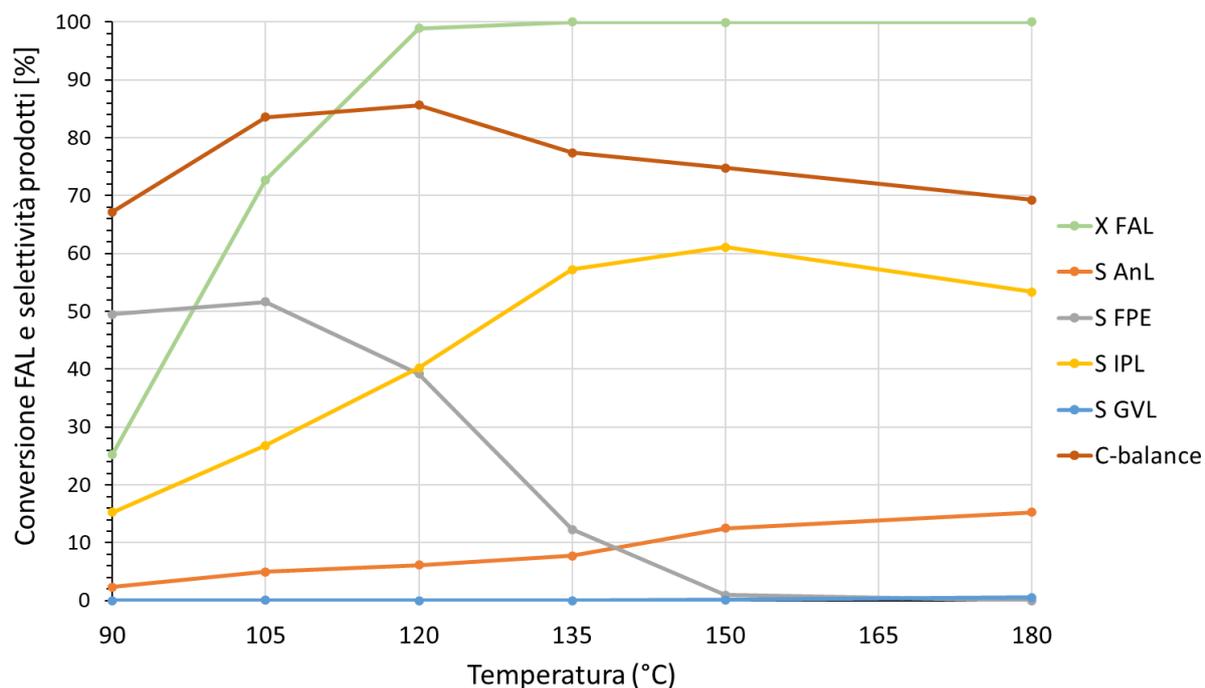


Figura 57 - Effetto della temperatura di reazione utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250 in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione

Dallo studio sulla temperatura di reazione è possibile osservare come la conversione raggiunge il 100% già ad una temperatura di 120°C, inoltre, grazie alla presenza di acqua nell'ambiente di reazione, il bilancio al carbonio si mantiene a valori molto elevati anche a temperature elevate. Anche in questo caso, seppur in maniera meno marcata, è stato osservato lo stesso andamento "a campana" del bilancio al carbonio, giustificabile con la formazione del TIPP a basse temperature e dalla formazione di umine a temperature più elevate.

La selettività in IPL cresce linearmente fino a circa 150°C dove raggiunge un 60% per poi calare leggermente a 180°C probabilmente a causa di fenomeni degradativi che portano ad altre molecole non meglio identificate o umine. Una differenza importante rispetto ai sistemi a base di silice è che l'FPE viene completamente consumato in due ore già a 150°C. Questo potrebbe essere spiegato con un effetto combinato della presenza di acqua nel sistema e della natura del supporto che potrebbe rendere il sistema a base di titania intrinsecamente più attivo di quello a base di silice. Anche in questo caso le angeliche mostrano una selettività che cresce linearmente con la temperatura (probabilmente a causa della formazione di acqua in-situ dalle reazioni di disidratazione ed eterificazione del solvente) e sembrano accumularsi nel sistema senza essere convertite neppure a 180°C. Nei test effettuati non è stata osservata alcuna produzione di GVL probabilmente a causa della mancanza di siti acidi di Lewis adatti a catalizzare la reazione di

H-transfer con meccanismo di MPV che porta da IPL a GVL. Il titanio presente nel supporto sembra non possedere un'acidità di Lewis sufficientemente forte per la reazione.

### Studio sull'effetto del tempo di reazione

Per avere informazioni sulla distribuzione dei prodotti nel corso della reazione si è deciso di proseguire il lavoro con uno studio sul tempo di reazione. Anche in questo caso sono state scelte le condizioni migliori per poter ottenere più informazioni possibili dal sistema. Lo studio è stato eseguito utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250 come catalizzatore, in presenza di 1 equivalente di acqua e la reazione è stata mantenuta a 120°C. I risultati sono stati elaborati e riportati in Figura 58.

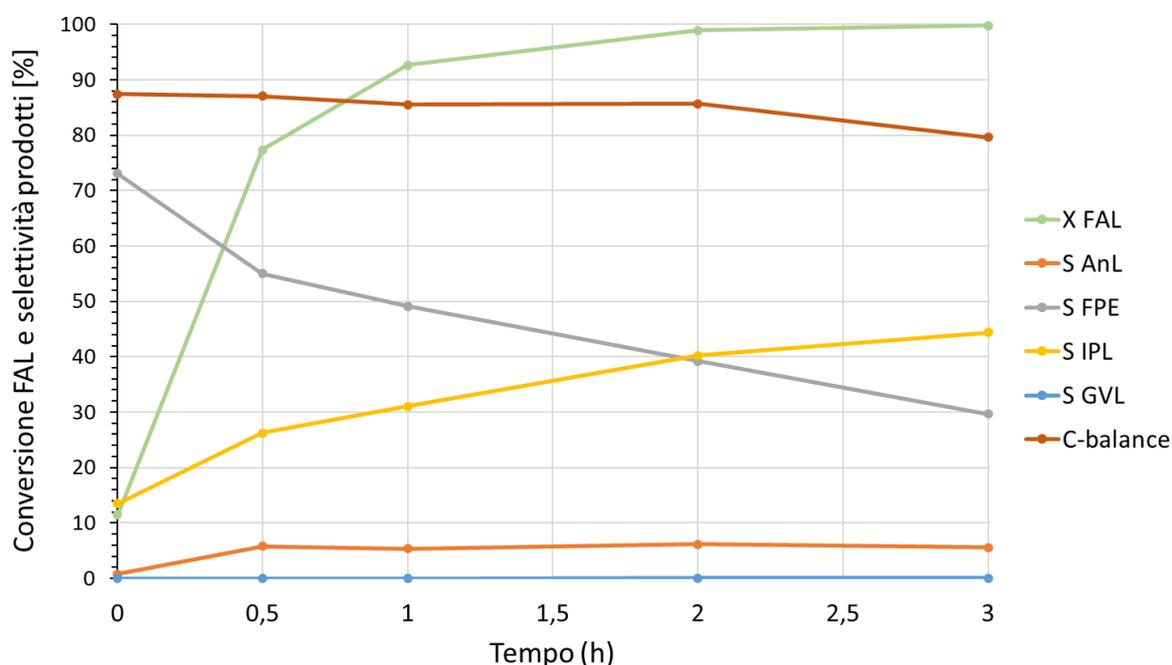


Figura 58 - Effetto del tempo di reazione utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250 in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 120°C.

Dalle evoluzioni temporali è possibile osservare come il sistema sia capace di convertire tutto il FAL dopo due ore di reazione a 120°C con un carbon balance che si mantiene a valori maggiori dell'80% per tutto l'intervallo di tempi analizzato. Osservando l'andamento delle selettività dell'FPE e dell'IPL si vede chiaramente come i due composti vengano formati in maniera consecutiva come mostrato nello schema di reazione riportato in Figura 42. La selettività per le angeliche si mantiene costante per tutto l'intervallo di tempi analizzato confermando che la loro conversione non è attiva a 120°C nonostante la presenza di acqua nell'ambiente di reazione.

## **Compositi Aquivion® su zirconia**

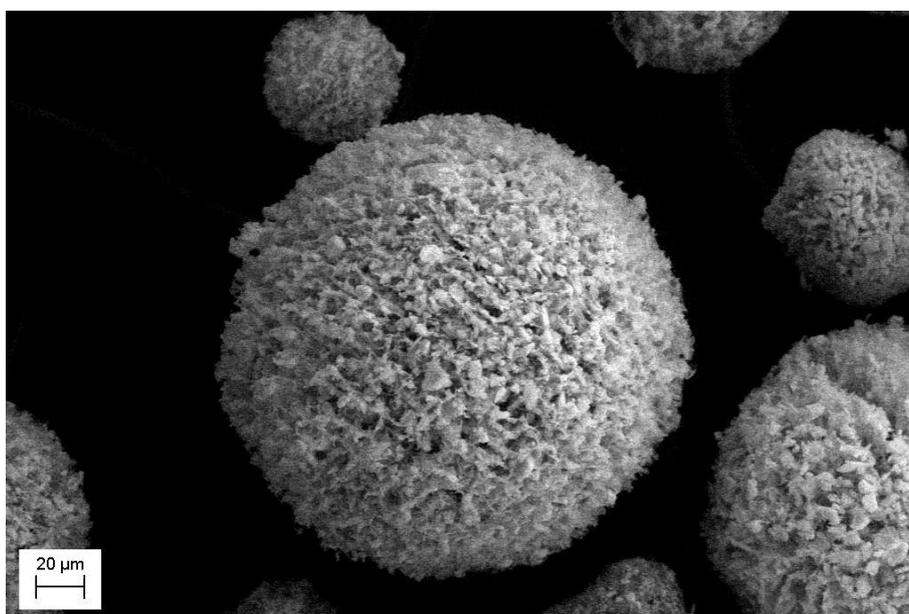
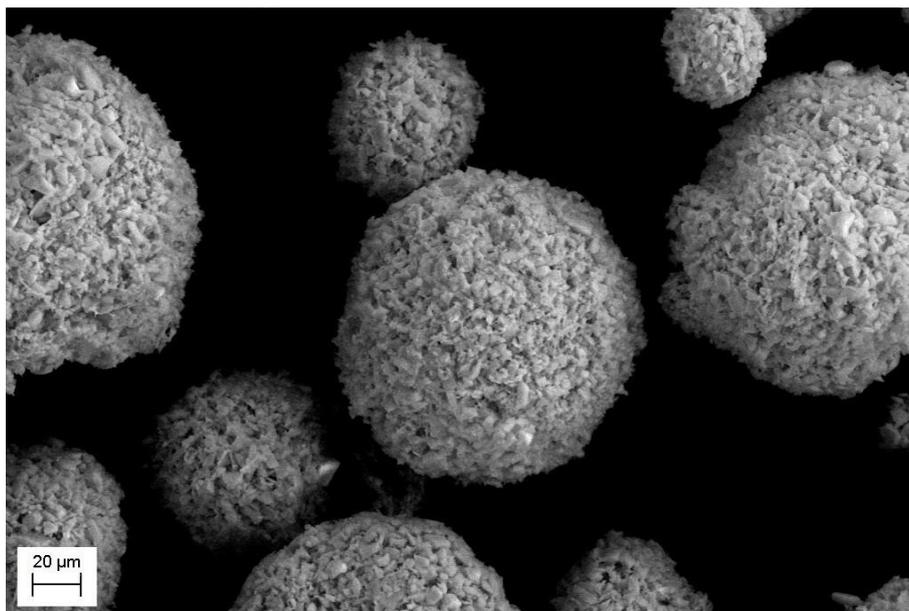
### **Preparazione dei compositi Aquivion®/zirconia**

La prima fase nella preparazione dei sistemi a base di zirconia consiste nella sintesi dell'ossido mediante precipitazione in ambiente basico. Una soluzione di un precursore del metallo viene fatta gocciolare in una soluzione contenente ammoniaca ed il solido ottenuto viene poi lasciato in digestione a 100°C per 48 ore. L'idrossido ottenuto è stato successivamente lavato con altra ammoniaca, essiccato e calcinato a 500°C. Una volta ottenuta la zirconia tetragonale essa può essere impiegata nel processo di SFD per la creazione del composito. Dopo aver creato una sospensione al 20% di zirconia in HCl 10<sup>-3</sup>M, la si aggiunge goccia a goccia ad una dispersione di Aquivion® in acqua in modo da ottenere il rapporto desiderato polimero/ossido inorganico. La miscela ottenuta è stata poi omogeneizzata mediante ball milling per 24h, dopo di che, il tutto è stato nebulizzato in azoto liquido ed il solvente è stato rimosso dal catalizzatore mediante sublimazione sottovuoto. A questo punto piccole quantità di polvere sono state sottoposte ad un trattamento termico a diverse temperature in modo da ottenere il catalizzatore finale. Una descrizione più dettagliata della procedura può essere trovata nel capitolo "Materiali e Metodi".

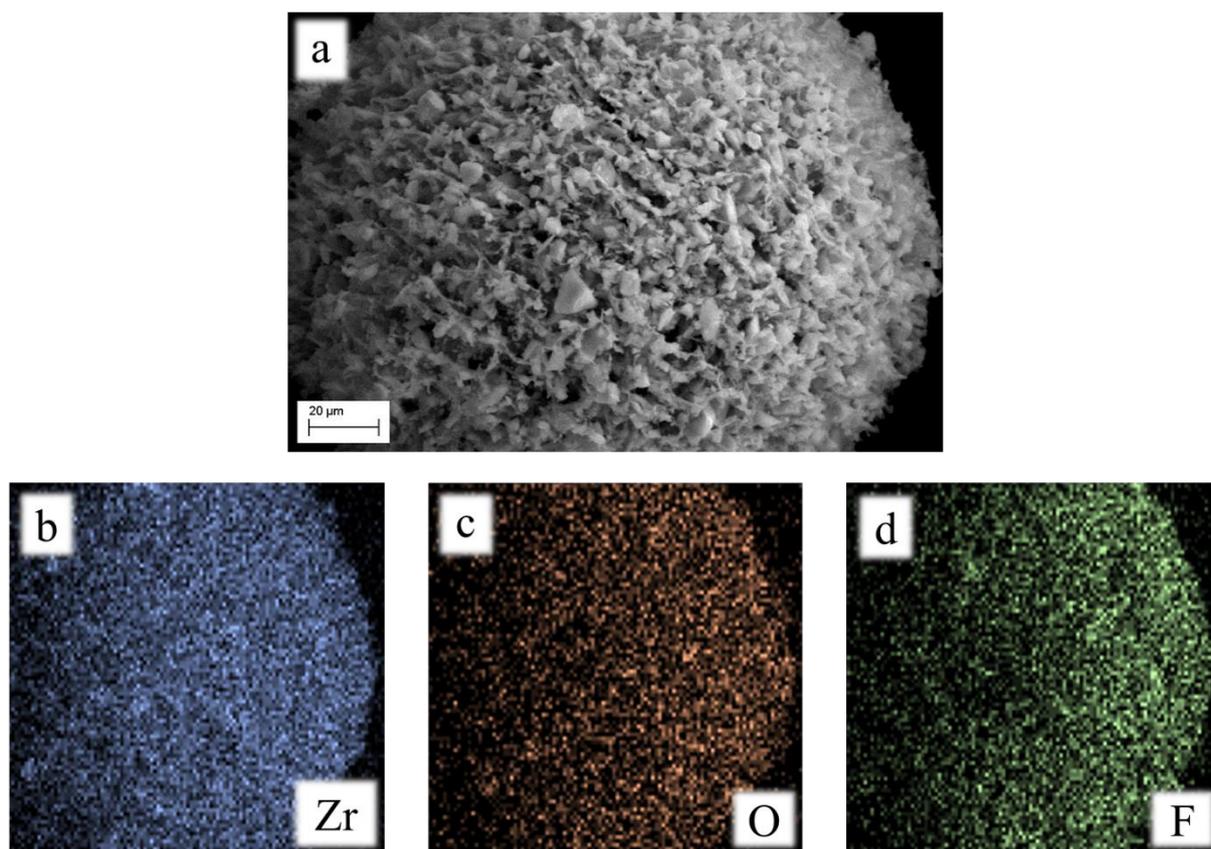
### **Caratterizzazione**

#### Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Dalle immagini ottenute tramite microscopia SEM sul composito Aquivion®/zirconia è possibile osservare la forma sferoidale delle particelle di catalizzatore ottenuta grazie al processo di spray-freeze-drying (SFD). Le particelle presentano una dimensione compresa tra i 30 e i 300µm, Figura 59.

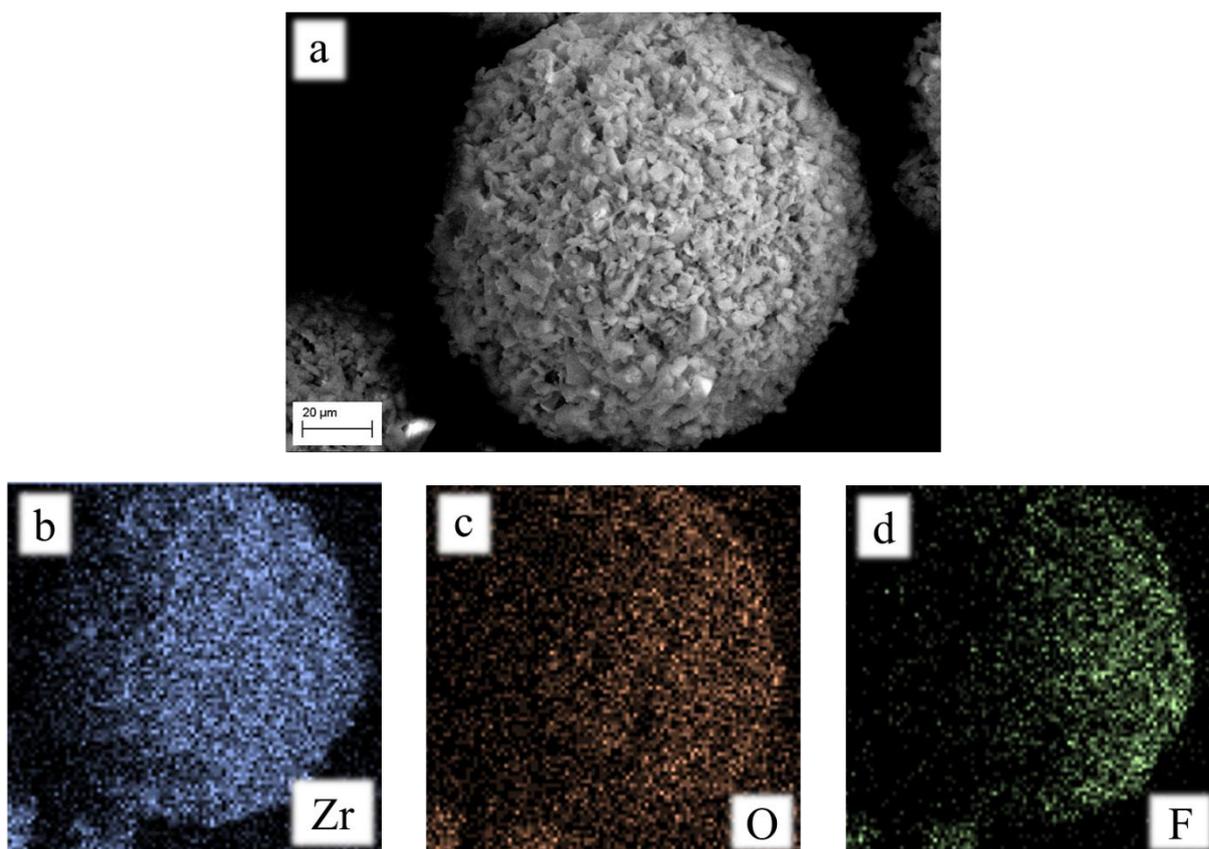


*Figura 59 - Immagini SEM del composito Aquivion®/zirconia non calcinato*



*Figura 60 - Immagine SEM (a) ed analisi EDX per la ricerca di zirconio (b), ossigeno (c) e fluoro (d) in un campione di Aquivion®/zirconia non calcinato*

L'analisi EDX mostra un'ottima dispersione dei vari elementi, in particolare, il fluoro risulta distribuito in maniera molto omogenea su tutta la superficie della particella di catalizzatore, vedi Figura 60. Questo conferma la validità della tecnica di SFD tramite la quale si possono ottenere dei sistemi ben dispersi evitando la segregazione del polimero.

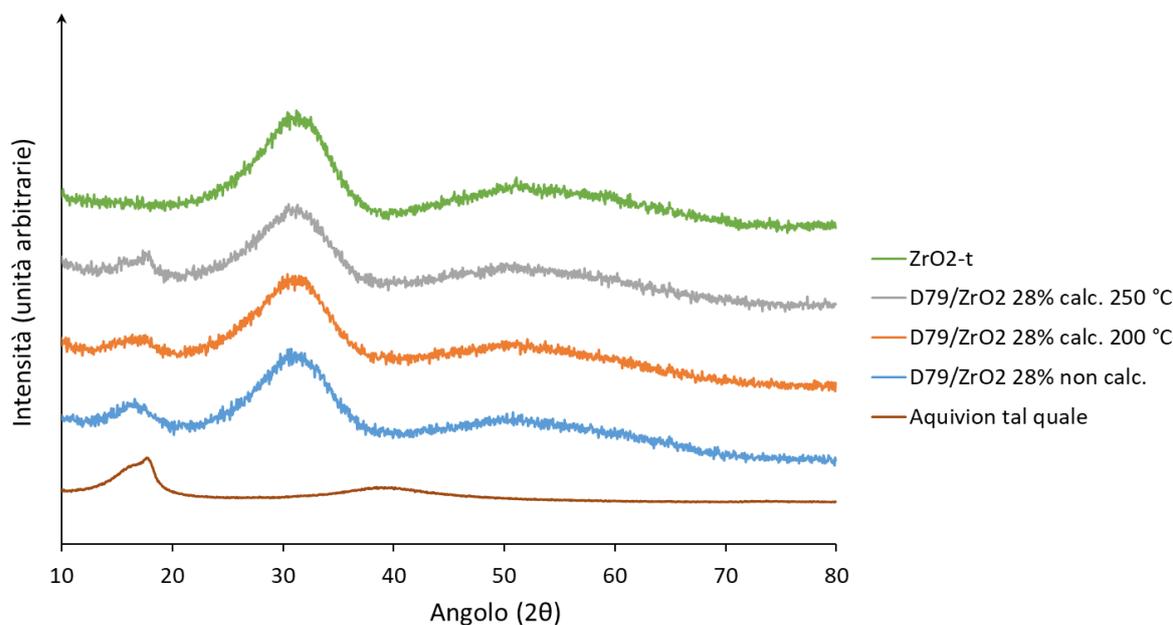


*Figura 61 - Immagine SEM (a) ed analisi EDX per la ricerca di zirconio (b), ossigeno (c) e fluoro (d) in un campione di Aquivion®/zirconia calcinato a 250°C*

Come per i sistemi a base di titania (Figura 45), le immagini SEM e EDX del composito Aquivion®/zirconia calcinato a 250°C, riportate in Figura 61, non mostrano alcuna differenza sostanziale in termini di morfologia e composizione rispetto al campione non calcinato.

#### Diffrazione a raggi X (XRD)

Per avere informazioni sulla struttura cristallina della zirconia presente nei catalizzatori sono state effettuate delle analisi XRD. Come per i compositi a base di titania, sono stati analizzati tre campioni trattati termicamente a temperature diverse: non calcinato, 200°C e 250°C. I diffrattogrammi sono stati riportati in Figura 62.



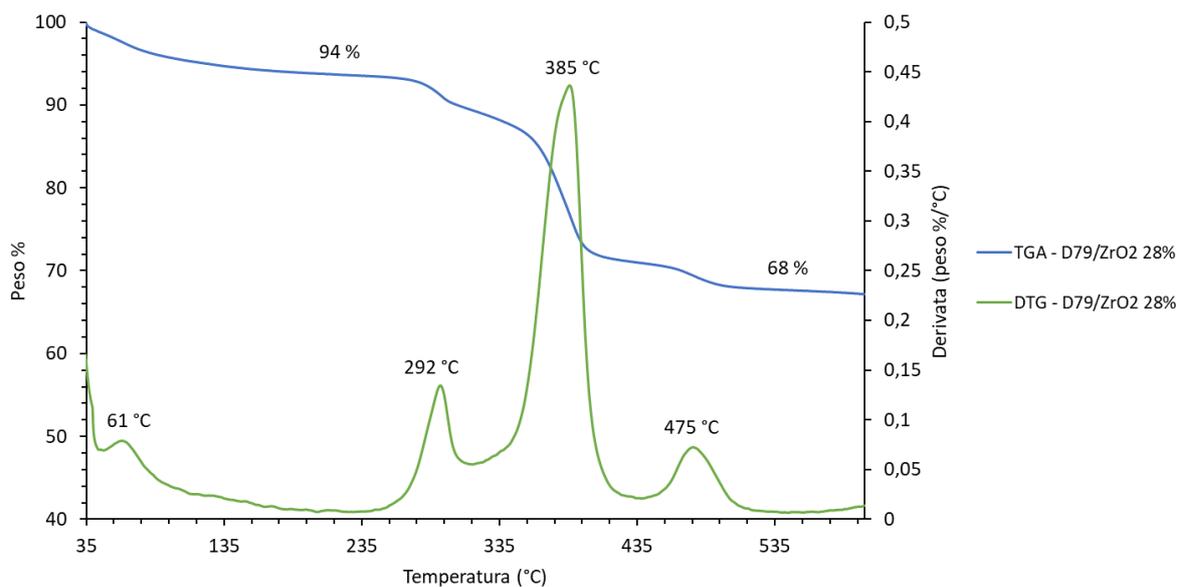
*Figura 62 - Diffratogrammi ottenuti dall'analisi XRD dei campioni di Aquivion®/zirconia calcinati a diverse temperature*

Le analisi XRD effettuate sui compositi Aquivion®/zirconia mostrano tre diffratogrammi praticamente sovrapponibili sia tra loro che con la curva della zirconia tal quale. Questo conferma che anche la zirconia risulta stabile alle temperature del trattamento termico sia dal punto di vista della fase allotropica, che delle dimensioni dei cristalliti. Anche in questo caso è possibile notare il segnale dell'Aquivion® a circa 17° 2θ. È possibile osservare come il diffratogramma del composito calcinato a 300°C presenti un segnale dell'Aquivion® leggermente più pronunciato e simile a quello del polimero tal quale. Questo può essere giustificato dal fatto che un aumento di temperatura favorisce la mobilità delle macromolecole causando un incremento della cristallinità del polimero.

### Analisi termogravimetriche (TGA)

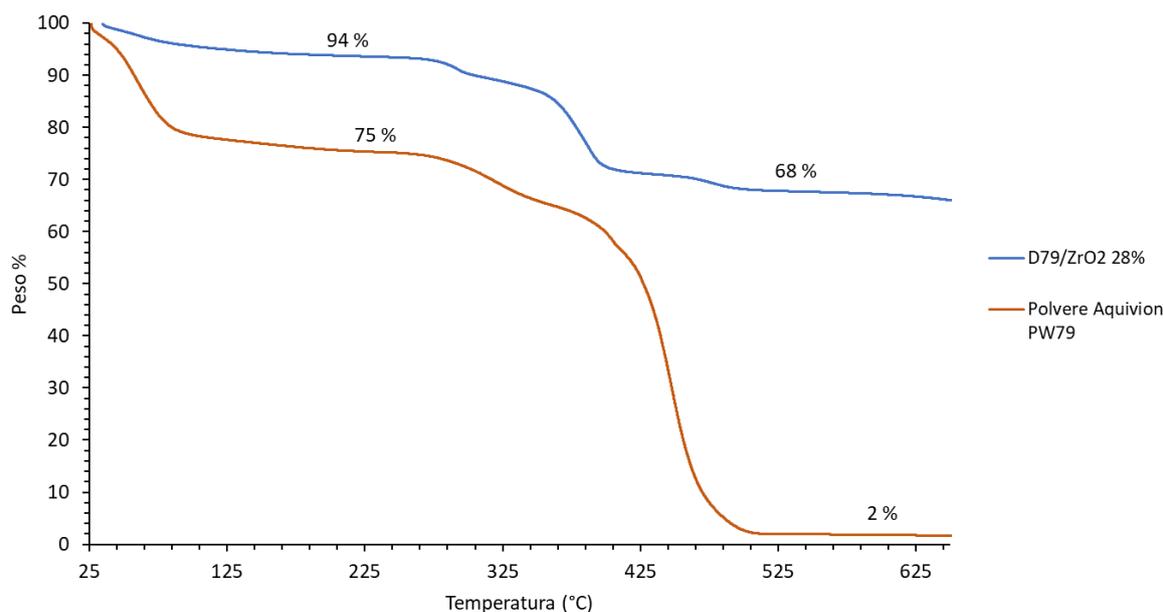
In linea con le analisi effettuate sui sistemi catalitici precedentemente illustrati, anche il composito a base di Aquivion®/zirconia non calcinato è stato caratterizzato tramite un'analisi TGA per poter ricavare informazioni inerenti alla sua stabilità termica.

Il metodo utilizzato nell'analisi è stato lo stesso utilizzato per i catalizzatori precedentemente descritti e può essere consultato nel capitolo "materiali e metodi". Brevemente, la polvere è stata sottoposta ad un riscaldamento fino alla temperatura di 700°C con una rampa di 10°C/min in flusso di aria. Il termogramma ottenuto è stato riportato nella Figura 63 ed è stato confrontato con la curva ottenuta dall'analisi di un campione di Aquivion® tal quale (Figura 33).



*Figura 63 - Termogrammi ottenuti dall'analisi TGA di D79/ZrO<sub>2</sub> 28% non calcinato*

Come per i compositi contenenti silice e titania, anche nel composito a base di zirconia è stata osservata una prima perdita di peso ad una temperatura inferiore ai 100°C, imputabile alla rimozione dell'acqua presente nel campione. Confrontando i termogrammi in Figura 64 si può notare come il polimero tal quale (PW79\_S) presenti un contenuto di acqua molto maggiore rispetto ai compositi (25% rispetto al circa 6% degli altri). Come spiegato in precedenza, questo può essere giustificato con l'igroscopicità dell'Aquivion<sup>®</sup> il quale tende ad adsorbire molta acqua sulla sua superficie.



*Figura 64 – Effetto del supporto  $ZrO_2$  sulla degradazione termica dell'Aquivion®. Termogrammi derivanti dalle analisi TGA*

Per il composito Aquivion®/zirconia è stata osservata la degradazione del polimero in un intervallo di temperature compreso tra i 250°C e i 420°C. La presenza dell'ossido ha provocato un marcato shift della desolfurazione verso temperature minori e la perdita è avvenuta in un intervallo di temperature molto più stretto rispetto al polimero tal quale, ma più ampio rispetto ai compositi a base di titania. Questo risultato dimostra come anche la zirconia sia capace di catalizzare il processo di desolfurazione grazie alla sua acidità. Inoltre, confrontando i vari supporti è possibile notare come la  $ZrO_2$  sembri catalizzare più efficacemente la desolfurazione rispetto alla  $TiO_2$ , infatti, l'analisi mostra un massimo nel termogramma DTG a temperatura minore. Questo potrebbe essere giustificato dal fatto che la  $ZrO_2$  possiede un'acidità di Lewis più alta degli altri ossidi e quindi potrebbe instaurare un'interazione più forte con i gruppi solfonici. Un altro aspetto da notare è che il picco relativo alla desolfurazione nel catalizzatore contenente  $ZrO_2$  è più allargato rispetto a quello della polvere contenente  $TiO_2$ . Tale comportamento potrebbe essere generato da due differenti contributi. Per prima cosa la  $ZrO_2$  è un materiale molto meno cristallino della  $TiO_2$ , quindi, potrebbero esserci siti di natura diversa che catalizzerebbero la desolfurazione a temperatura diversa. Inoltre, la  $ZrO_2$  è un ossido anfotero, perciò l'Aquivion® potrebbe interagire con la superficie mediante siti acidi o basici, come illustrato in Figura 65, i quali potrebbero catalizzare in maniera differente la degradazione del polimero.

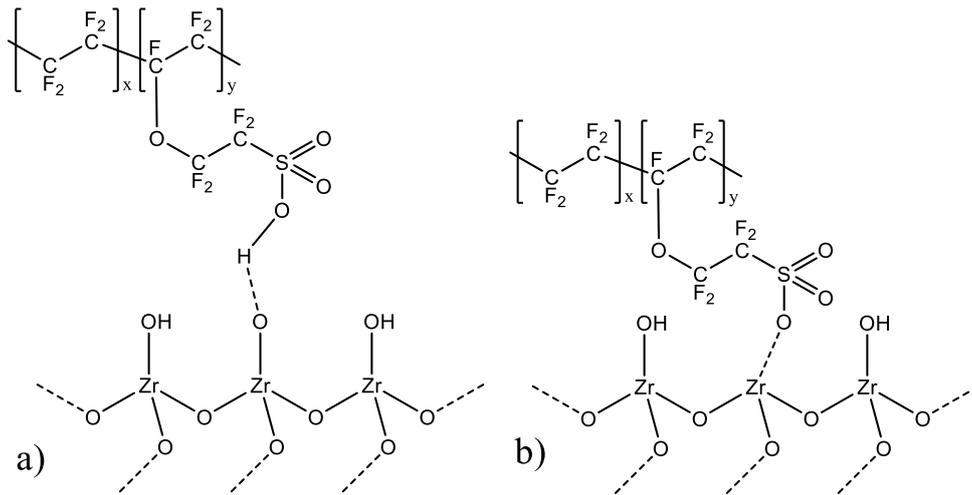


Figura 65 - Possibili interazioni tra Aquivion® e ZrO<sub>2</sub>: a) interazione su un sito basico, b) interazione su un sito acido (adattato da Wenhao Fang e colleghi [1])

Il picco a 476°C nel termogramma del campione contenente zirconia, Figura 66, presenta un'area troppo piccola per essere attribuito alla degradazione della catena principale dell'Aquivion® e potrebbe essere attribuito a dei residui rimasti dalla sintesi della zirconia che non sono stati rimossi a seguito del trattamento termico. Sempre nello stesso termogramma, le due perdite dovute alla degradazione delle catene laterali e della catena principale cadono probabilmente a temperature molto simili e i due picchi risultano sovrapposti intorno ai 380°C.

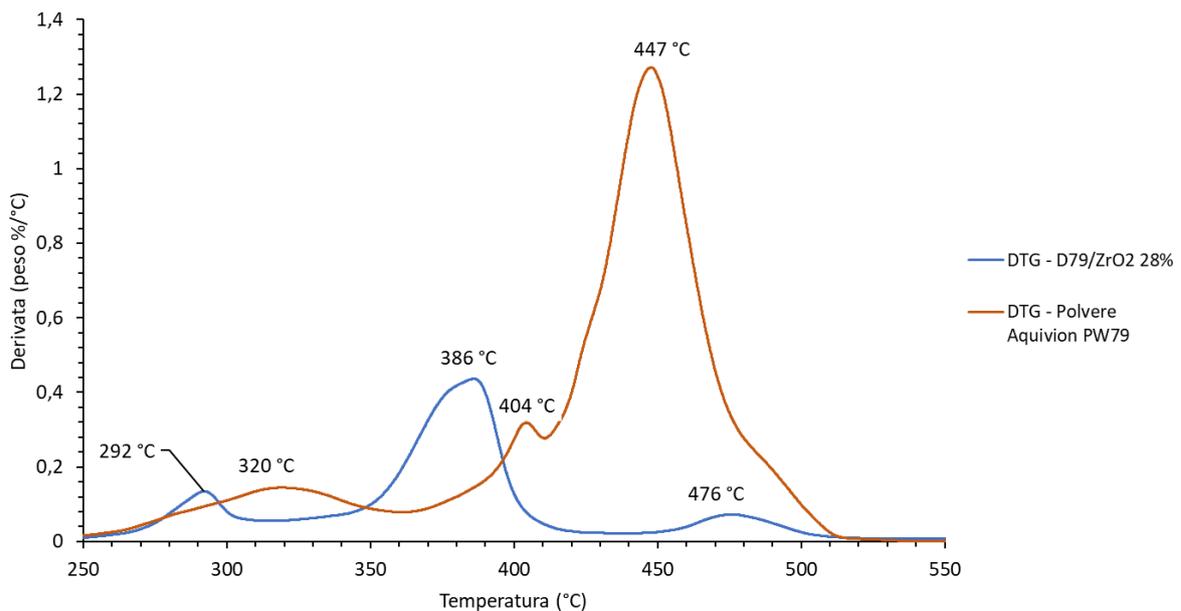


Figura 66 - Effetto del supporto ZrO<sub>2</sub> sulla degradazione termica dell'Aquivion®. Termogrammi DTG

Il calcolo della quantità effettiva di polimero presente nel composito a base di zirconia è stato eseguito valutando la perdita di peso tra i 250°C e i 420°C. Il risultato di tale valutazione è stato riportato in Tabella 12.

<i>Composito</i>	<i>Contenuto teorico di Aquivion® (%)</i>	<i>Contenuto calcolato di Aquivion® (%)</i>
D79/ZrO <sub>2</sub>	30	28

Tabella 12 – Percentuale di polimero teorica e calcolata nel composito Aquivion®/zirconia

### Analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub>

Per verificare se il trattamento termico a diverse temperature abbia provocato o meno delle variazioni in termini di area superficiale e volume dei pori nei compositi a base di zirconia, si è deciso di sottoporli ad un'analisi porosimetrica. Sono stati preparati e testati due campioni di catalizzatore calcinati rispettivamente a 200°C e 250°C confrontandoli in seguito con un campione di ZrO<sub>2</sub> tal quale. Le analisi hanno fornito le curve di adsorbimento/desorbimento riportate in Figura 67.

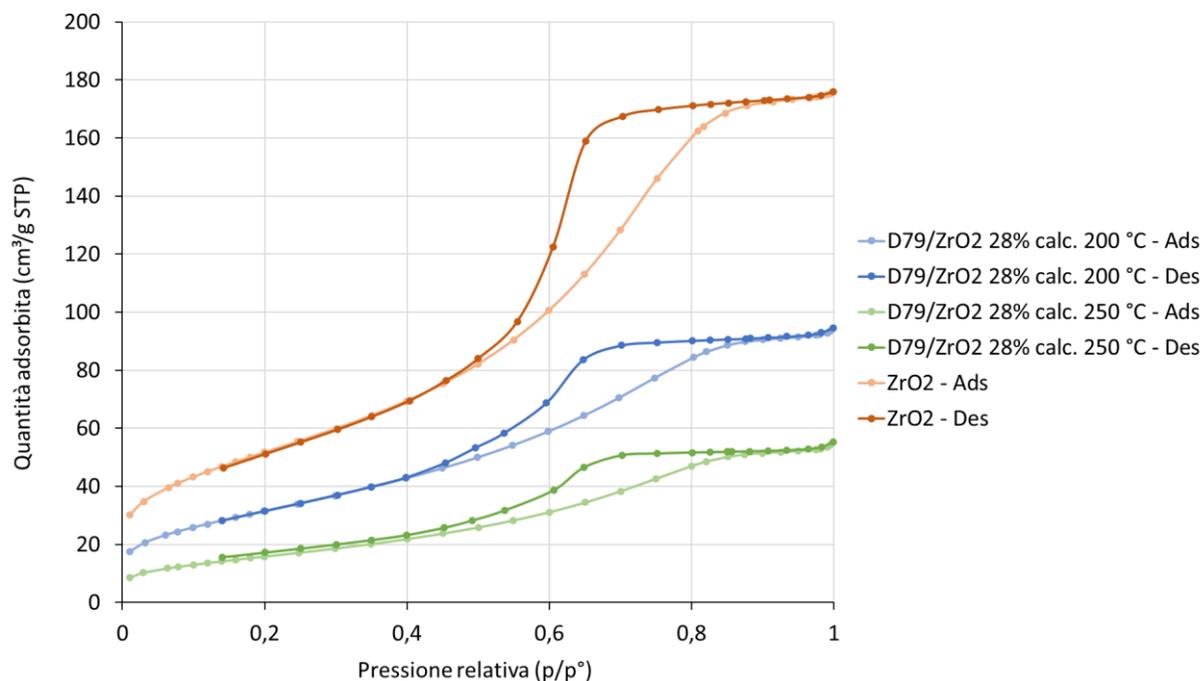


Figura 67 - Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> dei compositi Aquivion®/zirconia calcinati a diverse temperature e di un campione di zirconia tal quale

La caratteristica forma delle precedenti curve le classifica come isoterme di IV tipo secondo la nomenclatura IUPAC, tipiche dei materiali mesoporosi. A differenza dei sistemi a base di titania, le due curve del campione trattato a 200°C e a 250°C non sono sovrapponibili. Questo risultato è in linea con quanto osservato dalle analisi TGA, cioè, che i compositi Aquivion®/zirconia iniziano a degradarsi già a 250°C. Confrontando le curve dei due compositi con quella della zirconia è possibile notare come quest'ultima presenti un'area superficiale e un volume della porosità maggiori (Tabella 13). Anche in questo caso l'ossido mostra una distribuzione bimodale con una componente intorno ai 3,5nm ed una intorno ai 5nm (Figura 68). La formazione del composito provoca una netta diminuzione del volume dei pori (soprattutto per quanto riguarda la componente a 5nm), probabilmente a seguito dell'occlusione di questi ultimi da parte del polimero. Riscaldando il sistema a 250°C si osserva un netto calo sia del volume della porosità che dell'area superficiale BET. Il sistema segue quindi il classico andamento che si osserva per molti sistemi catalitici, cioè, un trattamento a temperature elevate porta alla diminuzione dell'area superficiale. Questa trasformazione può avvenire a volume dei pori costante (aumento del diametro medio) o a diametro dei pori costante (diminuzione del numero di pori o della loro lunghezza). Ovviamente sono possibili anche tutte le situazioni intermedie e le due trasformazioni descritte sono da considerarsi casi limite. Nello specifico, il riscaldamento dei compositi Aquivion®/zirconia comporta una trasformazione molto vicina al caso del diametro dei pori costante (Tabella 13). Una caratteristica importante dei compositi Aquivion®/zirconia è il diametro medio dei pori che risulta molto minore sia dei sistemi a base di silice che di quelli a base di titania, come è riportato in Figura 68 e Tabella 13, cosicché l'area superficiale specifica è di gran lunga più elevata degli altri catalizzatori. Come tutti i sistemi catalitici analizzati, il composito Aquivion®/zirconia manca di microporosità e può essere classificato come un materiale meso e macro-poroso. Inoltre, è possibile notare dalla Figura 67 che, come nei sistemi a base di titania, le isoterme si sovrappongono perfettamente a pressioni basse. Quindi l'intimo contatto tra l'Aquivion® e la zirconia permette di inibire il rigonfiamento del polimero.

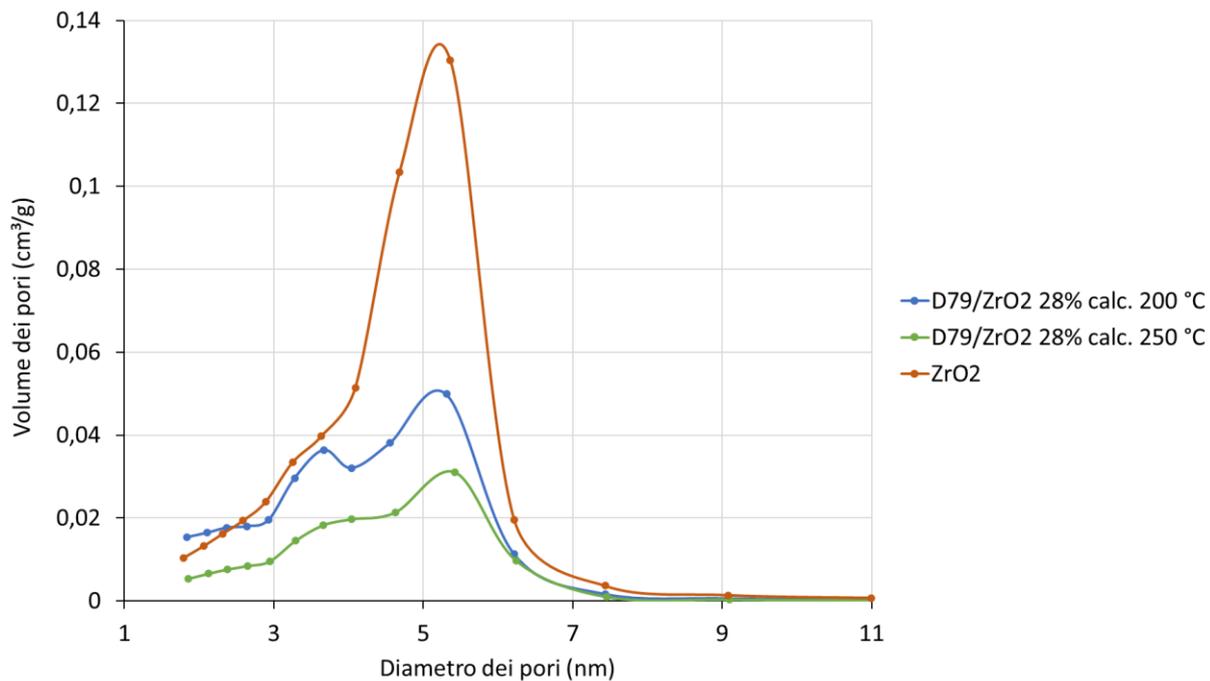


Figura 68 - Distribuzione volumetrica della porosità nei composti Aquivion®/zirconia calcinati a diverse temperature e in un campione di zirconia tal quale

	<i>Area superficiale BET [m<sup>2</sup>/g]</i>	<i>V totale [cm<sup>3</sup>/g]</i>	<i>D medio [nm]</i>	<i>V micro [%]</i>
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	<i>189</i>	<i>0,27</i>	<i>5,7</i>	<i>0</i>
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200</i>	<i>116</i>	<i>0,14</i>	<i>5,0</i>	<i>0</i>
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS250</i>	<i>59</i>	<i>0,08</i>	<i>5,6</i>	<i>0</i>

Tabella 13 - Effetto della calcinazione sulle proprietà porosimetriche dei composti Aquivion®/zirconia

### Titolazione dei siti acidi

Come per i catalizzatori a base di titania, anche i sistemi Aquivion<sup>®</sup>/zirconia sono stati sottoposti a titolazione acido-base per determinare il carico acido effettivamente disponibile. I risultati sono stati riassunti nella Tabella 14.

<i>Campione</i>	<i>% p/p Aquivion</i>	<i>Carico acido teorico (meq. H<sup>+</sup>/ g<sub>Aquivion</sub>)</i>	<i>Carico acido misurato (meq. H<sup>+</sup>/ g<sub>Aquivion</sub>)</i>	<i>Carico acido teorico (meq. H<sup>+</sup>/g<sub>cat</sub>)</i>	<i>Carico acido misurato (meq. H<sup>+</sup>/g<sub>cat</sub>)</i>
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% non calc.</i>	28	1,27	2,08	0,35	0,58
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200</i>	28	1,27	1,98	0,35	0,56
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS250</i>	28	1,27	0,84	0,35	0,24

*Tabella 14 - Risultati delle titolazioni dei siti acidi effettuate sui composti Aquivion<sup>®</sup>/zirconia calcinati alle diverse temperature*

Le titolazioni acido-base effettuate sui sistemi Aquivion<sup>®</sup>/zirconia hanno fornito dei carichi acidi nettamente superiori a quelli teorici tranne per il campione calcinato a 250°C. Tale comportamento potrebbe essere giustificato dalla presenza della zirconia che, essendo un ossido anfotero, potrebbe apportare acidità al sistema ed essere titolata durante l'analisi. L'andamento dei vari risultati conferma perfettamente le ipotesi effettuate in precedenza, infatti, il campione tal quale e quello calcinato a 200°C mostrano un carico acido praticamente identico, mentre quello trattato a 250°C presenta un carico acido nettamente inferiore.

Nella Figura 69 sono stati riportati tutti i valori ottenuti dalle titolazioni acido-base dei vari sistemi catalitici in modo da avere un quadro complessivo della situazione.

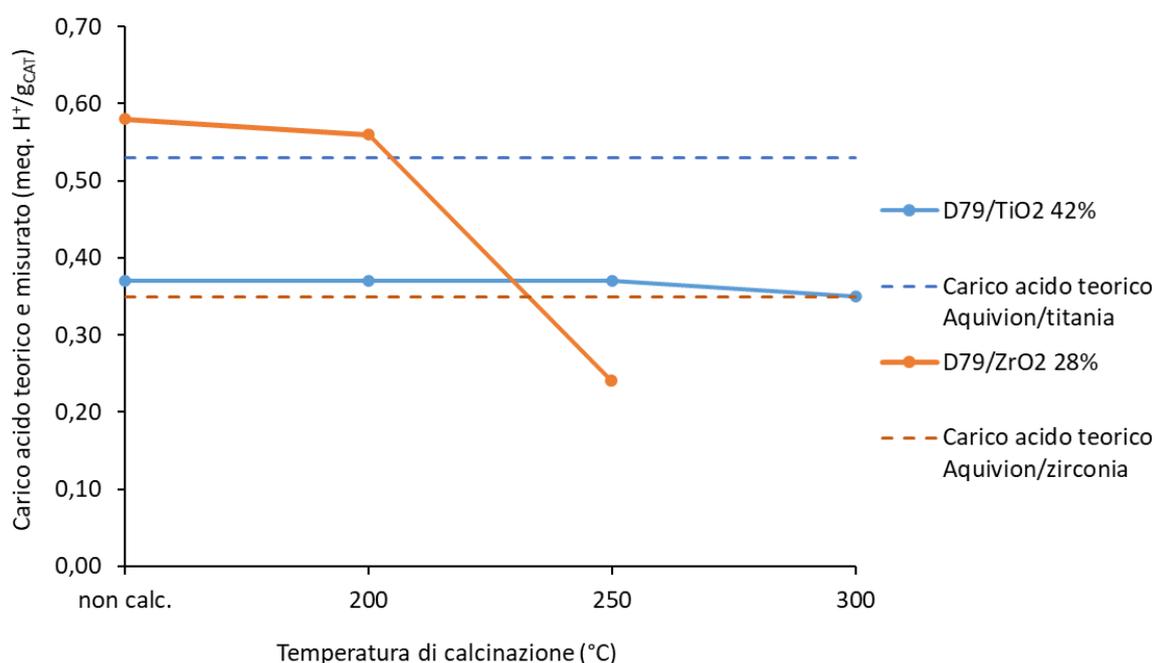


Figura 69 – Confronto del carico acido ottenuto dall’analisi dei compositi a base di titania e zirconia con il carico acido teorico

### Analisi NMR allo stato solido

Come per i sistemi catalitici precedentemente studiati, anche il composito Aquivion<sup>®</sup>/zirconia è stato analizzato mediante NMR allo stato solido per quantificare il carico acido del polimero dopo la fase di preparazione del catalizzatore. I risultati sono stati riportati in Tabella 15 insieme a quelli ottenuti dall’analisi di un campione di Aquivion<sup>®</sup> tal quale come riferimento.

<i>Campione</i>	<i>Peso equivalente</i> <i>[g<sub>polimero</sub>/mol<sub>H+</sub>]</i>	<i>Carico acido</i> <i>[mmol<sub>H+</sub>/g<sub>polimero</sub>]</i>
<i>D79</i>	<i>790</i>	<i>1,27</i>
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS300</i>	<i>3000</i>	<i>0,33</i>

Tabella 15 - Risultati delle analisi NMR allo stato solido eseguite sui compositi a base di zirconia e sul campione di polimero tal quale come riferimento

Anche in questo caso è possibile osservare chiaramente che il campione viene completamente degradato se trattato ad una temperatura di 300°C. Il carico acido, infatti, risulta essere solamente il 26% di quello iniziale e la perdita del 74% dei siti acidi è stata causata molto

probabilmente dal processo di calcinazione. Questi dati sono in pieno accordo con i risultati delle analisi TGA (Figura 66) e con lo studio sull'effetto della temperatura di calcinazione riportato più avanti (Figura 72).

### **Prove Catalitiche**

Come per i compositi precedentemente studiati, anche i compositi a base di zirconia sono stati utilizzati in test catalitici. Tutte le reazioni sono state eseguite in autoclave caricando una soluzione contenente 1mmol (0,096g) di FAL in 15ml (11.79g) di isopropanolo assieme ad una quantità di catalizzatore sufficiente ad avere un rapporto  $H^+/FAL = 0,01$ . Lo spazio di testa dell'autoclave è stato flussato con azoto per rimuovere l'aria ed il sistema è stato pressurizzato a 10bar. La miscela di reazione è stata quindi riscaldata fino alla temperatura prescelta ed una volta raggiunta è stato preso il tempo di inizio reazione. Al termine del processo il post-reazione è stato analizzato al GC-FID per quantificare i vari prodotti.

### **Effetto della natura dell'ossido**

Lo studio sull'effetto della natura dell'ossido è stato completato anche con il catalizzatore contenente zirconia. Come per il composito a base di titania anche questa volta è stato necessario calcinare il composito a base di zirconia ad una temperatura inferiore per evitare la disattivazione. I test catalitici sul trattamento termico riportati più avanti uniti ai risultati delle analisi TGA mostrano chiaramente che la desolforazione dell'Aquivion® diluito con zirconia è attiva già a 250°C, quindi è stato necessario calcinare il sistema a 200°C. È possibile osservare l'effetto della natura dell'ossido sulla conversione del FAL nei risultati dei test catalitici riportati in Figura 70.

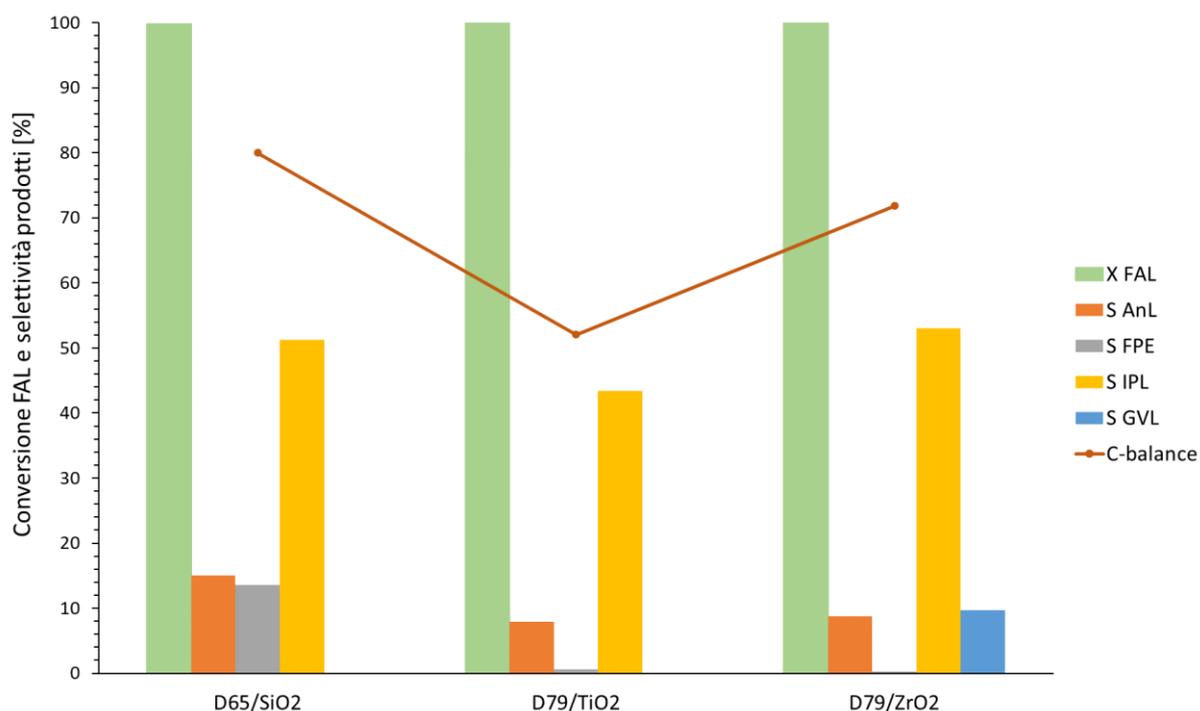


Figura 70 - Effetto della natura dell'ossido nella reazione di valorizzazione del furfuril alcol. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a  $150^\circ C$ .

Variando l'ossido presente nel sistema è possibile modulare l'acidità di Lewis, infatti, il silicio è un metalloide con un'acidità di Lewis trascurabile e quello che si osserva è solamente l'effetto di un aumento dell'area superficiale attiva del polimero grazie alla diluizione nel materiale composito. Il titanio, viceversa, possiede una certa acidità e in questi sistemi l'effetto della diluizione si va a sommare a quello dell'acidità di Lewis presente. Nei compositi a base di zirconia il contributo dell'acidità di Lewis viene ulteriormente accentuato. I test catalitici effettuati mostrano chiaramente che i compositi contenenti zirconia possiedono un'acidità di Lewis sufficientemente elevata da promuovere la reazione di H-transfer per la produzione di GVL. Questo composito risulta essere il sistema catalitico più promettente, infatti, oltre alla produzione del GVL, esso è stato in grado di convertire tutto l'FPE con un'elevata selettività per l'IPL e mantenere contemporaneamente il bilancio al carbonio ad un valore abbastanza elevato.

### Studio sull'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione

Per verificare quale fosse l'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione, si è deciso di eseguire uno studio utilizzando il catalizzatore D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 aggiungendo all'inizio della reazione quantità variabili di acqua (senza acqua, con 1 equivalente e con 3 equivalenti). I risultati delle tre prove sono stati elaborati e riportati in Figura 71.

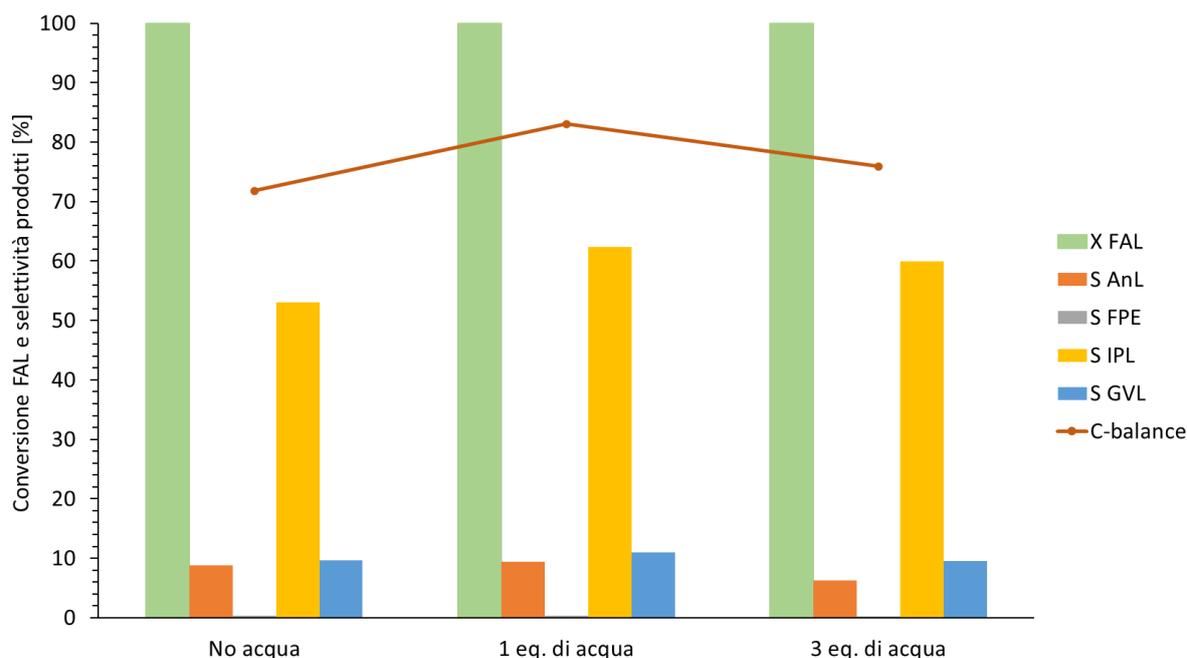


Figura 71 - Effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione;  $T=150^\circ C$

È possibile osservare dal precedente grafico che anche i composti contenenti zirconia mostrano un comportamento analogo a quello osservato nei catalizzatori contenenti titania. La presenza di 1 equivalente di acqua migliora la selettività in IPL perché vengono favoriti i due percorsi che vedono le angeliche e l'FPE come intermedi (Figura 42). Anche il bilancio al carbonio viene migliorato di circa il 10% in quanto la presenza di acqua riesce ad inibire la formazione di umine sfavorendo le reazioni di policondensazione. Come per i sistemi a base di titania è stata osservata un leggero peggioramento delle prestazioni sia in termini di selettività in IPL che di bilancio al carbonio a seguito dell'aggiunta di 3 equivalenti di acqua. Tale comportamento è dovuto probabilmente dal fatto che l'acqua può interagire fortemente con i siti acidi di Brønsted andando a competere con il furfural alcol e con gli intermedi della reazione. Sorprendentemente, in questo caso, è stata osservata la produzione di una discreta quantità di GVL indice che lo zirconio possiede un'acidità di Lewis sufficientemente elevata da catalizzare le reazioni di H-transfer (con meccanismo MPV). Inoltre, la temperatura di calcinazione è risultata sufficientemente bassa da evitare la desolforazione del polimero come mostrato negli studi sulla calcinazione presentati nelle pagine seguenti.

## Studio sull'effetto della temperatura di calcinazione

Con lo scopo di verificare l'effetto provocato dal trattamento termico sui sistemi Aquivion®/zirconia si è deciso di effettuare uno studio sulla temperatura di calcinazione.

Sono stati preparati tre campioni di D79/ZrO<sub>2</sub> 28% calcinandoli a diverse temperature e sono stati poi testati alla temperatura di 150°C aggiungendo 1 equivalente di acqua per ottimizzare le condizioni di reazione (come mostrato nel capitolo relativo all'effetto della presenza di acqua nell'ambiente di reazione). I risultati dei test catalitici sono stati riassunti in Figura 72.

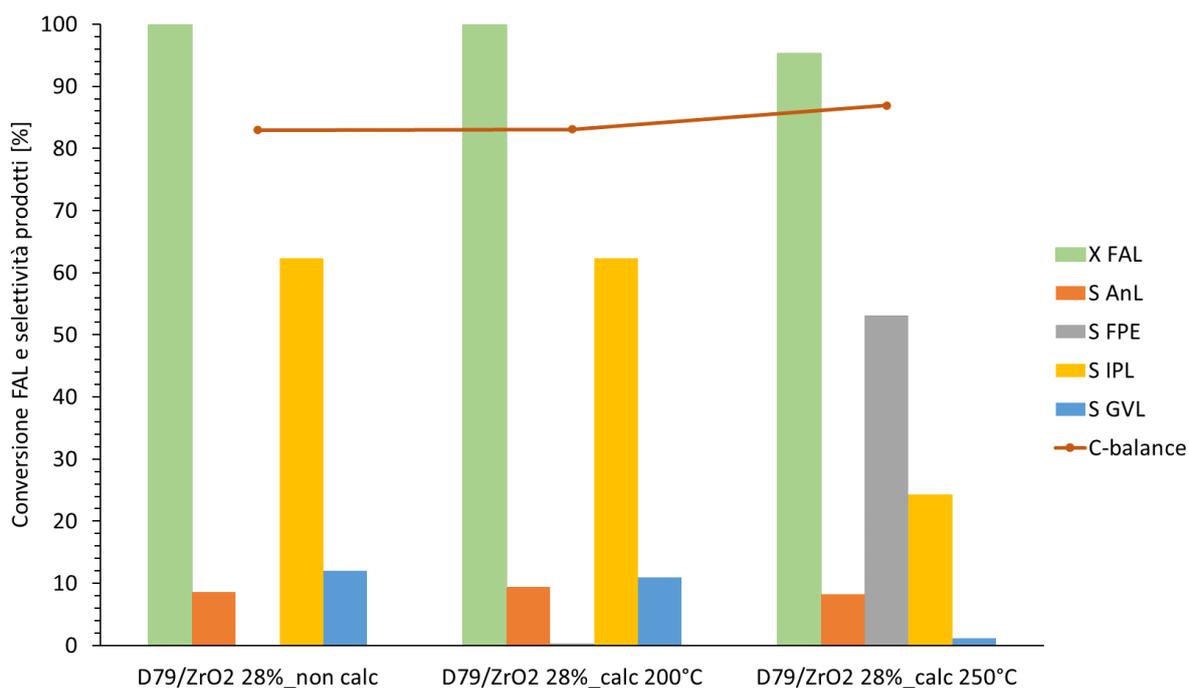


Figura 72 - Effetto della temperatura di calcinazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 150°C; due ore di reazione.

Un'analisi dei risultati ottenuti mostra che un trattamento ad una temperatura troppo elevata causa una degradazione del materiale portando all'accumulo di FPE e alla diminuzione della selettività in IPL. È interessante notare che i composti a base di zirconia vengono desolforati già a 250°C, mentre quelli a base di titania si degradano solamente se trattati a 300°C. Questo comportamento può essere attribuito alla maggiore acidità di Lewis posseduta dalla zirconia che potrebbe catalizzare in maniera più efficace e a temperature più basse la desolfurazione dell'Aquivion® come spiegato dettagliatamente nel capitolo relativo alle analisi TGA.

Il comportamento osservato è in pieno accordo con le analisi TGA effettuate sul composito le quali mostrano che la degradazione dei gruppi solfonici del polimero diluito in zirconia inizia a circa 250°C.

## Studio sull'effetto della temperatura di reazione

Lo studio sulla temperatura di reazione per questa classe di compositi è stato effettuato utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 come catalizzatore aggiungendo anche in questo caso 1 equivalente di acqua all'inizio di ogni test catalitico per ottimizzare le prestazioni del sistema.

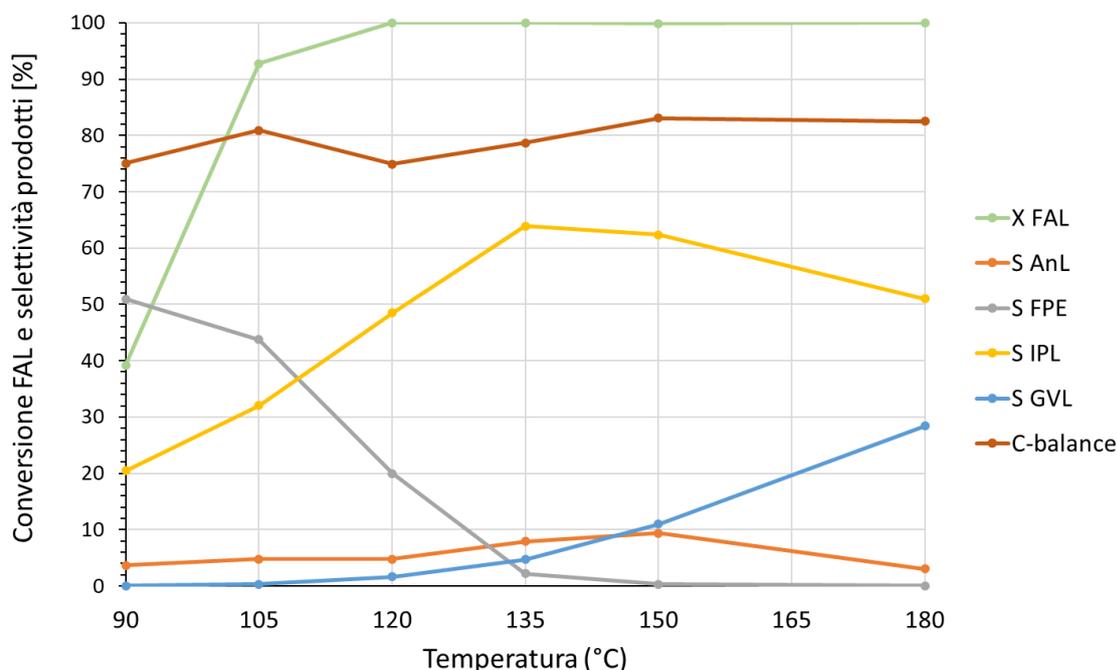


Figura 73 - Effetto della temperatura di reazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione

I risultati riportati in Figura 73 sui sistemi D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 rappresentano un netto miglioramento rispetto alle altre classi di compositi testati e sono i risultati più promettenti ottenuti finora. Il sistema riesce a convertire quasi tutto il reagente di partenza già ad una temperatura di 105°C ed è possibile notare come il bilancio al carbonio si mantenga a valori abbastanza alti (intorno all'80%) per tutto l'intervallo di temperature indagato. La curva relativa alla selettività per l'FPE risulta spostata a temperature più basse rispetto agli altri sistemi catalitici e già a 135°C viene convertito quasi del tutto a IPL. Anche in questo caso la selettività per l'IPL supera il 60% a 150°C per poi diminuire a temperature superiori perché viene convertito a GVL. La produzione di GVL inizia già a 120°C per raggiungere una rimarchevole selettività del 30% a 180°C. Osservando la curva delle angeliche è possibile notare, a differenza di tutti i sistemi fino a ora studiati, una diminuzione della loro selettività dopo i 150°C. Questo dimostra senza dubbio che i sistemi a base di zirconia sono in grado di attivare la conversione delle AnL a temperature elevate.

## Studio sull'effetto del tempo di reazione

Col fine di indagare ancora una volta il meccanismo di reazione si è deciso di proseguire il lavoro con uno studio sul tempo di reazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 come catalizzatore, aggiungendo 1 equivalente di acqua all'inizio delle varie reazioni. Dopo aver analizzato lo studio sulla temperatura si è deciso di eseguire quello sul tempo a 150°C in modo tale da avere le selettività dei vari prodotti a valori non nulli e poter esaminare nel migliore dei modi i vari andamenti.

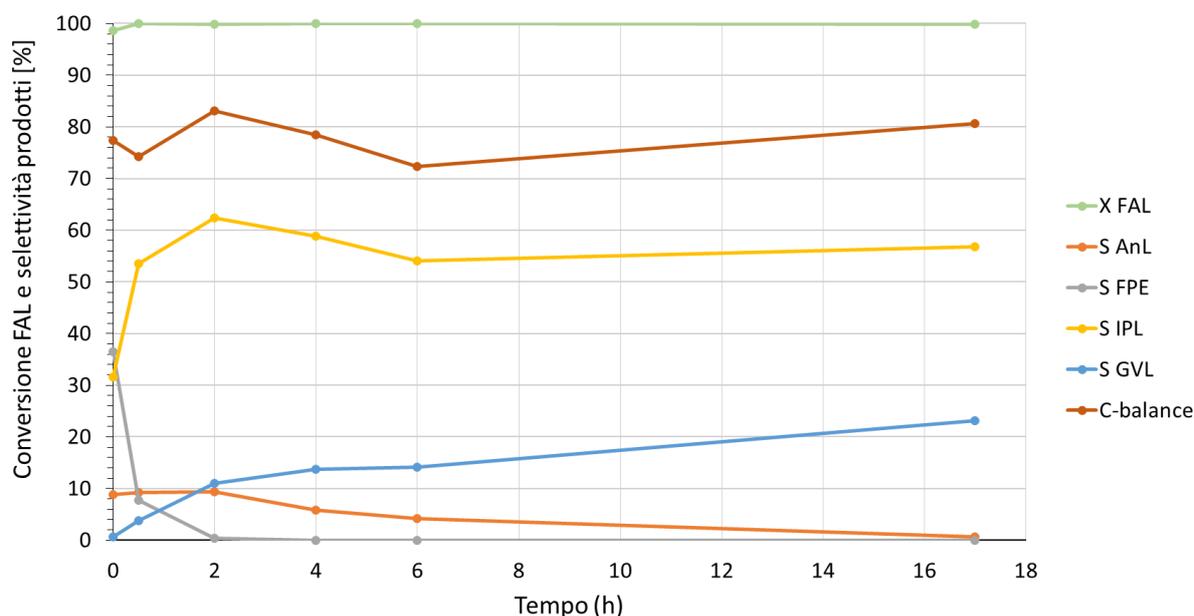


Figura 74 - Effetto del tempo di reazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066$  M; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 150°C.

Visti i risultati promettenti ottenuti con il composto contenente zirconia si è deciso di prolungare lo studio sul tempo effettuando una reazione overnight (17 h). A 150°C il sistema risulta essere particolarmente attivo, infatti, tutto il substrato viene convertito durante il riscaldamento dell'autoclave. Anche in questo caso il carbon balance si mantiene intorno all'80% in tutti i test catalitici effettuati grazie anche alla presenza di acqua. Analizzando la distribuzione dei prodotti è possibile osservare che la selettività per l'FPE scende in maniera simmetrica rispetto all'aumento di quella per l'IPL confermando la sequenzialità dei due processi (come ipotizzato in Figura 42). Sia nello studio sul tempo che in quello sulla temperatura non è stato osservato l'andamento "a campana" del bilancio al carbonio. Questo potrebbe far ipotizzare che i sistemi a base di zirconia non riescano a catalizzare efficacemente la formazione del TIPP o che la sua conversione sia estremamente veloce. Contrariamente a

quanto ipotizzato sembra che le angeliche e l'IPL non siano prodotti consecutivi, bensì, che le AnL tendano a formarsi molto rapidamente all'inizio della reazione per poi reagire abbastanza lentamente fino a scomparire del tutto solo dopo le 17 h. Un'altra discrepanza dal meccanismo ipotizzato la si può riscontrare osservando l'andamento delle curve dopo le 2 h di reazione. Infatti, sembrerebbe che l'IPL non venga affatto convertito (o molto poco) durante la reazione e che il GVL sia il prodotto consecutivo delle AnL. La selettività per l'IPL si mantiene costante probabilmente a causa dal fatto che lo studio è stato effettuato a 150°C e che a quella temperatura la sua conversione non è sufficientemente attiva come può essere osservato dallo studio sulla temperatura di reazione. Lo strano andamento della selettività in GVL rispetto a quello delle AnL ha reso necessario uno studio più approfondito su questa parte del meccanismo di reazione, se esso viene condotto a 150°C.

Per avere una prima verifica del fatto che la conversione dell'IPL è effettivamente attivata solamente sopra i 150°C, si è deciso di eseguire una prova a 2 ore ed una a 17 ore mantenendo la reazione a 180°C. I risultati di tale studio sono stati riportati in Figura 75.

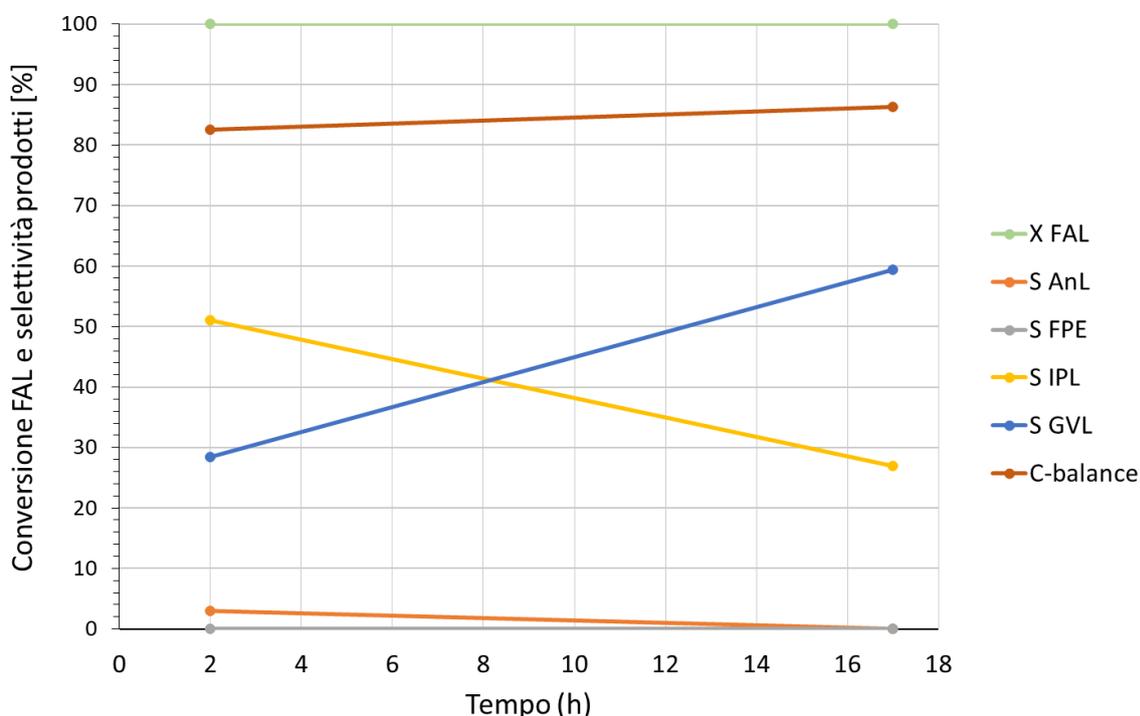


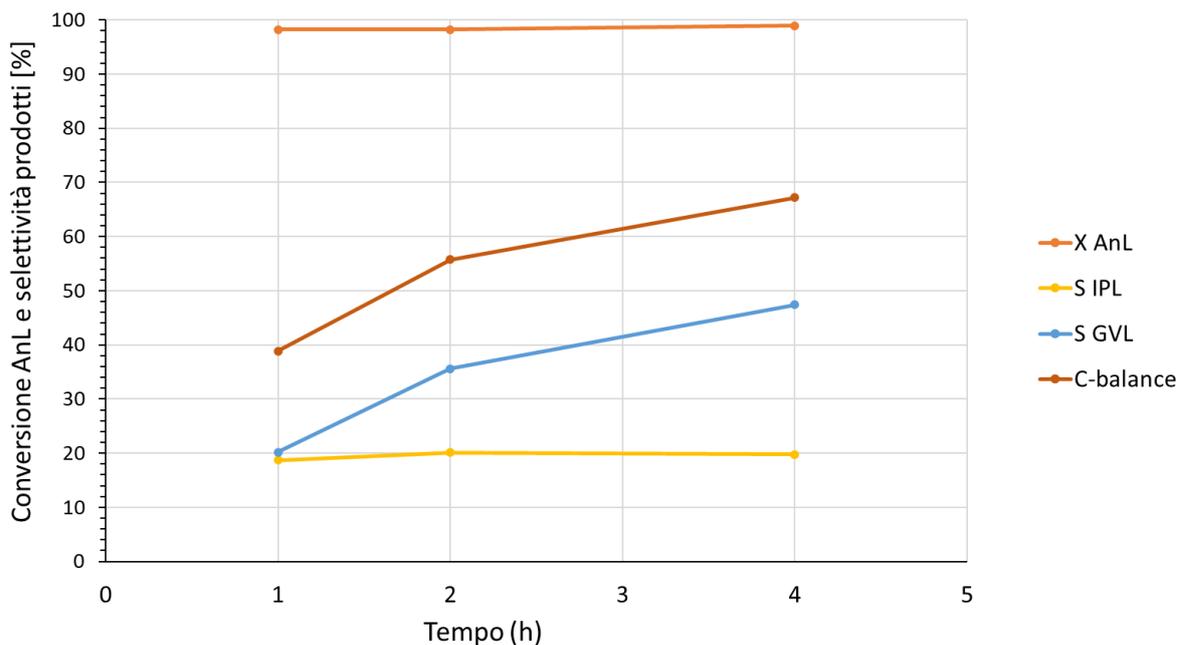
Figura 75 - Effetto del tempo di reazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 180°C.

Da tali prove emerge chiaramente che a 180°C la conversione dell'IPL risulta attiva e che il GVL è effettivamente il prodotto consecutivo nel percorso di reazione studiato. La selettività a IPL, infatti, scende in maniera speculare all'incremento di quella a GVL. La formazione di AnL è risultata trascurabile in entrambe le prove probabilmente a causa del fatto che a 180°C la loro conversione è abbastanza veloce da consumarle in tempi relativamente brevi. Anche se la reazione è stata condotta a temperatura elevata il carbon balance è risultato molto alto con valori superiori all'80% anche dopo 17 ore di reazione.

## **Considerazioni meccanicistiche**

### **Studio sul tempo di reazione utilizzando le angeliche (AnL) come substrato**

Per verificare l'ipotesi di una conversione diretta delle angeliche a GVL senza passare per l'IPL si è deciso di effettuare uno studio sul tempo utilizzando  $\alpha$ -angelica lattone come reagente di partenza. Questo approccio permette di "isolare" una singola porzione dell'intero processo per poter studiare la distribuzione dei prodotti ed avere informazioni sul meccanismo coinvolto. Per avere dei dati confrontabili, si è deciso di ridurre di molto la concentrazione iniziale di AnL (rispetto al FAL solitamente utilizzato) in modo da renderla paragonabile a quella generata nell'ambiente di reazione durante lo studio sul tempo. Le reazioni sono state effettuate a 150°C in presenza di 1 equivalente di acqua ed i risultati sono stati riassunti nella Figura 76.



*Figura 76 - Effetto del tempo di reazione partendo da AnL, utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 eq. di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{AnL}^0 = 0.02$  M; rapporto  $H^+/AnL = 0.03$ ; temperatura pari a 150°C*

Da tale studio emerge che le angeliche possono essere convertite a IPL, ma come osservato in precedenza la conversione di quest'ultimo a GVL sembra non essere attivata a 150°C, infatti, la sua selettività resta costante nel tempo. Contrariamente a quanto ipotizzato in precedenza lo studio dimostra che a 150°C la conversione delle angeliche può avvenire ed è abbastanza veloce, infatti, il substrato scompare del tutto in meno di un'ora di reazione. Nonostante la conversione dell'angelica sia pari al 100% e la selettività in IPL si mantenga costante per tutto l'intervallo di tempi analizzato, la selettività in GVL mostra un andamento crescente. Questo può essere giustificato solamente tramite la formazione di un intermedio di natura incognita posizionato fra le angeliche e il GVL, ipotesi avvalorata dal contestuale aumento del carbon balance col passare del tempo. Visto che non sono stati osservati picchi sconosciuti nelle analisi dei post-reazione, tale intermedio potrebbe essere una molecola termolabile che viene degradata nell'iniettore del gascromatografo o che interagisce così fortemente con la fase stazionaria da non essere eluito nemmeno alla massima temperatura raggiunta dal forno. Un'altra alternativa possibile è che questo composto riesca ad interagire fortemente con il catalizzatore rimanendo adsorbito sulla sua superficie senza essere rilasciato in soluzione.

## Test di verifica utilizzando propil-levulinato come substrato

Per rigore scientifico si è deciso di verificare che effettivamente a 150°C la conversione dell'IPL non fosse attiva o comunque limitata. Per fare ciò bisognerebbe utilizzare dell'IPL come substrato per la reazione, ma esso risulta essere una molecola non commerciale, quindi, si è deciso di utilizzare l'isomero più vicino ad esso: il propil-levulinato (PrL). La reazione è stata effettuata a 150°C in presenza di 1 equivalente di acqua e mantenuta in temperatura per un tempo pari a 4 ore.

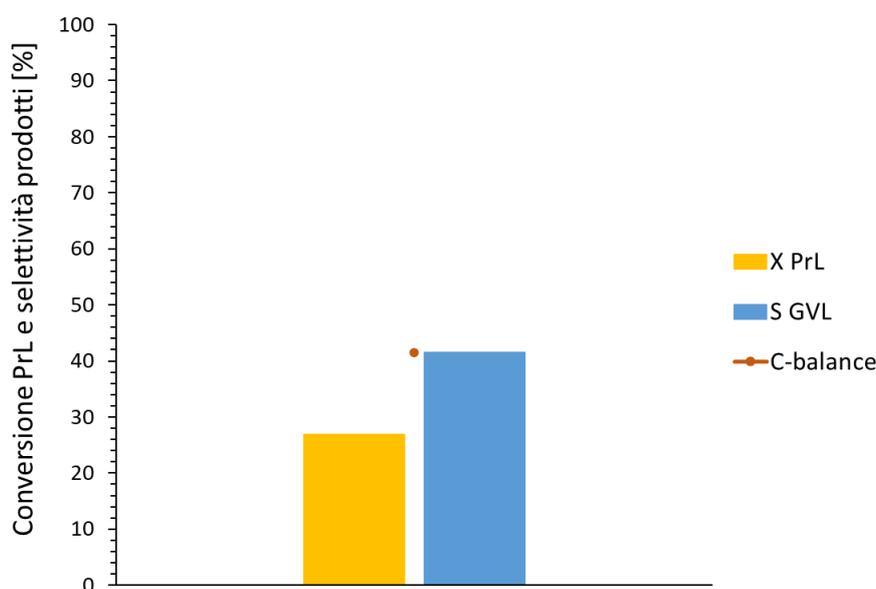


Figura 77 - Reazione da PrL utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 eq. di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{PrL}^0 = 0.037$  M; rapporto  $H^+/PrL = 0.02$ ; temperatura pari a 150°C; 4 h di reazione.

Dai risultati del test catalitico (Figura 77) è possibile concludere che la conversione del PrL è davvero limitata alla temperatura di 150°C (25% in 4 ore) ed è stata osservata una selettività in GVL del 40%, che rapportata alla bassa conversione corrisponde ad una resa davvero minima (intorno al 10%). Nonostante ciò, la formazione di GVL conferma che lo zirconio è un metallo con un'acidità di Lewis sufficientemente alta da catalizzare la reazione di H-transfer.

## Meccanismo di reazione proposto

Alla luce dei risultati dei precedenti test catalitici è stato necessario aggiornare il meccanismo di reazione ipotizzato in Figura 42 aggiungendo la reazione che coinvolge l'intermedio di natura incognita come discusso in precedenza, Figura 78.

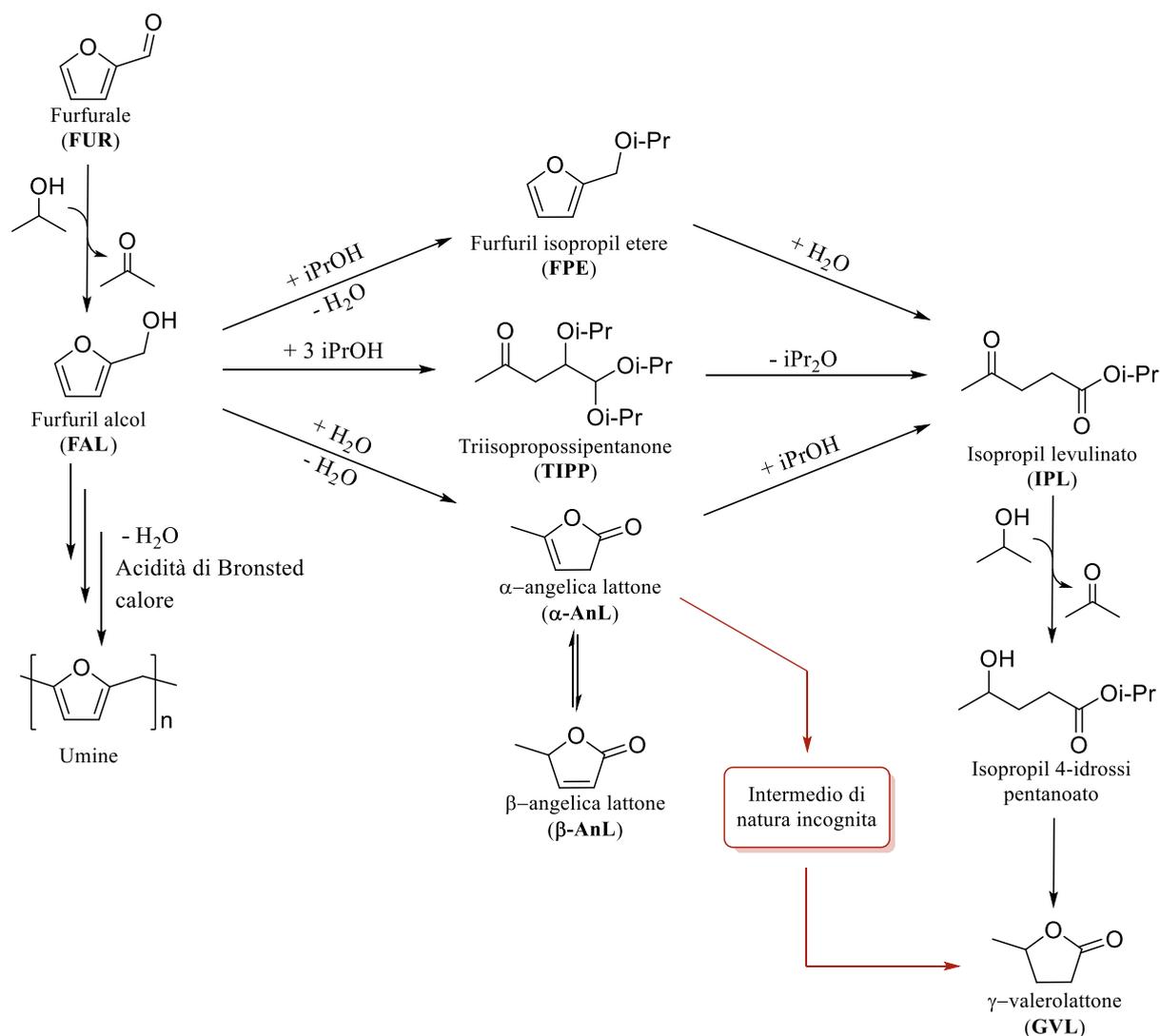


Figura 78 - Schema di reazione aggiornato alla luce delle nuove evidenze sperimentali

Dai risultati ottenuti nei vari studi effettuati utilizzando i tre catalizzatori composti è possibile trarre una serie di informazioni sul meccanismo e sulla reazione in generale:

- La conversione del furfuril alcol è abbastanza veloce e avviene con facilità in tutti i sistemi catalitici.
- Il FAL viene convertito a IPL tramite tre possibili percorsi che dipendono dalla presenza di acqua e dalla temperatura di reazione.
- L'aggiunta di un equivalente di acqua nell'ambiente di reazione permette di "sbloccare" la conversione dell'FPE e la formazione delle AnL, aumentando la selettività in IPL. Inoltre, l'acqua sfavorisce le policondensazioni che portano ad umine migliorando il bilancio al carbonio.

- Il percorso che può avvenire alla temperatura più bassa (minore dei 90°C) è quello che vede il TIPP come intermedio.
- La conversione dell'FPE viene attivata intorno ai 100°C e dipende dalla natura dell'ossido su cui viene diluito l'Aquivion® (120°C per i compositi a base di silice, 105°C per quelli a base di titania e 90°C per quelli con zirconia).
- Le AnL vengono formate in maniera abbastanza veloce ma la loro concentrazione tende a stabilizzarsi e la loro conversione sembra non essere attivata neanche a 180°C nei sistemi contenenti silice e titania. È stata osservata la conversione delle AnL solamente nei sistemi Aquivion®/zirconia nei quali viene attivata già a 150°C.
- La conversione dell'IPL è stata osservata solamente nei sistemi Aquivion®/zirconia nei quali viene attivata sopra i 150°C. Negli altri compositi, la selettività a IPL sembra stabilizzarsi o al massimo scendere leggermente probabilmente a causa di fenomeni degradativi.
- È stato possibile produrre GVL solamente utilizzando i compositi Aquivion®/zirconia i quali possiedono un'acidità di Lewis sufficientemente elevata per catalizzare la reazione di H-transfer tramite meccanismo di MPV.
- La reazione che dall'isopropil 4-idrossi pentanoato porta a GVL è estremamente veloce, infatti, non è stato mai osservato dall'isopropil 4-idrossi pentanoato nei post reazione.
- La formazione di GVL inizia sopra i 120°C e può essere prodotto sia da IPL che direttamente da AnL. La conversione dell'IPL a GVL viene attivata a temperature superiori ai 150°C, mentre la via a partire dalle angeliche può avvenire già a 150°C.
- Grazie a studi meccanicistici è stata ipotizzata l'esistenza di un intermedio di natura incognita che collega le AnL al GVL.

## Test catalitici da furfurale

Alla luce degli ottimi risultati ottenuti con i compositi Aquivion®/zirconia, si è deciso di provare ad ampliare il percorso di reazioni partendo da furfurale (FUR) invece che da furfuril alcol (FAL). L'acidità di Lewis presente grazie allo zirconio si è dimostrata sufficiente ad eseguire la reazione di H-transfer che porta da IPL a GVL. Inoltre, si è visto anche che tale reazione viene attivata solamente ad una temperatura maggiore di 150°C e che la presenza di un equivalente di acqua migliora la distribuzione dei prodotti. Aumentando la temperatura a 180°C la selettività in GVL sembra non scendere ed il bilancio al carbonio rimane molto alto. Partendo da furfurale, il sistema deve passare attraverso una prima reazione di H-transfer che porta a

furfuril alcol come mostrato in Figura 78; precedenti test effettuati in laboratorio dimostrano che questo stadio risulta essere quello più difficile dell'intero percorso di reazioni. È proprio per questo che si è deciso di eseguire i test da furfurale nelle migliori condizioni possibili, cioè, ad una temperatura di 180°C in presenza di un equivalente di acqua. Sono state effettuate due reazioni, la prima con una durata di 2 ore, la seconda di 15 ore per avere un'idea degli andamenti dei prodotti nel tempo.

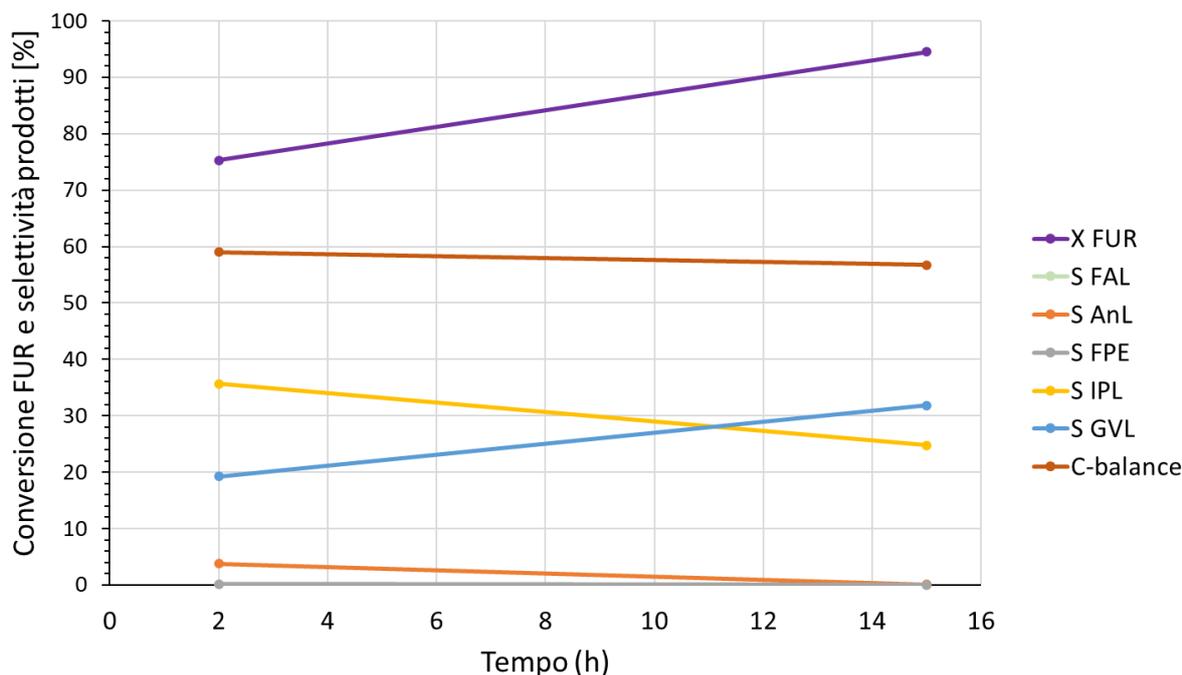


Figura 79 - Reazioni da FUR utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 eq. di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FUR}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FUR = 0.01$ ; temperatura pari a 180°C.

I risultati dei test catalitici (Figura 51) rivelano la presenza di GVL confermando che il composito Aquivion®/zirconia è in grado di catalizzare anche la prima reazione di H-transfer. Sorprendentemente il sistema ha raggiunto una conversione del 75% già dopo due sole ore di reazione arrivando a consumare praticamente tutta la furfurale di partenza dopo 15 ore a 180°C. La selettività per il FAL si mantiene pari a zero per tutto il tempo a riprova del fatto che la prima reazione di H-transfer risulta essere lo stadio più difficile e una volta che si è formato del FAL, esso viene rapidamente convertito. Anche la selettività per l'FPE risulta pari a zero e quella per le angeliche è molto bassa perché la loro conversione è molto veloce a 180°C. Gli unici due composti osservati in quantità significativa sono stati l'IPL ed il GVL. Si può osservare come la selettività per l'IPL scenda in maniera speculare alla crescita di quella per il

GVL confermando la natura consecutiva dei due prodotti. Il bilancio al carbonio risulta molto più basso rispetto ai test da FAL per diverse ragioni:

- Aggiungendo la prima reazione di H-transfer, il meccanismo di reazione diventa più complesso e questo potrebbe aver favorito la formazione di prodotti di condensazione/degradazione
- La furfurale tende facilmente a polimerizzare per dare umine specialmente ad alte temperature

Confrontando le reazioni effettuate de FUR con quelle utilizzando FAL come substrato (Figura 75) è possibile notare come l'aggiunta del primo stadio al meccanismo di reazione abbia sfavorito notevolmente l'intero processo. Questo comportamento risulta perfettamente in linea con le varie considerazioni precedentemente illustrate sul meccanismo e sulla cinetica delle varie reazioni.

In conclusione, i risultati ottenuti dai vari test effettuati in laboratorio si sono dimostrati molto promettenti e provano senza ombra di dubbio che è possibile produrre GVL tramite una serie di reazioni a cascata che partono da furfurale. L'utilizzo di un sistema composito contenente sia acidità di Lewis che di Brønsted ha permesso di ottenere una selettività in GVL del circa 30% dopo 15 ore di reazione partendo da furfurale. Viceversa, utilizzando furfuril alcol come substrato, è stato possibile raggiungere una rimarchevole selettività del 60% in GVL con un buon bilancio al carbonio. L'isopropanolo impiegato nella reazione è un solvente non pericoloso che può essere ottenuto da biomasse ed utilizzarlo come H-donor in una reazione di H-transfer con meccanismo MPV risulta essere un'ottima strategia per migliorare notevolmente la sostenibilità ambientale dell'intero processo.

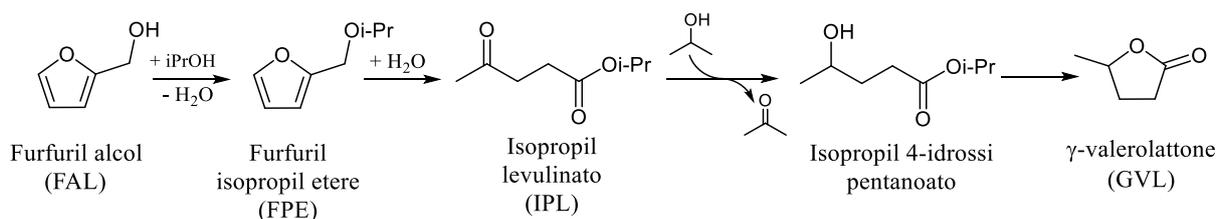
## Bibliografía

- [1] W. Fang *et al.*, “Silica-immobilized Aquivion PFSA superacid: application to heterogeneous direct etherification of glycerol with n-butanol,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 8, pp. 3980–3990, 2015.
- [2] Q. C. Youwei Dou, Shuai Zhou, Claudio Oldani, Wenhao Fang, “5-Hydroxymethylfurfural production from dehydration of fructose catalysed by Aquivion@silica solid acid,” *Fuel*, 2018.
- [3] Y. Dou, M. Zhang, S. Zhou, C. Oldani, W. Fang, and Q. Cao, “Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural to Biofuel Additive Catalyzed by Aquivion® PFSA Modified Mesoporous Silica,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 33, pp. 3706–3716, 2018.
- [4] S. Andreoli, C. Oldani, V. Fiorini, S. Stagni, G. Fornasari, and S. Albonetti, “Superacid Aquivion® PFSA as an efficient catalyst for the gas phase dehydration of ethanol to ethylene in mild conditions,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 597, no. January, p. 117544, 2020.
- [5] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [6] J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, M. Paniagua, and C. Lo, “Rational Optimization of Reaction Conditions for the One-Pot Transformation of Furfural to  $\gamma$  - Valerolactone over Zr – Al-Beta Zeolite: Toward the Efficient Utilization of Biomass’,” 2018.
- [7] Z. A. Z. Catalyst *et al.*, “Stable Continuous Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Biomass-Derived Levulinic Acid over Zr–Al-Beta Zeolite Catalyst Clara,” 2020.
- [8] G. M. González Maldonado, R. S. Assary, J. A. Dumesic, and L. A. Curtiss, “Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 10, pp. 8990–8997, 2012.
- [9] G. M. González Maldonado, R. S. Assary, J. Dumesic, and L. A. Curtiss, “Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6981–6989, 2012.
- [10] H. Gómez Bernal, P. Benito, E. Rodríguez-Castellón, A. M. Raspolli Galletti, and T. Funaioli, “Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 575, no. December 2018, pp. 111–119, 2019.
- [11] K. T. Adjemian *et al.*, “Function and characterization of metal oxide-nafion composite membranes for elevated-temperature H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cells,” *Chem. Mater.*, vol. 18,

no. 9, pp. 2238–2248, 2006.

## 6. CONCLUSIONI

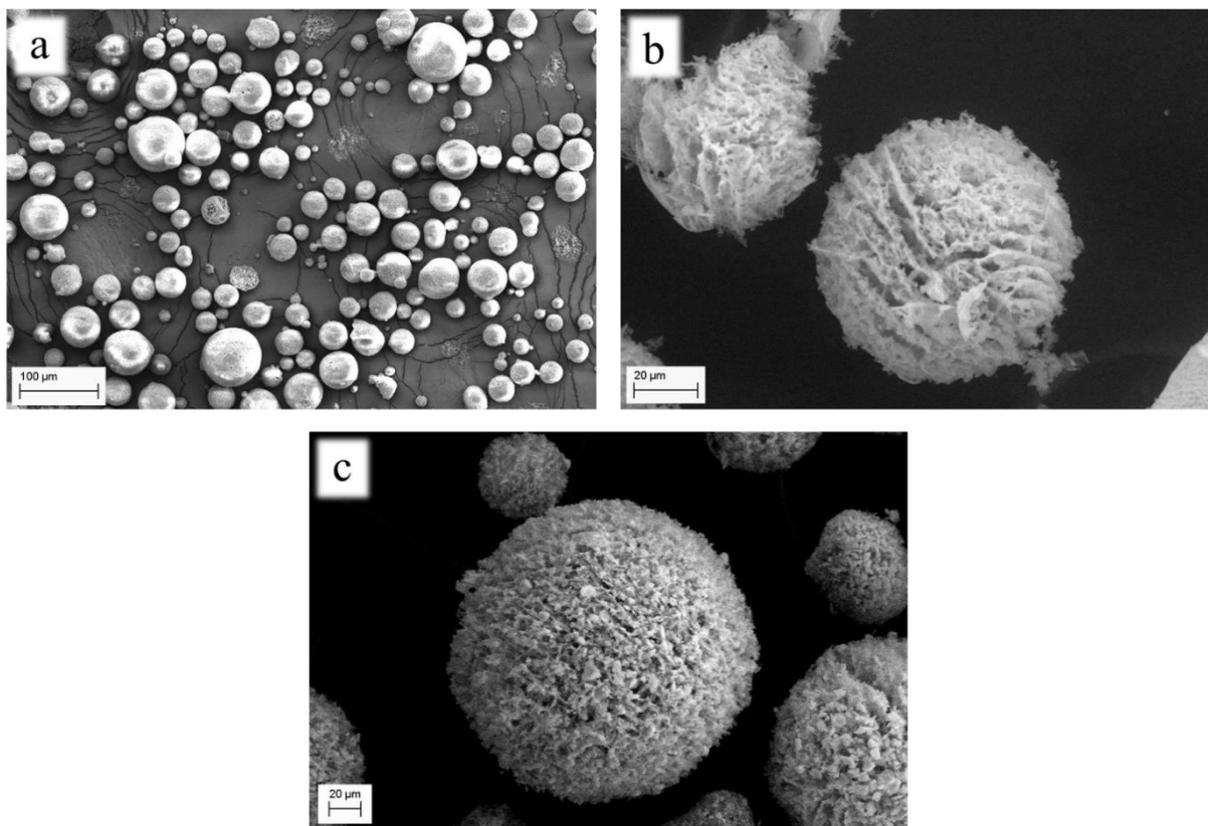
L'attività di ricerca riportata nel presente elaborato di tesi ha avuto come obiettivo quello di studiare le proprietà chimico fisiche e l'attività catalitica di sistemi compositi a base di Aquivion<sup>®</sup> diluito in diversi ossidi inorganici come SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Tali sistemi catalitici sono stati applicati alla reazione di valorizzazione del furfuril alcol (FAL) a  $\gamma$ -valerolattone (GVL), un'importante molecola piattaforma di origine rinnovabile. Uno schema generale della sequenza di reazioni coinvolte nello studio è stato riportato in Figura 80.



*Figura 80 - Schema di reazione semplificato per la conversione del furfuril alcol a GVL*

Tra le varie reazioni che avvengono durante il processo, vi è anche lo step di riduzione che da isopropil levulinato (IPL) porta a isopropil 4-idrossi pentanoato. Questo passaggio, catalizzato da acidità di Lewis, è stato eseguito mediante una reazione di H-transfer utilizzando l'isopropanolo come H-donor. Si è scelto questo alcol come solvente e agente riducente in quanto non pericoloso, non tossico e di possibile origine rinnovabile. Questi accorgimenti uniti all'utilizzo di un sistema catalitico eterogeneo permettono di abbassare notevolmente l'impatto ambientale della reazione.

I catalizzatori impiegati possono essere classificati come materiali compositi in cui l'Aquivion<sup>®</sup> viene disperso nella matrice ossidica mediante la tecnica di spray freeze drying (SFD) ottenendo così una struttura porosa ad elevata area superficiale. Questa tecnica prevede l'atomizzazione di una sospensione contenente l'ossido ed il polimero in azoto liquido e la successiva rimozione del solvente tramite sublimazione. Il congelamento istantaneo delle goccioline preserva la sfericità dei granuli di catalizzatore e la sublimazione del solvente previene il collasso della porosità. I sistemi così ottenuti sono stati osservati mediante microscopia a scansione elettronica (SEM), Figura 81.



*Figura 81 – Micrografie SEM dei composti a base di Aquivion® diluito in silice (a), titania (b) e zirconia (c).*

Le immagini mostrano granuli aventi dimensioni comprese tra 30 e 300 µm con la caratteristica forma sferoidale ottenuta grazie al processo di SFD. La caratterizzazione dei sistemi catalitici è stata portata avanti eseguendo delle analisi termogravimetriche (TGA) in modo da avere informazioni sulla loro stabilità termica. I termogrammi TGA ottenuti sperimentalmente sono stati riportati in Figura 82, mentre le curve DTG in Figura 83.

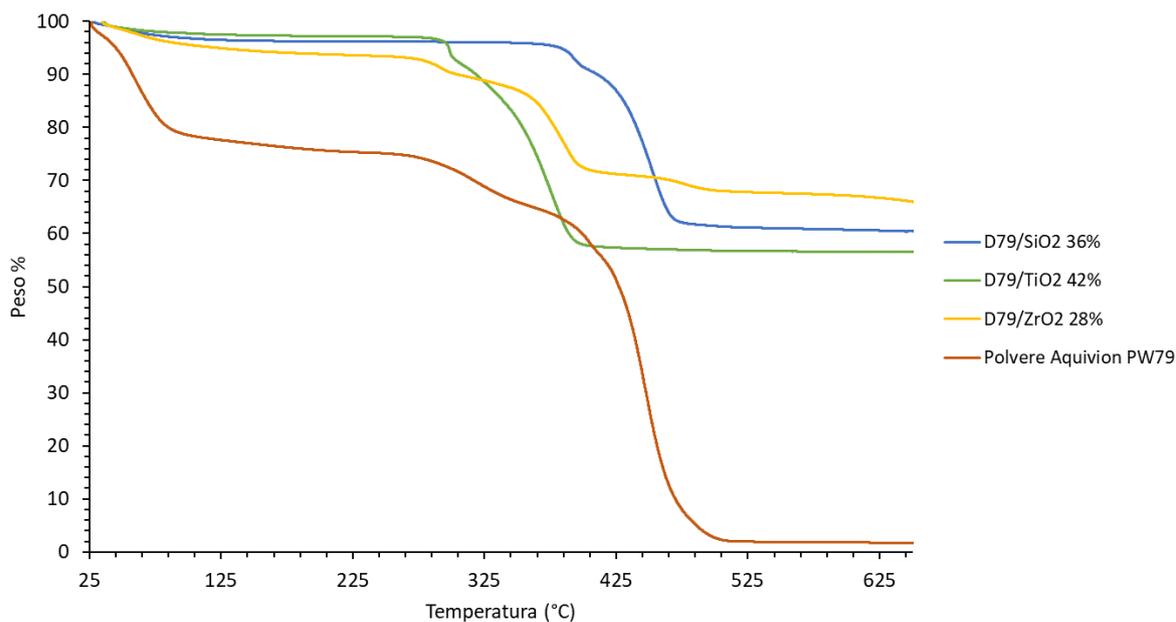


Figura 82 - Effetto del supporto sulla degradazione termica dell'Aquivion®. Termogrammi TGA.

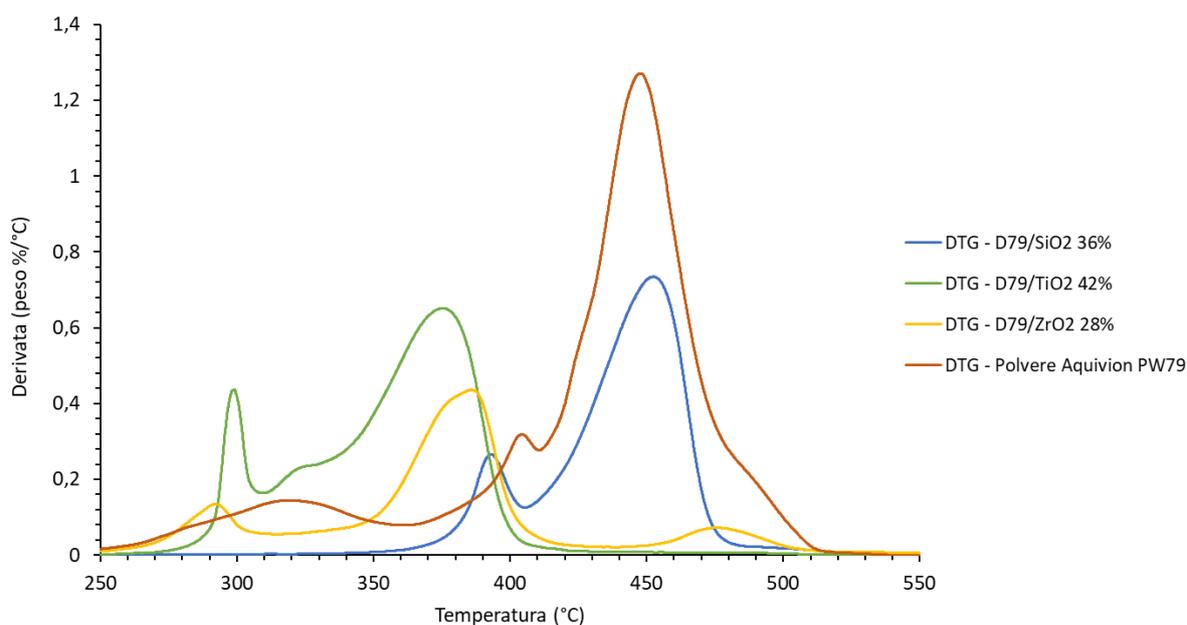


Figura 83 - Effetto del supporto sulla degradazione termica dell'Aquivion®. Termogrammi DTG.

Le analisi mostrano chiaramente che il composito Aquivion®/silice risulta essere il sistema più stabile termicamente, infatti, si osserva la prima perdita di peso solamente sopra i 350°C. I sistemi a base di titania e zirconia, viceversa, sembrano essere meno stabili rispetto al polimero tal quale e la prima perdita avviene in uno stretto intervallo a temperature minori. Il composito contenente ZrO<sub>2</sub>, forse a causa della maggiore acidità dell'ossido, è quello che catalizza meglio

la decomposizione dell'Aquivion® e la degradazione avviene già a 250°C. Per avere informazioni sull'area superficiale e sulla porosità dei vari sistemi sono state anche eseguite delle analisi di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> preparando diversi campioni calcinati a temperature crescenti. Nella Tabella 16 sono stati riportati i valori di area superficiale BET e volume della porosità ricavati sperimentalmente.

	<i>Percentuale di Aquivion (% p-p)</i>	<i>Temperatura di calcinazione (°C)</i>	<i>Area superficiale BET [m<sup>2</sup>/g]</i>	<i>V totale [cm<sup>3</sup>/g]</i>
<i>D65/SiO<sub>2</sub> 30% CS300</i>	<i>30</i>	<i>300</i>	<i>75</i>	<i>0,17</i>
<i>P25</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>50</i>	<i>0,19</i>
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS200</i>	<i>42</i>	<i>200</i>	<i>23</i>	<i>0,21</i>
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS250</i>	<i>42</i>	<i>250</i>	<i>23</i>	<i>0,20</i>
<i>D79/TiO<sub>2</sub> 42% CS300</i>	<i>42</i>	<i>300</i>	<i>49</i>	<i>0,41</i>
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>189</i>	<i>0,27</i>
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200</i>	<i>28</i>	<i>200</i>	<i>116</i>	<i>0,14</i>
<i>D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS250</i>	<i>28</i>	<i>250</i>	<i>59</i>	<i>0,08</i>

*Tabella 16 - Effetto della calcinazione sulla porosità dei compositi Aquivion®/ossido inorganico*

Dai risultati ottenuti è possibile osservare come la creazione dei compositi ha permesso di ottenere dei sistemi porosi con un'area superficiale estremamente maggiore del polimero tal quale (avente area quasi nulla). È possibile, inoltre, notare come ci sia stata una marcata variazione delle proprietà intorno ai 250°C per i sistemi a base di zirconia e intorno ai 300°C per quelli a base di titania. Questo comportamento è perfettamente in linea con quanto osservato nelle analisi TGA e può essere spiegato con la degradazione del polimero. Tuttavia, tale fenomeno sembra avvenire in maniera diversa in base all'ossido presente. Nei sistemi a base di titania la degradazione porta ad un aumento di area superficiale, mentre in quelli a base di zirconia ad una diminuzione. Per studiare l'effetto dei trattamenti termici sull'attività catalitica, sono stati eseguiti dei test utilizzando i sistemi Aquivion®/titania (Figura 84) e

Aquivion®/zirconia (Figura 85). I sistemi a base di silice sono risultati stabili fino a 350°C dalle analisi TGA, quindi, non sono stati coinvolti in questi studi.

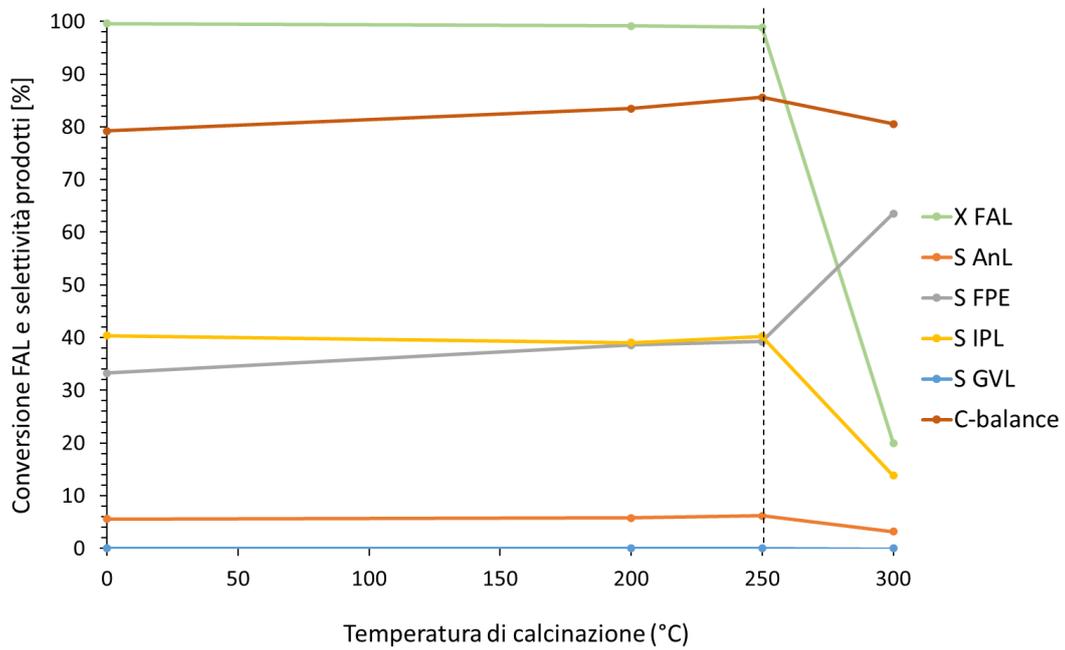


Figura 84 - Effetto della temperatura di calcinazione utilizzando D79/TiO<sub>2</sub> 42% in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 120°C; due ore di reazione.

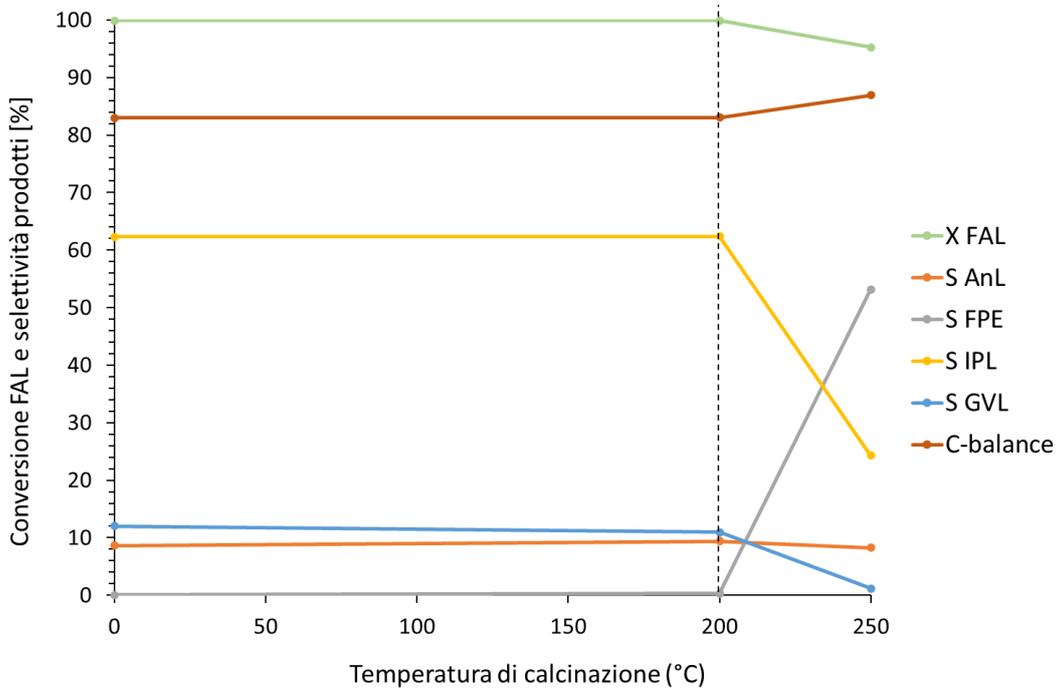


Figura 85 - Effetto della temperatura di calcinazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 150°C; due ore di reazione.

Questi studi confermano ancora una volta che i sistemi a base di titania si degradano se trattati a 300°C, mentre quelli contenenti zirconia perdono la loro attività catalitica se riscaldati a 250°C. Un'importante osservazione da fare è che nei sistemi Aquivion®/zirconia è stata prodotta una certa quantità di GVL indice del fatto che lo zirconio possiede un'acidità di Lewis sufficiente a catalizzare la reazione di H-transfer che permette la conversione dell'IPL. Dai precedenti grafici si può inoltre notare la formazione dell'angelica lattone. Diversi articoli in letteratura riportano tale molecola come un possibile intermedio della reazione, che viene generato parallelamente all'FPE.

L'attività sperimentale è stata a questo punto focalizzata sullo studio delle varie reazioni coinvolte per avere informazioni sull'effettivo meccanismo della reazione. Una prima serie di test catalitici ha avuto come obiettivo lo studio dell'effetto della temperatura di reazione sulla conversione e sulla selettività dei vari prodotti (Figura 86). Questo ha permesso di capire a quali temperature vengono attivate le conversioni dei vari intermedi.

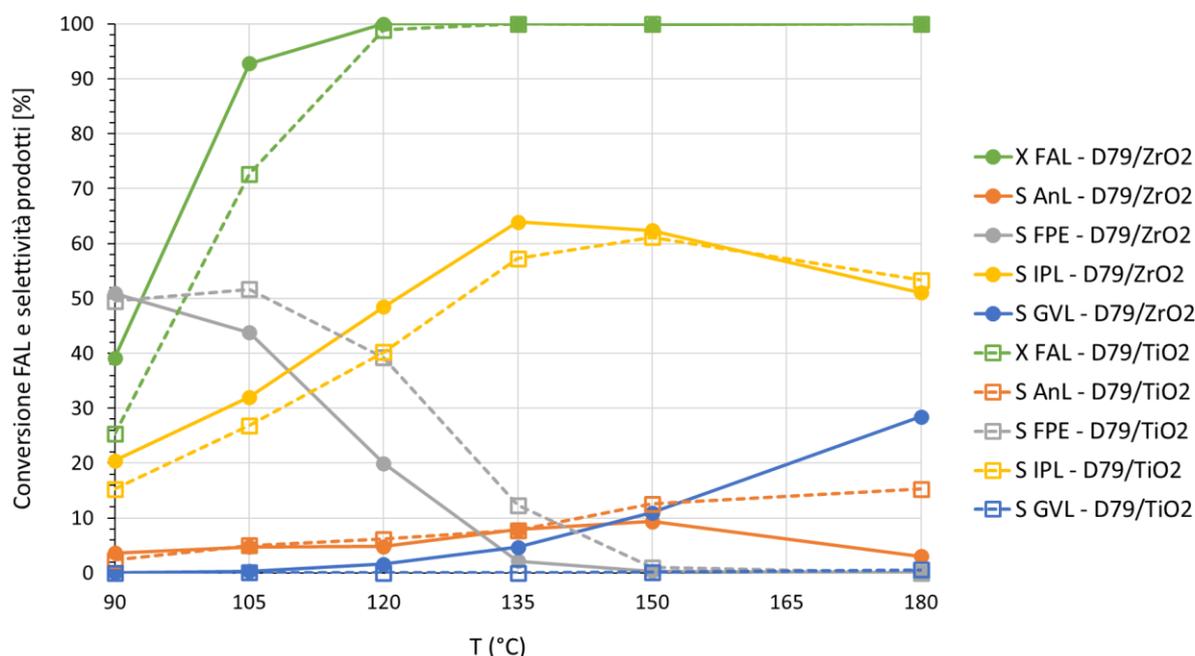


Figura 86 - Effetto della temperatura di reazione sui composti a base di  $TiO_2$  e  $ZrO_2$  in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; 2 ore di reazione

Questi test catalitici mostrano chiaramente che i sistemi a base di zirconia risultano essere intrinsecamente più attivi di quelli a base di titania, infatti, tutte le curve dei vari intermedi sono spostate verso temperature minori. Fra tutti i composti, l'FPE è quello la cui conversione viene

attivata alla temperatura minore (intorno ai 110°C). L'IPL sembra accumularsi nel sistema fino alla temperatura di 150°C e solamente sopra tale valore è stata osservata la sua conversione. La selettività per le AnL si mantiene sempre relativamente bassa (attorno al 10%) ed è stato possibile convertirle solamente sopra i 150°C utilizzando i sistemi Aquivion®/zirconia. Tale catalizzatore è stato anche in grado di produrre un 30% di GVL dopo due sole ore a 180°C, risultando il sistema più promettente fra i tre studiati.

Per ottenere informazioni sull'effettivo meccanismo della reazione e capire le relazioni che legano i vari intermedi, sono stati eseguiti studi sul tempo di reazione su tutti i sistemi catalitici sintetizzati. Per chiarezza è stato riportato solamente lo studio effettuato sui compositi a base di zirconia (Figura 87).

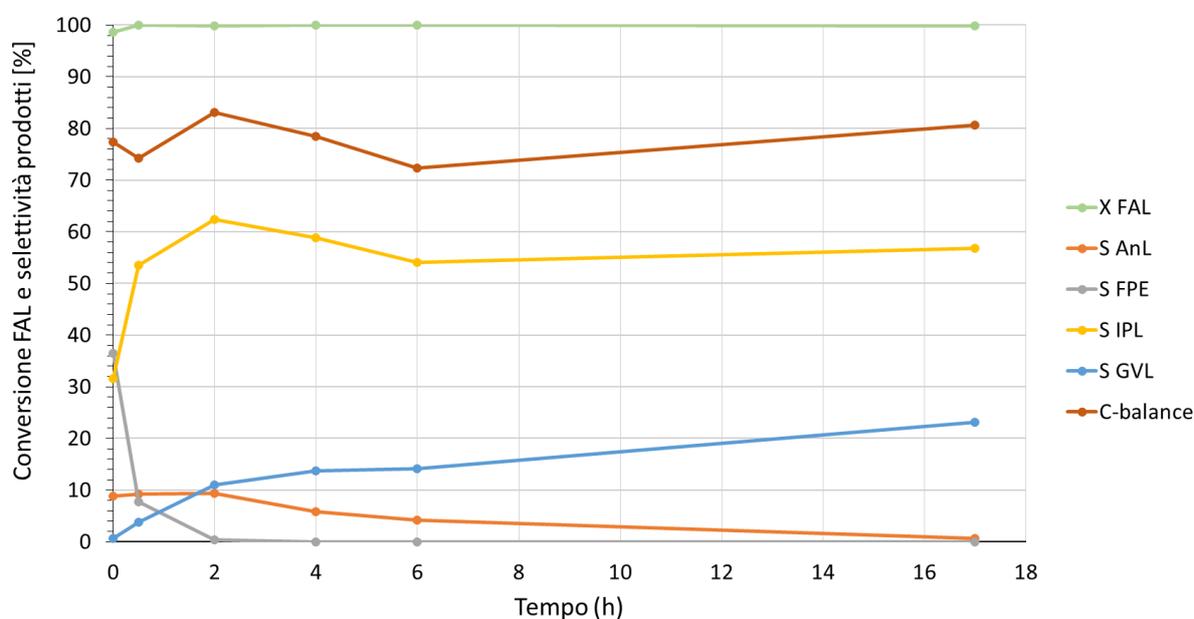


Figura 87 - Effetto del tempo di reazione utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 equivalente di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{FAL}^0 = 0.066 M$ ; rapporto  $H^+/FAL = 0.01$ ; temperatura pari a 150°C.

Osservando gli andamenti delle selettività a bassi tempi di reazione è possibile notare come l'FPE e l'IPL vengano prodotti in maniera consecutiva, Figura 80. La loro curve, infatti, variano in maniera speculare: ad ogni incremento di selettività in IPL corrisponde un'analogha diminuzione di quella in FPE. È interessante notare come l'IPL sembra accumularsi nel sistema senza essere convertito neanche dopo 17 ore di reazione. Questo conferma quanto osservato nello studio sull'effetto della temperatura, cioè, che la conversione di tale composto viene attivata solamente a temperature maggiori di 150°C. L'incremento della selettività in GVL dopo le quattro ore di reazione a scapito di quella per le AnL ha permesso di ipotizzare l'esistenza di

un percorso che porta da AnL a GVL senza passare per l'IPL. Per confermare tale ipotesi è stato effettuato uno studio sul tempo di reazione utilizzando  $\alpha$ -angelica lattone come substrato di partenza (Figura 88).

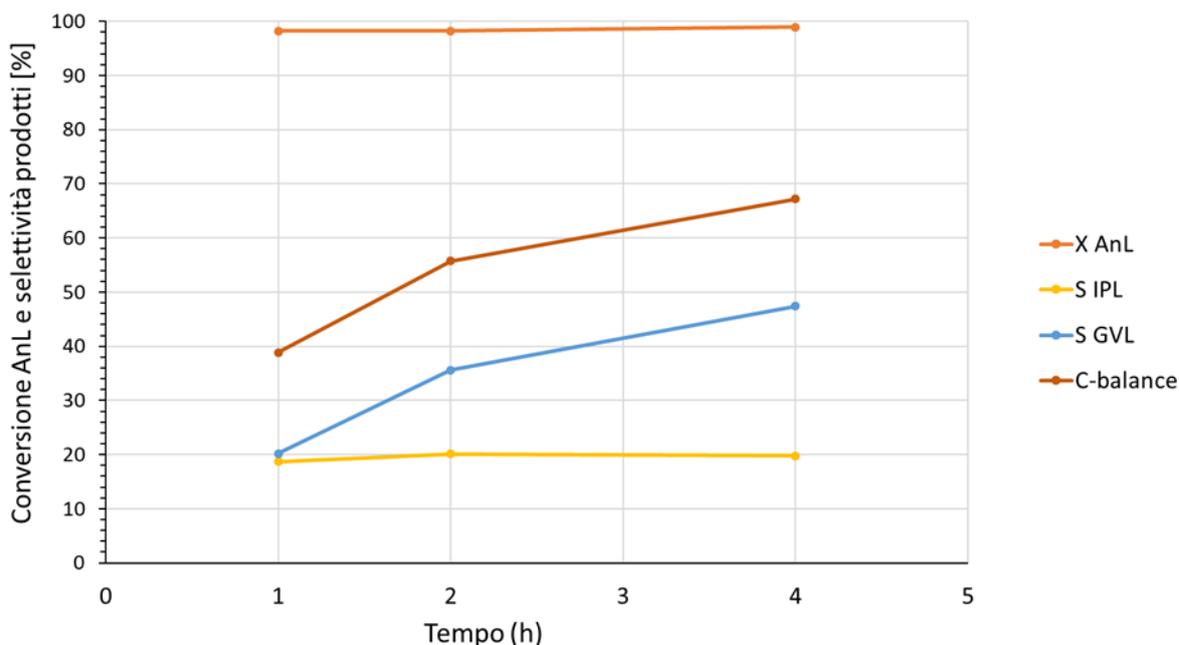


Figura 88 - Effetto del tempo di reazione partendo da AnL, utilizzando D79/ZrO<sub>2</sub> 28% CS200 in presenza di 1 eq. di acqua. Atmosfera inerte (10 bar di azoto);  $C_{AnL}^0 = 0.02 M$ ; rapporto  $H^+/AnL = 0.03$ ; temperatura pari a 150°C

Oltre a confermare nuovamente l'inerzia dell'IPL a 150°C, lo studio ha provato senza ombra di dubbio l'esistenza del percorso precedentemente ipotizzato. Osservando il grafico si può notare come la selettività per l'IPL resti costante e la conversione delle AnL pari al 100% in tutto l'intervallo. Nonostante ciò, la selettività in GVL cresce nel tempo e migliora il carbon balance. Questo può essere giustificato solamente tramite la formazione di un intermedio di natura incognita posizionato fra le angeliche e il GVL.

Alla luce dei nuovi risultati ottenuti è stato proposto uno schema di reazione aggiornato che tenga conto di tutte le evidenze sperimentali (Figura 89).

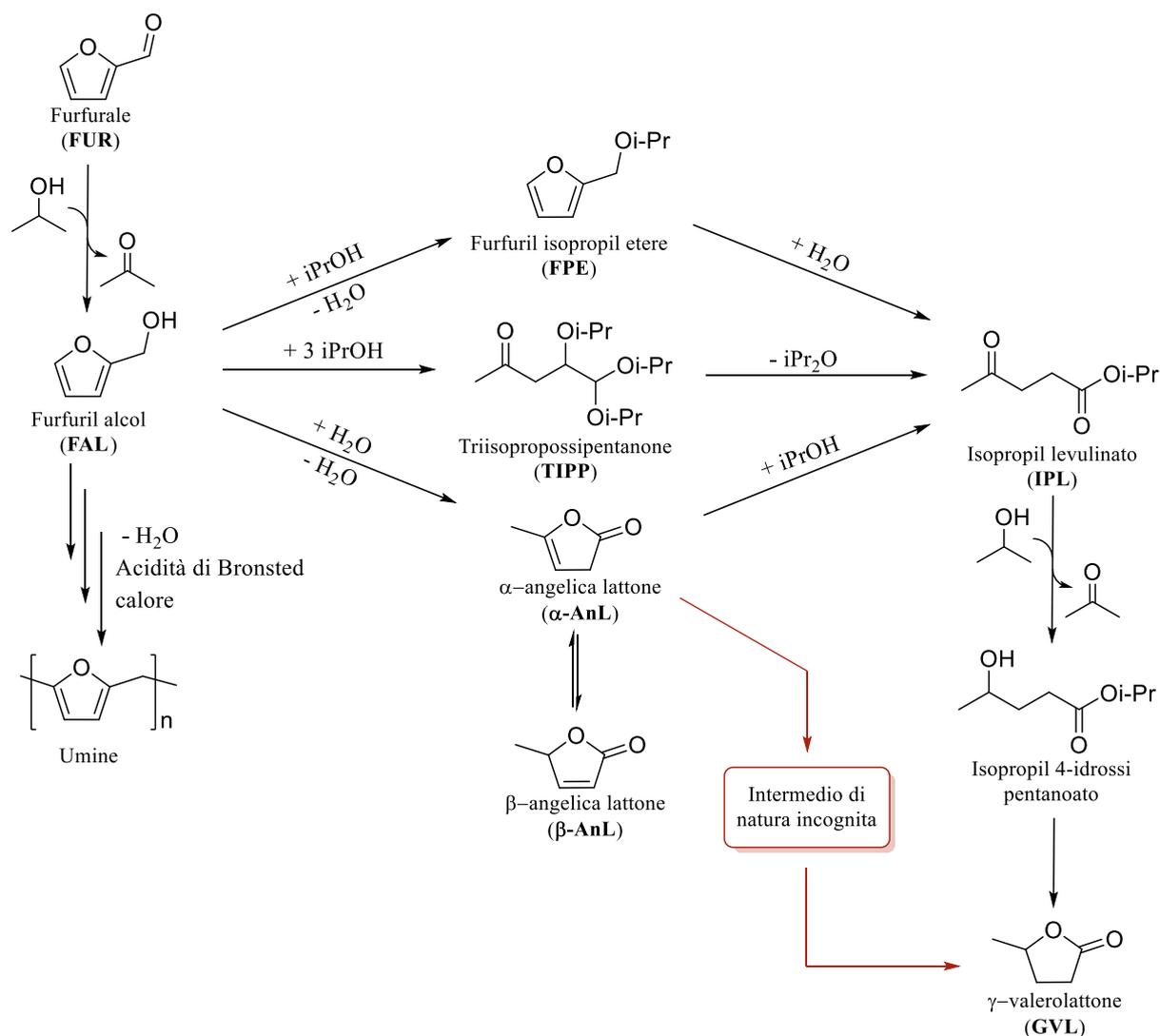


Figura 89 - Schema di reazione aggiornato alla luce delle nuove evidenze sperimentali

In definitiva, la tecnica di spray-freeze-drying si è rivelata un metodo flessibile ed efficace per la preparazione di materiali compositi a base di Aquivion<sup>®</sup>. Essendo un processo che non prevede riscaldamenti ad elevate temperature, è stato possibile ottenere dei sistemi porosi ad elevata area superficiale preservando l'attività catalitica del polimero. Gli studi sulla degradazione di tali compositi hanno permesso di individuare l'intervallo di stabilità termica e la temperatura di decomposizione dei vari sistemi analizzati. I numerosi test catalitici effettuati hanno portato ad un miglioramento nella comprensione del meccanismo della reazione, mettendo in luce alcune importanti relazioni fra gli intermedi coinvolti. I risultati ottenuti da questo lavoro si sono rivelati molto promettenti e dimostrano che è possibile produrre GVL tramite una serie di reazioni a cascata, in un processo a basso impatto ambientale, attento a quelli che sono i problemi legati ad uno sviluppo sostenibile.