
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

Riduzione di metil levulinato tramite hydrogen
transfer con etanolo in fase vapore: ottimizzazione
del sistema catalitico contenente zirconio

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Ludovica Conte

RELATORE

Dr. Tommaso Tabanelli

CORRELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

Dr. Riccardo Bacchiocchi

Anno Accademico 2020-2021

ABSTRACT (ITALIANO)

L'ottenimento di molecole di valore attraverso processi chimici basati sull'utilizzo delle biomasse lignocellulosiche rappresenta la principale strategia applicata dall'industria chimica per promuovere la sostenibilità. Tra i prodotti di particolare interesse derivati dalle biomasse si trovano l'acido levulinico (AL) ed i suoi esteri, gli alchil levulinati, da cui è possibile ottenere a loro volta il γ -valerolattone (GVL) ed etil-valerato, molecole chiave per svariate applicazioni chimiche e industriali. Molti studi hanno dimostrato che si possono ottenere tali prodotti effettuando una reazione di *catalytic transfer hydrogenation* (CTH) in fase liquida con catalizzatori a base di ossido di zirconio (ZrO_2) ed utilizzando alcoli come agenti riducenti (*H-donor*) per AL o i rispettivi esteri. È stata recentemente messa a punto la conduzione di tale tipologia di reazione in fase vapore, che ha rappresentato un'innovazione vantaggiosa sotto molteplici aspetti. Per questi motivi si sono andate ad ottimizzare le prestazioni del catalizzatore ossido di zirconio migliorandone l'area superficiale e/o promuovendo l'inclusione di altri elementi sintetizzando ossidi misti contenenti Zr. In questo modo è stato anche possibile limitare i problemi legati alla disattivazione del catalizzatore.

ABSTRACT (ENGLISH)

The valorisation of lignocellulosic biomass is the principal strategy adopted by the chemical industry to promote a more sustainable development of chemical processes. From lignocellulosic biomass several bio-based platform chemicals can be obtained and, among them, levulinic acid (LA) and its esters: the alkyl-levulinates. These can be further converted into γ -valerolactone (GVL) and ethyl valerate, key molecules with several applications (e.g. solvents, lubricants, fuel additives). Currently, these products can be obtained through hydrogenation or by performing a catalytic transfer hydrogenation (CTH) catalysed by Zirconium oxide-based catalysts in presence of alcohols as reducing agents (H-donor) in batch reactors and liquid phase. Recently, the conduction of the reaction was shifted to the continuous-flow vapour phase, an innovative strategy which involves several advantages. For all these reasons, several ZrO_2 -based catalysts have been investigated such as promoting an increase of the specific surface area of the materials and by the introduction of different elements obtaining mixed metal oxides. In this way, interesting results in terms of product yields and catalyst' stability have been achieved.

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 I principi della Green Chemistry.....	1
1.2 Biomasse e bioraffinerie.....	2
1.2.1 Biomasse	2
1.2.2 Bioraffinerie	3
1.2.3 Materiali lignocellulosici	3
1.2.4 Trattamenti delle biomasse	4
1.2.5 Glucosio come molecola piattaforma	7
1.2.6 Bioetanolo	8
1.3 Acido levulinico e derivati.....	9
1.3.1 Acido levulinico	9
1.3.2 Esteri di acido levulinico	12
1.4 Riduzione di acido levulinico e dei suoi esteri per l'ottenimento di composti di valore	13
1.4.1 Idrogenazione di acido levulinico e dei suoi esteri: approccio tradizionale	14
1.4.2 Riduzione tramite trasferimento di idrogeno in fase liquida	17
1.4.2.1 Catalizzatori per la reazione di CTH.....	18
1.4.2.2 Alcoli come molecole donatrici di idrogeno	19
1.5 Riduzione tramite CTH in fase gas di acido levulinico e dei suoi esteri.....	20
1.5.1 Confronto tra reazione di CTH di esteri di AL in batch e in continuo catalizzate da ZrO ₂ ..	21
1.5.2 Meccanismo di reazione	22
2. Scopo.....	25
3. Parte sperimentale.....	26
3.1 Set-up di reazione	26
3.1.1 Reattore tubolare di vetro	26
3.1.2 Sistema di riscaldamento	27
3.1.3 Sistema di iniezione.....	27
3.1.4 Sistema di accumulo della miscela uscente	28
3.1.5 Altre apparecchiature utilizzate	29
3.2 Quantificazione di reagenti e prodotti e bilanci di materia	29
3.3 Analisi cromatografiche	30
3.4 Analisi GC-MS.....	31
3.5 Analisi termogravimetrica.....	31
3.6 Determinazione dell'area superficiale	33

3.7	<i>Analisi di diffrazione a raggi X</i>	34
3.8	<i>Analisi con SEM-EDS</i>	35
3.9	<i>Catalizzatori utilizzati e sintesi</i>	36
3.9.1	Sintesi di <i>t</i> -ZrO ₂ ad alta area superficiale	36
3.9.2	Sintesi di un ossido misto Ti/Zr/O caratterizzato da rapporto atomico Zr/Ti pari a 3	38
3.9.3	Sintesi di ossido di niobio (Nb ₂ O ₅).....	40
3.9.4	TiO ₂ DT-51.....	41
4.	Risultati e discussione	42
4.1	<i>Condizioni di reazione e pretrattamento del catalizzatore</i>	42
4.2	<i>Effetto dell'area superficiale</i>	43
4.2.1	Caratterizzazione del catalizzatore fresco	43
4.2.2	Test catalitici	44
4.2.3	Caratterizzazione post reazione	47
4.3	<i>Effetto dei dopanti</i>	48
4.3.1	Confronto tra ossidi di metalli di transizione	48
4.3.1.1	Caratterizzazione catalizzatori freschi	48
4.3.1.2	Test catalitici	48
4.3.1.3	Caratterizzazione post reazione	52
4.3.2	Ti/Zr/O: attività catalitica nella reazione di CTH	52
4.3.2.1	Caratterizzazione catalizzatore sintetizzato	52
4.3.2.2	Test catalitici su TZO-1:3	54
4.3.2.3	Caratterizzazione post-reazione	56
4.3.3	Effetto della concentrazione sull'attività dei catalizzatori	57
4.3.3.1	Test catalitico su <i>t</i> -ZrO ₂ -250.....	57
4.3.3.2	Test catalitici su TZO-1:3	59
4.3.3.3	Confronto tra i due catalizzatori in sistemi diluiti	61
4.3.4	Effetto della temperatura sulla prestazione di TZO-1:3	62
4.3.4.1	Test catalitici	63
4.3.5	Effetto del tempo di contatto sulla prestazione di TZO-1:3	66
4.3.5.1	Test catalitici	66
5.	Conclusioni	69
6.	Bibliografia e sitografia	71

Sigle utilizzate

AL: acido levulinico

AF: acido formico

ML: metil levulinato

EL: etil-levulinato

EtOH: etanolo

GVL: γ -valerolattone

MTHF: metil-tetraidrofurano

CTH: catalytic transfer hydrogenation

MPV: Meerwein-Ponndorf-Verley

TGA: analisi termogravimetrica

SEM: microscopio a scansione elettronica

EDS: spettroscopia a dispersione di raggi X

XRD: diffrazione a raggi X

GC: gas cromatografia

1. Introduzione

1.1 I principi della Green Chemistry

Prima della fine degli anni '90, i problemi relativi all'impatto ambientale dei processi produttivi erano noti ma non venivano razionalizzati e affrontati in maniera sistematica. Rendersi conto che molte delle attività antropogeniche contribuivano in maniera ingente alle emissioni di gas serra in atmosfera e, in generale, all'inquinamento ambientale ha portato le industrie a rivedere le loro politiche di produzione per regolamentare e attenuare i possibili effetti sull'ambiente. Nel 1998 Paul Anastas e John Warner stilavano alcune linee guida relative alla sostenibilità dei processi produttivi dell'industria chimica, le quali sono focalizzate sulla prevenzione del danno piuttosto che sulla limitazione delle conseguenze. Nacque così la *Green Chemistry* e le sue dodici linee guida, elencate di seguito:

- *Prevenzione* – progettare processi in modo da evitare o limitare al massimo la formazione di rifiuti, limitando quindi il trattamento dei reflui a valle del processo.
- *Economia atomica* – ottimizzazione dei processi sintetici al fine di incorporare il maggior numero possibile di atomi dei reagenti nei prodotti.
- *Sintesi chimiche meno pericolose* – la progettazione di metodologie di sintesi che partano da reagenti non tossici per l'uomo e per l'ambiente e che portino a prodotti (e intermedi) con le stesse caratteristiche.
- *Design di prodotti chimici più sicuri* – la progettazione di prodotti chimici con elevata efficienza e funzionalità ma a basso impatto ambientale.
- *Solventi e ausiliari più sicuri* – l'eliminazione dell'utilizzo di sostanze ausiliarie, come solventi o agenti separanti. Se necessari, devono essere sostanze non nocive per l'uomo o l'ambiente.
- *Migliorie all'efficienza energetica dei processi* – la diminuzione dell'utilizzo di processi ad alta richiesta energetica in favore di quelli che richiedono condizioni blande.
- *Riduzione della presenza di derivati* – la diminuzione o l'eliminazione dell'utilizzo di gruppi protettori in modo da limitare il numero di step del processo massimizzando l'efficienza.
- *Utilizzo di catalizzatori* – l'utilizzo prevalente di processi catalitici altamente selettivi rispetto a processi stechiometrici.

- *Design di prodotti degradabili* – la progettazione di prodotti che a fine vita degradino in molecole innocue che non persistano nell'ambiente.
- *Analisi in tempo reale* – lo sviluppo di tecniche di analisi per il monitoraggio *in-situ* dell'eventuale formazione di sostanze pericolose.
- *Utilizzo di sostanze intrinsecamente più sicure* – l'utilizzo di sostanze di natura e proprietà tali da minimizzare il rischio potenziale del verificarsi di incidenti.¹

I principi sopracitati sono tutt'oggi di fondamentale importanza per la ricerca accademica e per la messa a punto di nuovi processi produttivi. In particolare, i principi relativi all'utilizzo di reagenti derivanti da biomassa e lo sviluppo di catalizzatori altamente selettivi rappresentano il contesto in cui si colloca il seguente lavoro di ricerca.

1.2 Biomasse e bioraffinerie

1.2.1 Biomasse

La necessità di una maggiore sostenibilità e circolarità delle produzioni industriali al fine di diminuire l'impatto ambientale ad esse annesso ha spinto le industrie ad utilizzare biomasse come materie prime per via della loro intrinseca rinnovabilità. Le biomasse sono definite dalla Direttiva Europea 2009/28/CE come "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani".² Le biomasse si dividono in base alla loro origine in tre macrocategorie: biomasse di prima, di seconda e di terza generazione. Le prime tra queste sono quelle che derivano da colture utilizzate anche per la produzione di alimenti, quali per esempio il grano o il mais, il cui utilizzo tuttavia rappresenta un problema di natura etica in quanto potrebbe portare ad una competizione tra il settore alimentare e quello di produzione chimica.³ Le biomasse di seconda generazione,³ al contrario, sono derivanti da colture non di utilizzo alimentare, foreste a ricrescita veloce, scarti delle colture primarie, rifiuti solidi urbani, ecc. e per questo motivo il loro utilizzo per la produzione chimica è altamente incoraggiato dalle legislazioni. Infine, le biomasse di terza generazione sono derivanti da modifiche genetiche di coltivazioni energetiche o alimentari atte a facilitarne l'utilizzo come materia prima per la chimica.⁴ I vantaggi dell'utilizzo di biomasse⁴ sono evidenti se si considera la loro rigenerazione come materia prima richiede brevi lassi di tempo (alcuni mesi o pochi anni) e soprattutto la loro ampissima disponibilità, al contrario delle fonti fossili che invece hanno

lunghe tempi di rigenerazione e una moderata disponibilità. Gli unici svantaggi connessi all'utilizzo di biomasse, oltre ai già citati conflitti con l'industria alimentare, sono relativi ai processi a valle: questi non sempre sono più semplici e più economici di quelli tradizionali della petrolchimica, oggetto di ottimizzazione continua da decenni, e dunque in questo ambito è necessaria ancora un'intensiva azione da parte della ricerca.

1.2.2 Bioraffinerie

Con bioraffineria si intendono tutti quei processi produttivi e di trasformazione che partono da materie prime rinnovabili, in particolare biomasse, al fine di ottenere energia, combustibili e *chemicals*. In essa sono applicate molte tecnologie ibride derivanti da diversi campi come la chimica, le biotecnologie e agrotecnologie.⁵ L'idea che risiede alla base della bioraffineria è quella di massimizzare il valore derivante dalle biomasse, materie prime complesse, producendo energia e *chemicals* con processi altamente integrati e con la conseguente valorizzazione di coprodotti e sottoprodotti.⁶ In generale, le bioraffinerie si distinguono sulla base della materia prima che viene alimentata nei processi e quindi si individuano tre maggiori categorie ovvero le bioraffinerie a partire da trigliceridi, da scarti organici misti e da carboidrati e lignina.⁷ Le bioraffinerie con questo tipo di alimentazione sono divise a loro volta in tre differenti tipologie: la prima è quella a base di colture, che utilizza materie prime come i cereali o il mais; la seconda è la bioraffineria verde, che utilizza prodotti derivati da biomasse umide quali erba, erbe mediche, trifoglio o cereali non maturati; la terza, invece, è incentrata sull'utilizzo delle materie prime lignocellulosiche e dunque utilizza biomasse e scarti secchi contenenti cellulosa o i suoi derivati.⁸ Considerando le problematiche di tipo etico connesse all'utilizzo di colture legate all'alimentazione, gli ultimi due modelli di raffineria citati sono quelli che riscontrano un maggiore successo, sebbene anche la prima tipologia risulti attiva in aree con larghe eccedenze agricole.

1.2.3 Materiali lignocellulosici

I materiali lignocellulosici rappresentano la tipologia di biomassa più utilizzata e di maggiore interesse a livello industriale. Essendo una biomassa di seconda generazione, il suo utilizzo non genera conflitti d'interesse con l'alimentazione umana e, inoltre, possedendo una struttura complessa e diversificata, presenta applicazioni molto varie. Infatti, i materiali lignocellulosici sono costituiti da diverse componenti con strutture e proprietà chimico fisiche differenti (**Figura 1**):

- Cellulosa – corrisponde al 38-50% della parte vegetale ed è un polimero naturale prodotto dal ripetersi regolare di molecole di β -glucosio legate tra loro mediante legami 1,4 β -glucosidici. Questo, unito ai molteplici legami ad idrogeno tra le diverse catene polimeriche della cellulosa fa sì che la cellulosa possieda una struttura cristallina e fibrosa.
- Emicellulosa – corrisponde al 23-32% della parte vegetale ed è un polimero di composizione irregolare formato da più tipologie di monosaccaridi, sia esosi che pentosi e desossi-esosi, e per questo motivo la sua struttura è principalmente amorfa.
- Lignina – corrisponde al 15-25% della massa della parte vegetale ed è definito come un biopolimero tridimensionale dalla struttura per lo più costituita da composti fenolici. I maggioritari sono alcol cumarilico, coniferilico e sinapilico che variano nelle quantità a seconda del tipo di materiale lignocellulosico.⁹ Questa struttura complessa è estremamente rigida ed è quella che garantisce resistenza alla pianta.

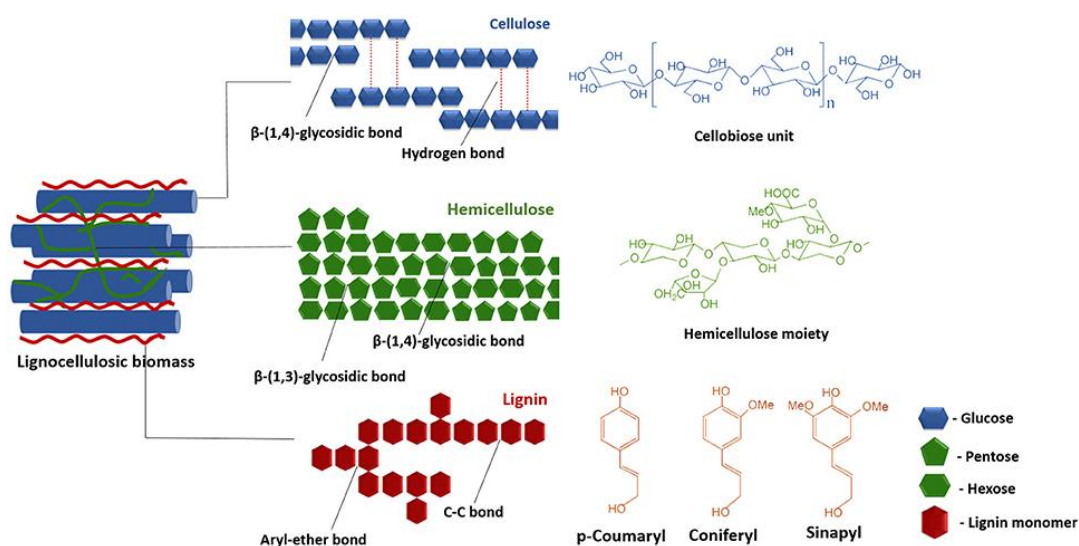


Figura 1. Struttura di cellulosa, emicellulosa e lignina.⁹

1.2.4 Trattamenti delle biomasse

Per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto dalle biomasse è necessario comprendere la loro differente natura rispetto alle fonti fossili. Queste ultime sono per lo più composte da carbonio e idrogeno ed hanno bisogno di essere funzionalizzate durante i processi successivi per ottenere composti chimici via via più complessi e funzionalizzati. Al contrario, la biomassa è costituita da composti ricchi di ossigeno (rapporto C/O quasi unitario) ed eteroatomi (ad esempio azoto). Come precedentemente detto, per ottenere intermedi utili per la sintesi chimica o combustibili,

la biomassa deve essere trattata con processi innovativi che portino ad una depolimerizzazione e semplificazione dei suoi componenti. I trattamenti di lavorazione di materie prime rinnovabili si suddividono in chimici, biochimici e termochimici. I trattamenti termochimici si basano sul concetto di degradazione delle biomasse attraverso l'utilizzo di alte temperature e pressioni in ambiente inerte o ossidante.⁶ Si distinguono a loro volta in differenti processi¹⁰ (**Figura 2**):

- Combustione diretta – in atmosfera altamente ossidante e a temperature di circa 900 °C la biomassa viene convertita per lo più in energia, utilizzata in diversi ambiti.
- Pirolisi – in atmosfera priva di ossigeno e a temperature tra 400 e 600 °C, si ottengono dalla biomassa una frazione solida, una gassosa e una liquida. La frazione solida chiamata “*char*” è per lo più composta da residui carboniosi che conferiscono leggerezza e porosità ma un basso contenuto energetico. La frazione gassosa, invece, è per lo più composta da CO, CO₂, acqua e una piccola frazione di composti organici leggeri ed ha un moderato contenuto energetico, perciò viene usato come *fuel gas*. La frazione liquida, più pregiata, è chiamata “bio-olio” ed è composta da una frazione acquosa e molecole ad elevato contenuto di ossigeno come acidi carbossilici, alcoli, idrossi-chetoni, ecc. Essendo intrinsecamente instabile e a basso contenuto energetico, viene utilizzato come materia prima per ulteriori raffinazioni.
- Distillazione – da questo tipo di trattamento si ottengono diversi composti isolabili come fase gas e come fase solida carboniosa. Si ha anche una fase liquida catramosa nota come “*tar*”.
- Gassificazione – in ambiente carente di ossigeno e ad alta temperatura si ottiene una miscela da diversi componenti quali *syngas* (CO/H₂), acqua, metano e anidride carbonica. Inoltre, in queste condizioni, si ha la formazione della fase liquida viscosa “*tar*” e di residui solidi carboniosi. Sopra i 600 °C aumenta la resa in fase gassosa e perciò, essendo quest’ultima quella d’interesse, si utilizzano di solito queste temperature. Il processo è esotermico e dunque può essere accoppiato ad altre reazioni endotermiche per rendere il sistema auto-termico. Di solito si accoppia allo *steam-reforming* del metano, un processo che genera gli stessi prodotti ma con un *syngas* più ricco in idrogeno per via della presenza di acqua. La corrente di *syngas* ottenuta da questi processi può andare incontro direttamente ad ulteriori trasformazioni come la reazione di Fischer-Tropsch.

- Idro-gassificazione – è un trattamento che mira alla liquefazione della biomassa per ottenere un quantitativo maggiore della frazione liquida rispetto agli altri processi. È effettuato utilizzando acqua e alte pressioni alla temperatura di circa 450°C.

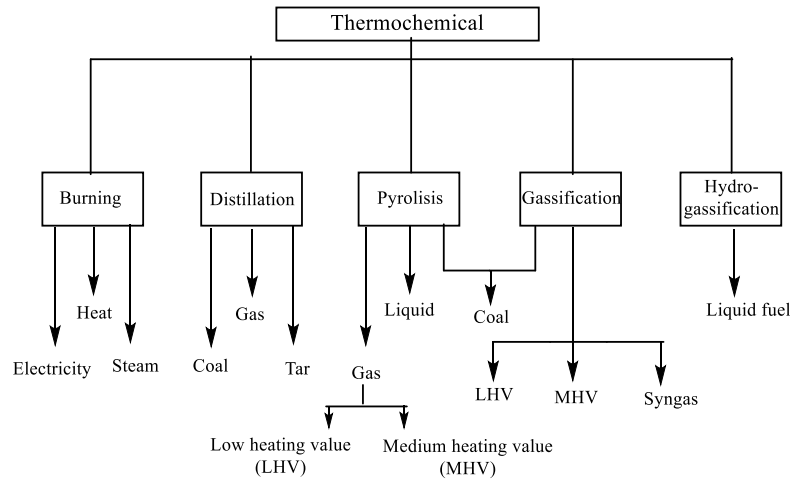


Figura 2. Riassunto trattamenti termochimici della biomassa

Per quanto riguarda i processi chimici e biochimici (**Figura 3**), si ha una separazione dapprima fisico-chimica delle tre componenti lignina, emicellulosa e cellulosa mediante processi di frazionamento (ad esempio *steam-explosion*) e poi tramite processi successivi s'intende ottenere delle molecole piattaforma. In particolare, i processi chimici sono per lo più quelli di idrolisi acida in presenza di acidi minerali (acido cloridrico e solforico) o acidi organici (acido ossalico e acetilsalicilico)¹¹ utilizzati per velocizzare il processo di idrolisi acquosa. Durante il trattamento viene inizialmente idrolizzata l'emicellulosa, con struttura amorfa, e poi viene degradata la cellulosa, più recalcitrante per via della sua struttura cristallina, in misure diverse a seconda delle condizioni acide. I processi biochimici sono, invece, digestioni anaerobiche e più raramente aerobiche e fermentazioni effettuate a basse temperature.¹⁰

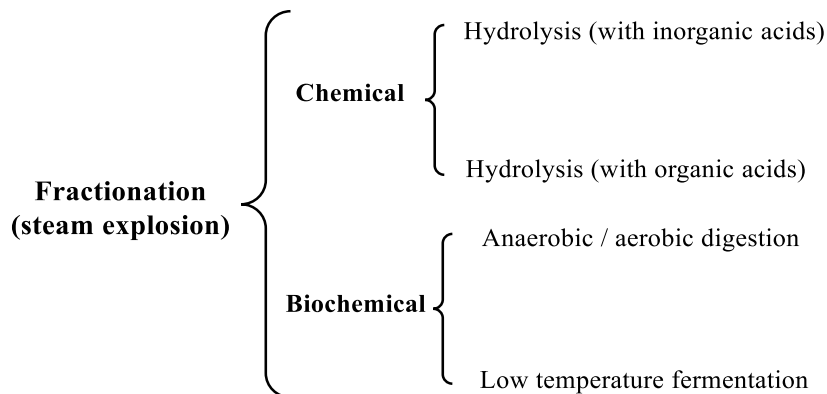


Figura 3. Riassunto dei trattamenti della biomassa.

1.2.5 Glucosio come molecola piattaforma

Il glucosio, noto anche come destrosio, è il principale monosaccaride esoso con funzionalità aldeidica presente in natura. La sua formula bruta è $C_6H_{12}O_6$ ed esiste in due forme enantiomeriche: il maggioritario è destrosio ed il minoritario levogiro.¹² Ha tre possibili strutture che sono in equilibrio tra loro (**Figura 4**): una è quella lineare, le altre due prevedono la formazione di un anello a sei atomi (anello piranosico) per via dell'attacco dell'ossidrile dell'atomo di carbonio 5 sul carbonile dell'aldeide 1. Queste ultime differiscono solo per le reciproche posizioni del gruppo alcolico CH_2OH e dell'ossidrile del carbonio 1 (**Figura 4**), se si trovano dalla stessa parte dell'anello si avrà l'isomero beta, diversamente l'isomero alfa.

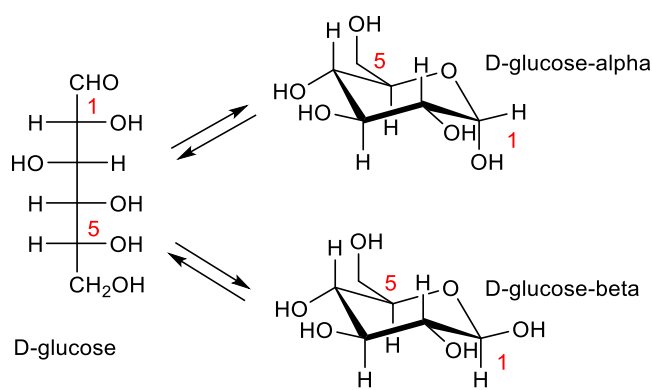


Figura 4. Possibili strutture del glucosio.

Il D-glucosio viene prevalentemente ottenuto dalla idrolisi della cellulosa. La sua importanza è determinata dal fatto che attraverso svariate reazioni si ricavano da esso molecole piattaforma ad alto valore aggiunto. Le principali sono elencate di seguito (Figura 5):¹³

1. Acido glucarico – si ottiene tramite reazione di ossidazione del glucosio ed è considerato un possibile *building block* per la produzione di polimeri.
2. Acido succinico – si ottiene per via fermentativa ed è una molecola di partenza per la sintesi di tetraidrofurano e i derivati di γ -butirro-lattone.
3. Acido lattico – si ottiene per via fermentativa e trova applicazione per la produzione di acido acrilico e propilen-ossido e nel campo dei biopolimeri.
4. Sorbitolo – si ottiene per idrogenazione e si utilizza per la produzione di isosorbide a sua volta utilizzato nel campo dei polimeri.
5. Acido 3-idrossipropanoico – si ottiene per via fermentativa ed è una molecola piattaforma di acido acrilico e derivati.

6. Idrossimetilfurfurale – si ottiene per isomerizzazione del glucosio a fruttosio e successiva disidratazione ed è utilizzato come monomero e come additivo alto ottanico e cetanico per i carburanti.

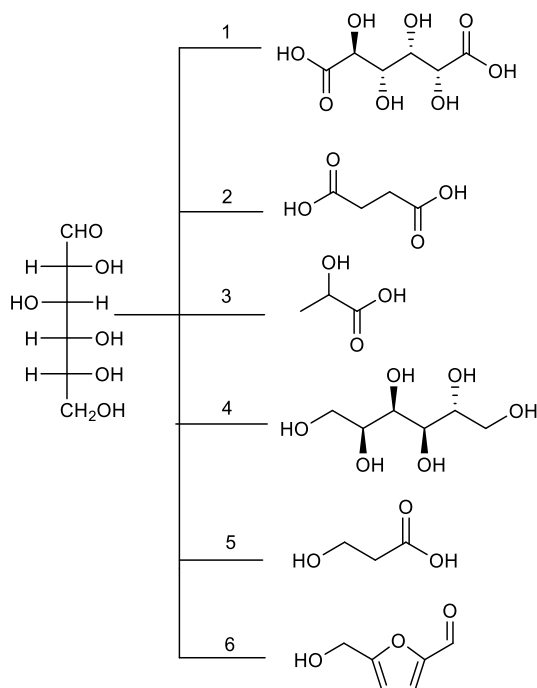


Figura 5: Molecole piattaforma citate ottenute dal glucosio.

1.2.6 Bioetanolo

Dalla materia prima lignocellulosica, come già detto, è possibile ottenere zuccheri, i quali possono essere impiegati per la produzione di bioetanolo, utilizzabile come combustibile o come *building block*.⁷ Le principali materie prime dalle quale si ottiene bioetanolo sono paglia derivante da riso, grano, mais e bagasse di canna da zucchero. La sola paglia di riso, che è il più abbondante tra i materiali di scarto citati, può portare alla produzione di 205 milioni di litri di bioetanolo all'anno.¹⁴

Il processo di produzione parte dalla separazione delle tre frazioni del materiale lignocellulosico ovvero lignina, cellulosa ed emicellulosa. In seguito a questo passaggio, che avviene con i processi citati in precedenza, per l'emicellulosa e la cellulosa ci sono due strade possibili: la saccarificazione e la fermentazione simultanee o la saccarificazione seguita dalla fermentazione. Il processo simultaneo è interessante per i suoi bassi costi e per le sue alte rese in bioetanolo ma presenta problemi di ottimizzazione relativi all'utilizzo di enzimi per idrolizzare e microrganismi per fermentare che lavorano a temperature ottimali diverse. Tuttavia, se si ha la possibilità di utilizzare microrganismi tolleranti verso la temperatura, come

dimostrato in diversi studi, il processo *one-pot* rimane preferibile.¹⁵ Per quanto riguarda la lignina, non sono ancora stati individuati microrganismi e relativi enzimi in grado di effettuare la fermentazione dei suoi monomeri per l'ottenimento di bioetanolo.

Lo svantaggio principale dei processi biochimici per produrre etanolo è che, oltre ad essere dipendenti dall'industria alimentare, presentano lunghi tempi di processo, dovuti alle basse velocità delle reazioni biologiche, e problemi di efficienza atomica.¹⁶ Per questi motivi, la produzione di etanolo a partire da molecole complesse derivanti da biomassa con l'utilizzo di catalisi eterogenea è oggetto di interesse per l'industria chimica. La cellulosa, l'emicellulosa, gli oli vegetali e i poli-oli derivati da acidi grassi (xylitolo, sorbitolo e glicerolo) rappresentano possibili substrati per la produzione di bioetanolo attraverso una reazione di idrogenolisi catalizzata.¹⁷ In generale, i catalizzatori utilizzati per questo tipo di processo sono metalli nobili supportati su idrossidi e ossidi inorganici ed i prodotti ottenuti sono alcoli con catena più corta del substrato o molecole con la stessa lunghezza ma con un numero minore di funzioni idrossiliche, come i dioli. La selettività dipende fortemente dalle condizioni utilizzate e dal tipo di catalizzatore. In particolare, ottimi risultati sono stati ottenuti a partire da diversi poli-oli come substrato utilizzando formulazioni contenenti Pd/Fe₃O₄.¹⁸

1.3 Acido levulinico e derivati

1.3.1 Acido levulinico

Come già detto in precedenza, dal trattamento delle materie lignocellulosiche è possibile ottenere diverse molecole piattaforma. Tra queste, l'acido levulinico (AL- nome IUPAC acido 4-ossopentanoico) è stato inserito dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti nella lista dei dodici *top-value chemicals* ottenibili dal glucosio.¹⁹ Il suo valore e il forte interesse della comunità scientifica dipendono dal fatto di possedere una doppia funzionalità, acida e chetonica, che apre la strada per la sintesi di svariati prodotti utili per l'industria chimica.

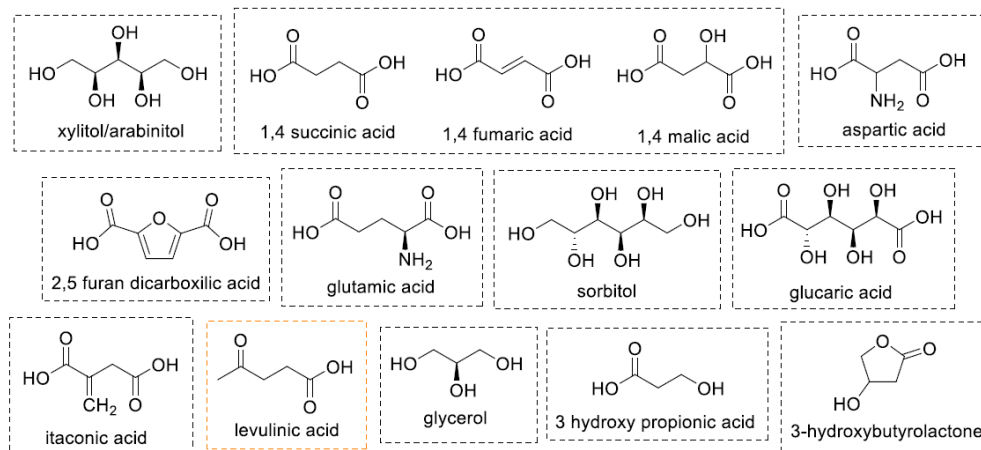


Figura 6: I dodici top-value chemical derivati dal glucosio, in evidenza l'acido levulinico¹⁸

Dal punto di vista chimico-fisico, è un acido solubile in acqua appartenente alla famiglia dei chetoacidi e si presenta come un solido cristallino bianco. La sua struttura e le sue proprietà sono mostrate in **Tabella 1**.

Tabella 1: Proprietà chimico fisiche dell'acido levulinico

Struttura	Nome IUPAC	Formula bruta	CAS	Stato fisico	MW (g/mol)	ρ a 25 °C [g/mL]	T_{fus} [°C]	T_{eb} [°C]
	acido 4- ossopentanoico	$C_5H_8O_3$	123– 76–2	Solido cristallino bianco	116.112	1.134	30– 33	245–246

Partendo da glucosio, attraverso un processo di idrolisi è possibile ottenere acido levulinico. In presenza di un catalizzatore acido, il glucosio viene disidratato a 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) che a sua volta va incontro ad una reidratazione che induce l'apertura dell'anello, portando ad AL e ad un equivalente di acido formico (AF) come coprodotto. Il meccanismo viene riportato nella Figura 6. Diversi studi hanno portato alla luce un modello in grado di massimizzare le rese di AL tenendo conto di diverse condizioni di processo e di reazioni parallele:²⁰ le massime rese si ottengono ad alta concentrazione di acido solforico, utilizzato come catalizzatore per l'idrolisi, e a temperature relativamente basse (150-220 °C).

Una tecnologia molto utilizzata per la produzione di AL è quella di Biofine Renewables LCC Company.²¹ Questa prevede l'utilizzo di un reattore continuo a due stadi che separa i due step della reazione, da cellulosa a 5-HMF e da 5-HMF ad AL, in presenza di acido solforico come catalizzatore. Questa divisione permette al reattore di lavorare nelle condizioni ottimali per ciascuno dei due step e quindi le rese ottenute in tal modo sono di 70-80 % per l'acido levulinico, il che equivale al 50% di resa in massa rispetto alla quantità di zuccheri C6

inizialmente presenti. Lo svantaggio di tale processo risiede nell'utilizzo di un acido minerale e nella difficoltà nelle separazioni e nel riciclo che ne conseguono e per tale motivo è stato proposto l'utilizzo di catalizzatori eterogenei come TiO_2 solfonata, resine a scambio ionico, cloruri di metalli di transizione e catalizzatori nanocompositi supportati.²⁰

Di recente, inoltre, sono stati condotti con successo diversi studi per ottenere acido levulinico con buone rese da zuccheri diversi dal glucosio, come il saccarosio, e da matrici di biomassa diverse, come bagassa e grano di sorgo.

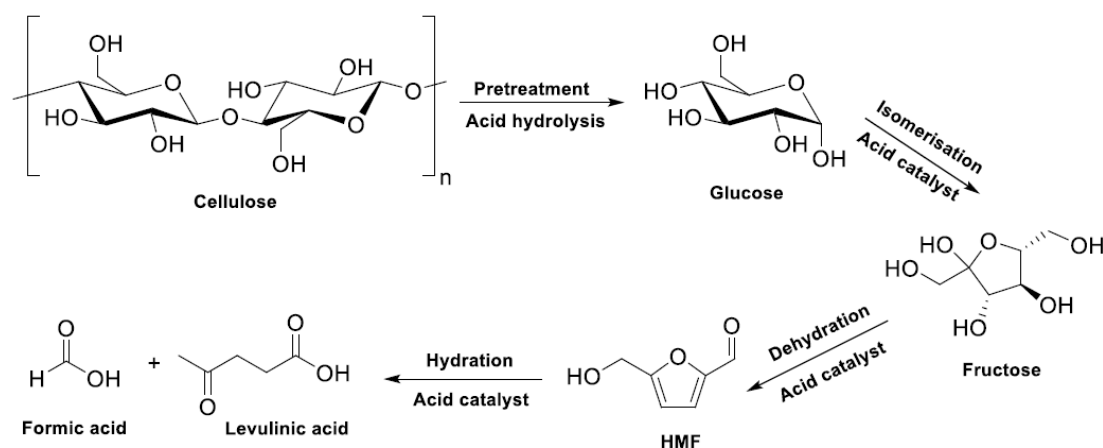


Figura 7. Meccanismo di conversione della cellulosa ad acido levulinico¹⁸

L'acido levulinico e i suoi derivati (**Figura 8**) trovano impiego in diversi settori industriali. Tra questi i principali sono²²:

- Carburanti – a partire da AL si ottengono derivati come metil-tetraidrofurano (MTHF), angelica lattoni e γ -valerolattone (GVL), esteri di levulinato ecc sono utilizzati come additivi per via delle loro proprietà di combustione.
- Farmaceutico – tramite una serie di reazioni concatenate che passano per acido 5-bromolevulinico si arriva alla produzione di δ -ammino acido levulinico, utilizzato nel trattamento fotodinamico del cancro. Se invece AL viene reso un sale di calcio si può utilizzare nel trattamento della tubercolosi.
- Polimeri – differenti molecole sono utilizzate per la produzione di polimeri, come 1,4-butandiolo, e resine come l'acido difenolico.
- Solventi – THF, GVL ed etil-levulinato (EL), sono utilizzati molto spesso come solventi.
- Alimentare – AL e i suoi esteri insieme ad alcuni derivati come gli angelica lattoni sono utilizzati come fragranze e aromi.

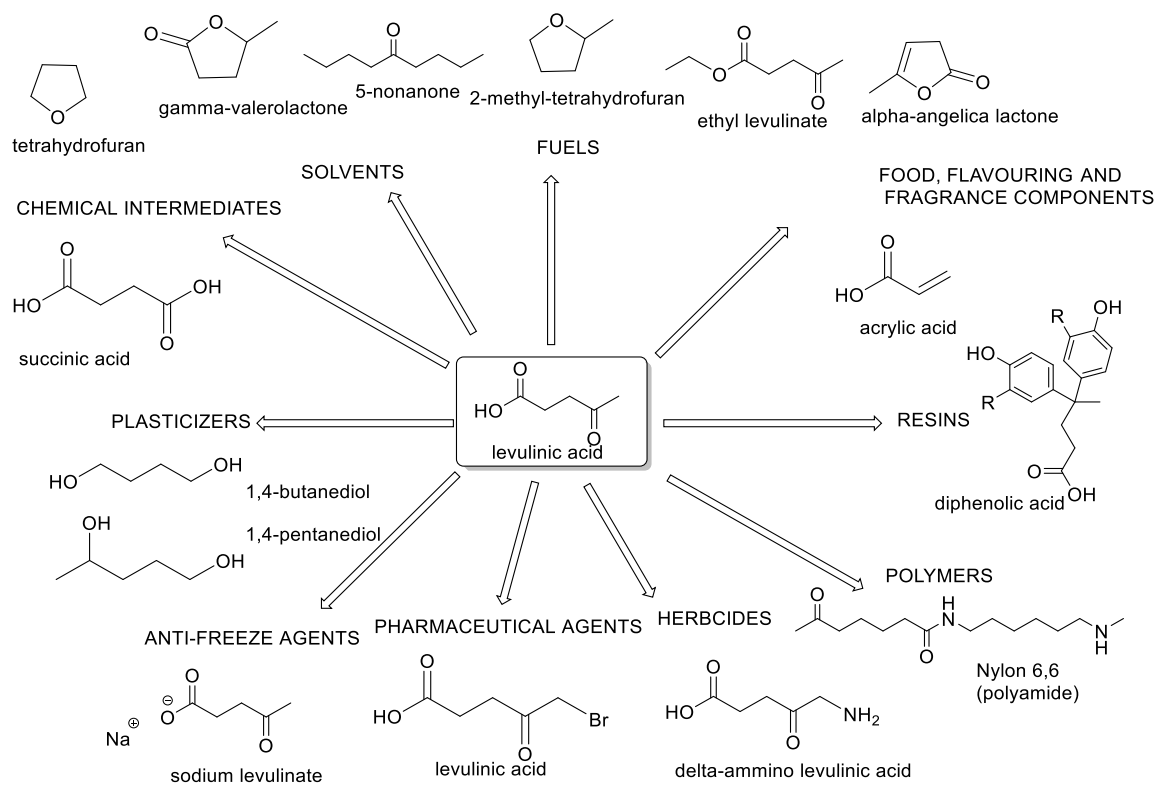


Figura 8. Principali derivati dell'acido levulinico²³

1.3.2 Esteri di acido levulinico

Tra i prodotti di interesse derivati da AL ci sono sicuramente gli esteri, detti alchil-levulinati, che hanno applicazioni come additivi per diesel e carburanti biodiesel;²⁴ oltre che nell'industria degli aromi e delle fragranze. Alcuni, come etil- e butil-levulinato, sono stati studiati come solventi *green*. La sintesi può avvenire principalmente tramite due metodi, l'esterificazione di AL e alcolisi diretta da carboidrati o cellulosa.²⁵ La prima veniva inizialmente effettuata in ambiente acquoso in presenza dell'alcol di interesse con catalisi omogenea di acido cloridrico, ma al giorno d'oggi è largamente preferita la catalisi eterogenea. In generale, si utilizzano materiali dotati di acidità di Brønsted come eteropoliacidi, zeoliti e matrici di Zr sililate. In particolare, i migliori risultati sono stati ottenuti con catalizzatori di dimensione mesometrica. Per quanto riguarda l'alcolisi, quest'ultima si effettua in presenza di polisaccaridi complessi, come cellulosa o carboidrati, ed è catalizzata con buone rese da catalizzatori omogenei come triflati di metalli di transizione e acidi minerali (H₂SO₄). Recentemente, alcuni studi si sono focalizzati sull'impiego di catalizzatori eterogenei, quali resine, eteropoliacidi, zirconia e titania solfonata. In particolare, i migliori risultati sono stati ottenuti con catalizzatori di dimensione nanometrica. La reazione di alcolisi di cellulosa è stata riscontrata essere più selettiva rispetto all'esterificazione di acido levulinico e dunque presenta rese maggiori negli esteri.²⁶

La conversione catalitica degli esteri di acido levulinico è più interessante dal punto di vista industriale per alcune tipologie di reazioni come, ad esempio, le reazioni di idrogenazione catalizzata che verranno discusse più avanti nell'elaborato. Questo si verifica perché gli esteri presentano diverse caratteristiche che li rendono più facilmente trattabili quali punti di ebollizione più bassi rispetto ad AL, minori caratteristiche acide e un migliore gruppo uscente rispetto a quello ossidrilico.²³

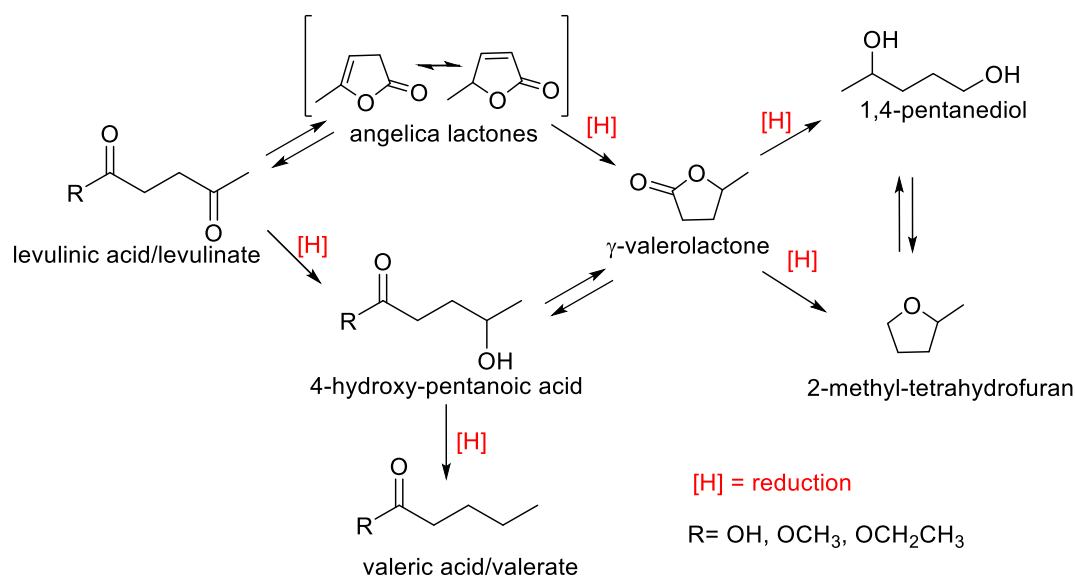
1.4 Riduzione di acido levulinico e dei suoi esteri per l'ottenimento di composti di valore

L'acido levulinico ed i suoi esteri, essendo molecole bifunzionali possono essere valorizzati tramite diverse reazioni e, in particolare, tramite la riduzione di tali gruppi si ottengono molecole ad elevato valore aggiunto. Osservando la riduzione del gruppo chetonico, si ottiene acido 4-idrossipentanoico o il corrispettivo estere e successivamente, in seguito ad un'ulteriore passaggio di disidratazione e riduzione, è possibile ottenere l'acido valerico o il corrispettivo estere. Alternativamente, se acido 4-idrossipentanoico o i suoi rispettivi esteri non vengono immediatamente ridotti, avviene la ciclizzazione a γ -valerolattone (GVL). Differentemente, è stato dimostrato che per ottenere GVL esiste un percorso di reazione alternativo che prevede una iniziale ciclizzazione ad angeliche lattone (α e β) e una successiva riduzione al lattone saturo (GVL). Inoltre, se la reazione viene ulteriormente spinta andando a ridurre anche il gruppo carbossilico, è possibile ottenere 1,4-pentandiolo (1,4-PDO) e/o 2-metiltetraidrofurano (2-MTHF).

Considerando quanto detto sulle possibili reazioni che coinvolgono l'acido levulinico o i suoi esteri, s'intuisce l'esistenza di un complesso meccanismo di riduzione che coinvolge tutti gli intermedi citati. Di seguito, se ne riporta una versione semplificata in **Schema 1**. Si elencano le caratteristiche e gli impieghi delle molecole sopracitate:

- Angelica lattone – esistono in tre forme isomeriche di cui due prevalenti (α e β) e presentano una fragranza aromatica.^{23,27}
- GVL – è un estere ciclico che possiede un odore dolce, per questo motivo viene utilizzato nell'industria cosmetica e alimentare. Presenta bassa tossicità e alto punto di ebollizione può essere utilizzato come solvente green.²⁸

- Acido valerico – è un acido dall’odore pungente, ma i suoi gli esteri sono utilizzati sia nel campo della cosmesi e dell’industria alimentare sia nel campo dei plastificanti e lubrificanti a seconda del residuo estereo presente.²⁴
- 1,4-PDO – grazie alla sua funzionalità alcolica viene utilizzato come monomero per sintesi di poliesteri e come plastificante.²⁹
- 2-MTHF – è un possibile additivo per carburanti ed è anche un solvente green molto usato in sintesi organica per via del suo punto di ebollizione elevato.¹⁹



Schema 1. Possibile meccanismo di riduzione di acido levulinico e dei suoi esteri.

1.4.1 Idrogenazione di acido levulinico e dei suoi esteri: approccio tradizionale

Come precedentemente mostrato, è necessario ridurre AL e i suoi esteri per l’ottenimento di prodotti di interesse, in particolare GVL. Il primo approccio possibile per la riduzione è quello che prevede l’utilizzo di idrogeno molecolare. La letteratura propone diversi possibili metodi per effettuare la reazione in questione. Il più classico tra questi prevede sistemi discontinui (autoclavi) in fase liquida, in pressione di idrogeno e con catalisi omogenea di complessi di metalli nobili. Tra i catalizzatori di questo tipo Ru(acac)₃ o il suo equivalente con trifenil-fosfine come sostituenti hanno riportato ottimi risultati.³⁰ Le rese e le selettività in GVL ottenute con questo approccio sono elevate, tuttavia risente di diversi svantaggi quali l’elevato costo del catalizzatore, imputabile alla natura del metallo utilizzato e alla complessa sintesi dei leganti; il costo e i problemi di sicurezza legati all’uso di condizioni di reazione molto spinte (pressioni di idrogeno maggiori di 65 bar); e i problemi di separazione e riciclo del catalizzatore omogeneo

dai prodotti di reazione, che a loro volta necessitano di ulteriori purificazioni. Per ovviare alla complessità e ai costi elevati degli impianti utilizzanti la catalisi omogenea, sono stati studiati sistemi catalitici eterogenei per la fase liquida centrati su metalli nobili come Pt, Ru e Re supportati.³¹ A tali sistemi, in alcuni casi, sono stati affiancati dei co-catalizzatori, come acidi e acqua³¹, per migliorare l'attività e la selettività dei sistemi.³² L'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili assicura elevate rese e selettività, ma implica un ingente costo, per questo motivo la ricerca si è orientata sull'impiego di metalli di transizione meno costosi ma ugualmente attivi come Ni³³ o Cu supportati^{31,34}. L'utilizzo di catalizzatori eterogenei ha permesso il passaggio dalla modalità operativa "batch" in fase liquida ad un impianto di tipo continuo a letto fisso e, in aggiunta a ciò, la possibilità di lavorare in fase gas.³¹ Quest'ultima possibilità permette l'utilizzo di basse pressioni per ottemperare ai problemi di sicurezza. Nella seguente **Tabella 2** sono riportati i risultati più di rilievo per quanto riguarda la reazione di riduzione in questione.

Tabella 2. Riassunto prove catalitiche più rilevanti per quanto riguarda l'idrogenazione di AL (o derivati) a GVL riportati in letteratura³¹

Catalizzatore	Condizioni	T [°C]	Conversione AL [%]	Selettività GVL [%]	Rese GVL [%]
PtO₂	Batch, etere di-etilico, H ₂ (2-3 bar)	25	-	-	87
Ni Raney	Batch, no solvente, H ₂ (50 bar)	220	-	-	94
Re black	Batch, no solvente, H ₂ (148 bar)	106	100	71	71
5 wt % Ru/C	Batch, 1,4 diossano, H ₂ (55 bar)	150	80	90	72
5 wt % Pt/C	Batch, 1,4 diossano, H ₂ (55 bar)	150	13	80	10
5 wt % Re/C	Batch, 1,4 diossano, H ₂ (55 bar)	150	7	80	6
5 wt % Pd/C	Batch, 1,4 diossano, H ₂ (55 bar)	150	30	90	27

5 wt % Ni/C	Batch, 1,4 diossano, H ₂ (55 bar)	150	2	20	0.4
5 wt % Ru/TiO₂	Batch, etanolo/acqua, H ₂ (12 bar)	130	81	87	71
5 wt % Ru/C	Batch, etanolo/acqua, H ₂ (12 bar)	130	99	89	89
5 wt % Ru/Al₂O₃	Batch, etanolo/acqua, H ₂ (12 bar)	130	94	80	76
5 wt % Ru/SiO₂	Batch, etanolo/acqua, H ₂ (12 bar)	130	98	76	75
5 wt % Ru/Al₂O₃	Batch, sCO ₂ (105 bar) H ₂ (145 bar)	150	99	99	99
Ru/C	Batch, no solvente, H ₂ (12 bar), 50h	25	100	97.5	97.5
Ru/C	Batch, no solvente, H ₂ (12 bar), 45 min	190	100	100	100
5 wt % Ru/C e Amberlyst-70	Batch, co-catalizzatore acido e acqua, H ₂ (30 bar)	70	100	100	100
5 wt % Ru/C	Fase vapore, H ₂ (1 bar)	265	100	98.6	98.6
5 wt % Pd/C	Fase vapore, H ₂ (1 bar)	265	100	90	90
5 wt % Pt/C	Fase vapore, H ₂ (1 bar)	265	100	30	30
5 wt % Cu/SiO₂	Fase vapore, WHSV = 0.513 h ⁻¹ , H ₂ (10 bar)	265	100	99.9	99.9
CuO/Cr₂O₃	Fase vapore	200	100	100	100

1.4.2 Riduzione tramite trasferimento di idrogeno in fase liquida

L'utilizzo di idrogeno molecolare come agente riducente porta ad ottimi risultati ma comporta diverse problematiche correlate alle alte pressioni di idrogeno necessarie. L'impiego di queste pressioni comporta problemi di sicurezza ed elevati costi per le infrastrutture su scala industriale, ponendo una barriera economica allo sviluppo di processi di valorizzazione delle biomasse condotti in tal modo.³⁵

Le molecole organiche, come gli alcoli, rappresentano un'alternativa rinnovabile all'idrogeno molecolare per la riduzione di legami chimici poiché sono in grado di agire da donatori di idrogeno in presenza di opportuni sistemi catalitici, in un processo chiamato *catalytic hydrogen transfer* (CTH). L'utilizzo di molecole organiche liquide allevia i problemi di sicurezza inerenti all'impiego di elevate pressioni e riduce il costo economico complessivo del set-up di reazione, in quanto prevede l'utilizzo di condizioni di reazione più blande e di molecole donatrici organiche largamente disponibili e spesso derivanti da biomasse. Inoltre, la bassa capacità idrogenante della maggior parte di queste permette un maggiore grado di controllo nella reazione ottenendo migliori selettività e la possibilità di condurre idrogenazioni parziali.³⁵ La reazione è efficace su diverse tipologie di gruppi funzionali che prevedono la presenza di legami saturi ed insaturi, come $C\equiv C$, $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N\equiv N$, $C-O$, $C-N$, $C-S$, $C-X$ (con $X = \text{alogeno}$).³⁶ La reazione CTH si può effettuare attraverso catalisi omogenea o eterogenea, ma quest'ultima rimane preferibile per via dei problemi di separazione e degli annessi costi legati all'utilizzo di catalizzatori omogenei. Il meccanismo in presenza di catalizzatore eterogeneo può essere di due tipologie:

- “*Direct hydrogen-transfer*” - con questo meccanismo, grazie alla presenza di siti acidi e basici di Lewis sul catalizzatore, è possibile trasferire l'idrogeno posizionato in alfa sull'alcol al carbonile della molecola bersaglio, con un meccanismo noto come Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Nel dettaglio, come si vede in **Figura 9a**, il sito acido di Lewis coordina l'ossigeno dell'alcol donatore e quello del gruppo carbonilico da ridurre, formando uno stato di transizione ciclico a sei membri che coinvolge l'idrogeno in alfa (rosso). Il sito basico, invece, coordina l'idrogeno da donare (blu). A questo punto, entrambi gli atomi di idrogeno coinvolti vengono trasferiti alla molecola bersaglio e l'alcol donatore si converte nel corrispondente chetone o aldeide.
- “*Metal hydride route*” - con questo meccanismo, al contrario di quanto visto precedentemente, si formano mono o di-idruri metallici, a seconda che venga adsorbito superficialmente solo l'idrogeno in alfa al carbonile o anche quello dell'alcol.

Successivamente, gli idruri si trasferiscono alla molecola target. I due meccanismi sono distinguibili solamente se si utilizzano molecole deuterate: nel caso del meccanismo mono-idruro si osserva il mantenimento dell'identità propria degli atomi di idrogeno coinvolti; al contrario, nel meccanismo di-idruro, i due atomi di idrogeno diventano indistinguibili.³⁷ In **Figura 9b**, si riporta un meccanismo semplificato generale per il percorso di reazione in questione.

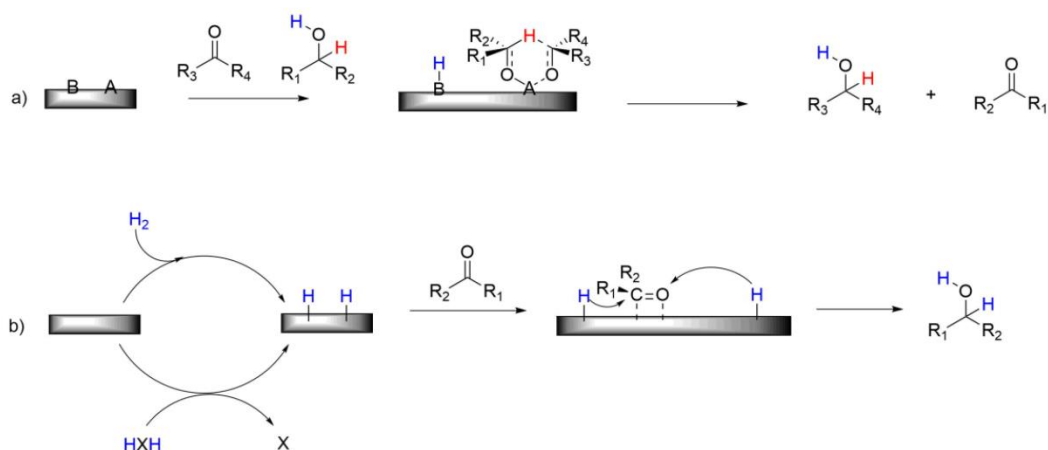


Figura 9. a) meccanismo MPV; b) meccanismo metal-hydride generalizzato.

1.4.2.1 Catalizzatori per la reazione di CTH

Inizialmente, i catalizzatori utilizzati per il processo sono stati per lo più metalli nobili, già testati come molto attivi per le reazioni di idrogenazione e idrogenolisi. La forma più comune impiegata è stata quella delle nano-particelle metalliche con alta area superficiale supportate su diverse tipologie di materiali sia inerti, come il carbone attivo, che con siti acidi o basici.³⁵ I risultati migliori per la reazione di CTH su AL e i suoi esteri sono stati ottenuti utilizzando catalizzatori a base di rutenio con differenti supporti³⁸, riportando rese in GVL pari a 93%. In altri lavori è stato utilizzato un catalizzatore a base di Ni-Raney che, in condizioni molto blande, ha riportato rese in GVL pari al 99%.³⁹ Tuttavia, l'utilizzo di metalli nobili rende il sistema catalitico notevolmente costoso e dunque sono stati testati dei catalizzatori a base di ossidi misti ed in particolare, alcuni studi hanno riportato ottimi risultati utilizzando CuNiO⁴⁰ ($Y_{GVL}=95.9\%$) e NiP-CePO₄⁴¹ ($Y_{GVL}=89.9\%$).

Osservando il meccanismo MPV, s'intuisce che ottimi risultati possono essere ottenuti con catalizzatori che possiedono siti acidi e basici di Lewis. Questa caratteristica, come già detto in precedenza, permette l'attivazione simultanea dell'alcol donatore e della molecola bersaglio. In questo senso sono state testate diverse tipologie di materiali tra cui zeoliti dopate con Ti, Sn, Zr

e Hf o sililate e ossidi bulk come ZrO₂, ZrO(OH)₂, MgO, MgO/Al₂O₃.³⁵ Molti studi per la reazione CTH in fase liquida su AL e i suoi esteri si sono concentrati sull'uso di ZrO₂, in entrambe le sue forme cristalline prevalenti, ovvero tetragonale e monoclina, e ZrO₂ supportata. I risultati ottenuti mostrano conversioni pari a 95.1% di estere di AL e una resa in GVL pari a 88.5%.⁴² Altri studi, che riportano conversioni pari al 99.5% e rese del 91% in GVL, hanno utilizzato un catalizzatore a base di Zr supportata su silice (ZrO₂/SBA-15).⁴³ Effettuando modifiche al catalizzatore, per esempio introducendo dei gruppi fenati⁴⁴, si riscontrano ulteriori miglie in nell'attività del catalizzatore dal momento che la presenza di tali gruppi aumenta la basicità del catalizzatore, favorendo la reazione di CTH⁴⁵

Tabella 3. Tabella riassuntiva delle prove catalitiche elencate di CTH in fase liquida su AL e i suoi esteri.

Catalizzatore	T [°C]	Conversione esteri [%]	Resa GVL [%]	Rif.
Ru(OH)/TiO₂	90	>99	93	38
Ni-Raney	rt	-	99	39
CuNiO	200	80	96	40
NiP-CePO₄	180	99.9	90	41
ZrB	200	95.1	88	42
ZrO₂/SBA-15	150	99.5	91	43
Zr-HBA	150	100	94	44

1.4.2.2 Alcoli come molecole donatrici di idrogeno

Gli alcoli rappresentano una categoria di composti ampiamente impiegata come molecola *H-donor* per le reazioni di CTH. Le motivazioni principali sono la loro ampia disponibilità, la possibilità di ottenerli da fonte rinnovabile e la loro abilità peculiare di partecipare a trasferimenti di idrogeno inter- e intra-molecolari.³⁵ La letteratura si è incentrata per lo più sull'utilizzo di alcoli secondari, come l'iso-propanolo, per via della loro migliore efficienza nel ruolo di molecole donatrici. La ragione è insita nella maggiore stabilizzazione dei carbocationi secondari rispetto ai primari per via della presenza dei gruppi alchilici e del loro effetto induttivo.^{39,35,23} Gli alcoli terziari non possono essere utilizzati in quanto non possiedono un idrogeno in alfa da trasferire tramite il meccanismo MPV (**Figura 9a**). Tuttavia, l'utilizzo di alcoli secondari, che presentano una catena alchilica di maggior lunghezza, può dare luogo a reazioni indesiderate favorite. Infatti, dopo aver trasferito il loro atomo di idrogeno si

convertono nei rispettivi chetoni che, in presenza del sistema catalitico acido-base, possono dar luogo a condensazioni aldoliche successive che portano alla formazione di prodotti pesanti, avvelenanti la superficie catalitica. In questo senso, diventa dunque attraente la possibilità dell'utilizzo del metanolo come molecola donatrice: quest'ultimo si converte in formaldeide che, essendo instabile ad elevata temperatura, a sua volta decompone velocemente in prodotti leggeri (CO_x e H_2) separabili facilmente dai prodotti di interesse. Le reazioni di CTH con metanolo vengono condotte in largo eccesso di quest'ultimo che, in generale, viene usato anche come solvente di reazione. In alcuni studi⁴⁵, è stato posto interesse anche nell'utilizzo dell'etanolo (EtOH) come *H-donor* per via della sua abbondanza, non tossicità per l'uomo (rispetto al metanolo). La possibilità di ottenerlo per fermentazione da fonte rinnovabile con facilità lo rende una scelta sostenibile. Inoltre, il carbonio in più presente sulla catena alchilica lo rende un carbocatione più stabile del metanolo e quindi un miglior reagente per la reazione di CTH, delineando una gerarchia di efficacia tra gli alcol proposti: iso-propanolo > etanolo > metanolo.⁴⁶ L'utilizzo di alcoli con basse temperature di ebollizione, come i sopracitati, delinea anche la possibilità del passaggio alla conduzione della reazione dalla fase liquida alla fase gas.

1.5 Riduzione tramite CTH in fase gas di acido levulinico e dei suoi esteri

Come già anticipato, nonostante la reazione di CTH in fase liquida con reattori discontinui abbia portato ad ottimi risultati in quanto a rese e conversioni, la ricerca ha mosso il suo interesse verso la possibilità di condurre la reazione in fase gas e in continuo. Alcuni studi hanno proposto questo approccio per altre molecole target⁴⁷ e il gruppo "Sviluppo Processi Catalitici" del dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" ha intensamente lavorato su questa proposta con diversi studi sull'acido levulinico ed i suoi esteri^{18,23,46} e su altri composti, come la furfurale, con diversi catalizzatori e condizioni.⁴⁸ I principali vantaggi di questo tipo di sistema è che, al contrario di quello batch, che lavora a pressione autogena, è possibile condurre le reazioni a pressione atmosferica e in continuo con potenziali vantaggi in termini di produttività. Questo, oltre ad un vantaggio in termini di gestione e sicurezza, è un vantaggio economico dal momento che i reattori coinvolti in questo tipo di reazione non devono possedere pareti spesse per sostenere la pressione. Un ulteriore beneficio risiede in un più facile recupero del catalizzatore (in pellets) che non deve essere filtrato e ciò, insieme alle altre caratteristiche della fase gas, rende lo scale-up più facile.

1.5.1 Confronto tra reazione di CTH di esteri di AL in batch e in continuo catalizzate da ZrO₂

In uno studio effettuato dal gruppo di ricerca⁴⁶, si confrontano le prestazioni tra reattore batch in fase liquida e reattore continuo in fase gas per la reazione di riduzione di esteri di acido levulinico (metil-levulinato ed etil-levulinato). I test sono stati condotti a parità di catalizzatore (ZrO₂ tetragonale, *t*-ZrO₂) e di temperatura, in presenza di diversi tipi di alcoli. Dai test catalitici effettuati in fase liquida, è stata confermata l'importanza della scelta dell'alcol donatore: in presenza di iso-propanolo, sono state ottenute ottime rese e selettività in GVL mentre in presenza di etanolo e metanolo non sono state prodotte quantità significative. Inoltre, dal momento che i test sono stati condotti su due substrati differenti, è stata individuata una maggiore reattività dell'etil-estere (EL) rispetto al metil-estere (ML) probabilmente dovuta alla maggiore bontà dell'etanolo come gruppo uscente. Per quanto riguarda le prove catalitiche in fase gas, si è notato che nelle condizioni di reazione scelte è stato possibile ottenere ottime rese in GVL utilizzando sia iso-propanolo che etanolo, con risultati solo lievemente migliori per quanto riguarda il primo. Il metanolo, invece, ha mostrato risultati nettamente inadeguati sia in quanto a conversioni che a rese. Nella **Tabella 4** si riportano i risultati ottenuti dai test catalitici in fase liquida e in fase gas.

Tabella 4. Riassunto delle prove catalitiche condotte in fase liquida ed in fase gas. Condizioni per la fase liquida: 0.3 g t-ZrO₂, 40 mL ML/EL (10% wt), T=250 °C, N₂ (10 bar), 500 rpm, t= 8h; condizioni per la fase gas: EL/ML : alcol 1:10, T=250 °C, τ=1s, N₂: EL/ML : alcol 90.1:0.9:9, t=6h.

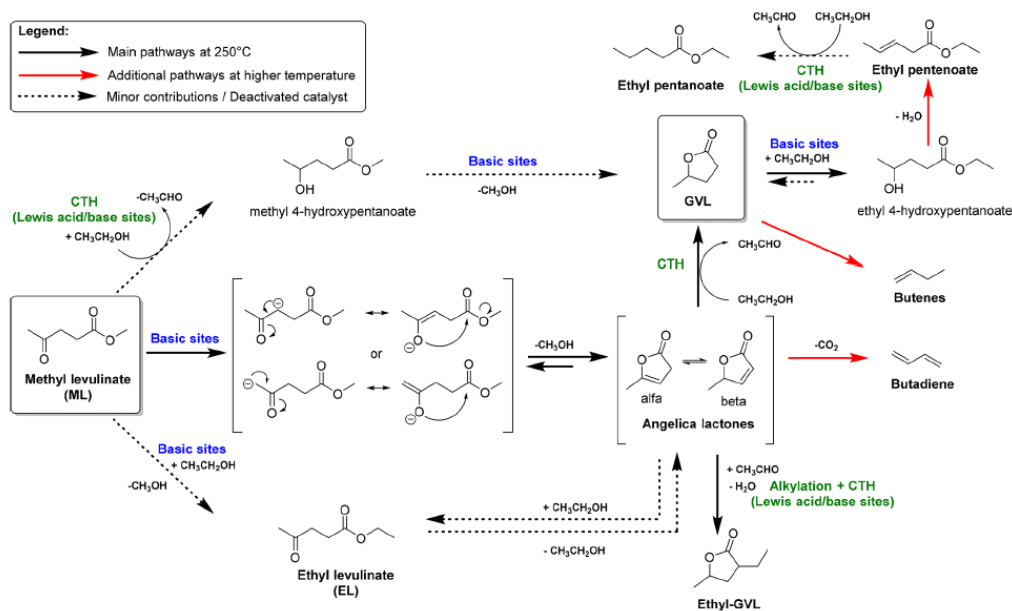
Estere	H-donor	Fase	Conversione estere [%]	Resa GVL [%]
EL	2-PrOH	liquida	31	27
EL	EtOH	liquida	12	8
EL	MeOH	liquida	25	<1
ML	2-PrOH	liquida	21	17
ML	EtOH	liquida	22	6
ML	MeOH	liquida	<5	<2
EL	2-PrOH	gas	100	50
EL	EtOH	gas	90	80
EL	MeOH	gas	90	10
ML	2-PrOH	gas	100	80

ML	EtOH	gas	100	70
ML	MeOH	gas	38	<10

Con i dati ottenuti, per il gruppo di ricerca è stato possibile concludere che la conduzione della reazione in fase gas presenti prestazioni notevoli entro i 300-400 minuti di reazione e confermare l'attività della ZrO₂ tetragonale come catalizzatore per reazioni CTH. Sono, inoltre, state effettuate prove per tempi di reazione più lunghi che evidenziano problemi di disattivazione del catalizzatore scelto. Infine, la possibilità di utilizzare etanolo come molecola donatrice con buoni risultati, al contrario di quanto succede in fase liquida, rende questo set-up ancora più attraente dal punto di vista economico e della sostenibilità. Per questo motivo il gruppo di ricerca ha svolto i successivi approfondimenti sull'ottimizzazione di questa reazione utilizzando prevalentemente etanolo come *H-donor*.

1.5.2 Meccanismo di reazione

In un ulteriore lavoro,²³ il gruppo di ricerca si è concentrato sullo studio della reazione di CTH di metil-levulinato, utilizzando etanolo come molecola donatrice di idrogeno e *t*-ZrO₂ come catalizzatore, al fine di determinare la selettività della reazione in diverse condizioni ed il meccanismo della reazione. In presenza di metil-levulinato come reagente sono stati individuati come prodotti principali il GVL ed il suo corrispondente alchilato, etil-GVL. Insieme a questi, sono stati rilevati anche etil-pentenoati e pentanoati. Tra i prodotti leggeri, individuati tramite le analisi della fase gas, sono stati rilevati buteni, butadieni, etilene, propilene, anidride carbonica e idrogeno. Per confermare le ipotesi maturate dall'osservazione dei prodotti di reazione, sono stati effettuati ulteriori test come alcune reazioni a partire da intermedi della reazione, spettroscopia DRIFT e studi sulla disattivazione del catalizzatore. Analizzando tutti i risultati ottenuti, è stato proposto il meccanismo di reazione riportato nello **Schema 2**.



Schema 2. Meccanismo di reazione proposto dal gruppo di ricerca per quanto riguarda la reazione di riduzione del ML con etanolo in fase vapore.²³

Come si vede nello schema riportato, sono state individuate diverse possibilità per il cammino della reazione ma alcune costituiscono contributi di maggiore importanza rispetto ad altri, nelle condizioni utilizzate.

Un primo possibile meccanismo era precedentemente stato individuato osservando i risultati ottenuti dalla reazione condotta in batch.⁴⁶ Infatti, in tali condizioni, la reazione può procedere attraverso un iniziale CTH che porta a metil-4-idrossipentanoato che a sua volta, tramite ciclizzazione, si converte in GVL. Questo meccanismo è tuttavia prevalente in fase liquida mentre per la fase gas, nelle condizioni riportate, rappresenta una strada minoritaria e difficilmente l'intermedio metil-4-idrossipentanoato viene osservato.

A 250 °C in fase gas, il meccanismo predominante è quello che prevede una iniziale ciclizzazione di ML catalizzata dai siti basici che porta alla formazione angelica-lattoni. Dai risultati ottenuti dalle prove catalitiche effettuate alimentando angelica-lattoni come reagenti, si deduce che avvenga o una reazione di CTH o una reazione parallela di alchilazione e CTH che portano rispettivamente a GVL ed etil-GVL. Il γ -valerolattone può andare incontro ad un'ulteriore reazione di apertura dell'anello (alcolisi) catalizzata dai siti basici generando etil-idrossipentanoato, il quale disidratando forma etil-pentenoati. Inoltre, la reazione di CTH può ulteriormente spingere la riduzione dei pentenoati a valerati. Le prove condotte a temperature superiori hanno permesso di osservare cammini alternativi che portano alla formazione molecole più leggere, principalmente buteni e butadieni.

L'ultima possibilità evidenziata dagli studi è relativa all'ottenimento di EL, che può derivare dalla transesterificazione diretta di ML o dall'alcolisi degli angelica-lattoni ed in generale rappresenta un prodotto minoritario della reazione per tempi brevi. Dagli studi di disattivazione del catalizzatore, tuttavia, è stato possibile osservare il comportamento della reazione nel tempo e individuarne un cambiamento lungo il decorso della reazione. Superato il momento iniziale di equilibratura della reazione, per almento 5-6 ore di reazione la conversione di ML risulta quantitativa con rese elevate in GVL e nei suoi derivati; proseguendo fino a tempi di reazione più lunghi, tuttavia, la reattività tende a modificarsi favorendo la formazione di EL e la conversione cala leggermente. Questo ha dunque permesso di concludere che i siti del catalizzatore tendano a subire una modifica nella loro natura nel tempo e che questo influenzi attivamente il complesso meccanismo della reazione.

2. Scopo

Considerati i possibili vantaggi derivanti dall'ottenimento di sistemi catalitici in grado di promuovere la riduzione di alchil-levulinati in fase vapore sempre più efficienti e performanti, il seguente elaborato di tesi, svolto presso il dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", si pone l'obiettivo di proseguire l'ottimizzazione del catalizzatore coinvolto nella reazione di hydrogen transfer di esteri di acido levulinico con etanolo, lavorando in un sistema che permetta di lavorare in continuo, in fase vapore.

Per ottenere tale risultato, verranno seguite due principali vie: i) l'ottimizzazione della sintesi in modo da ottenere un materiale caratterizzato da una maggiore area superficiale rispetto all'ossido di zirconio già utilizzato dal gruppo di ricerca in precedenza ($t\text{-ZrO}_2$); ii) la preparazione di ossidi misti contenenti Zr e altri metalli, anch'essi ad elevata area superficiale. Per la valutazione del metallo più adeguato alle caratteristiche della reazione saranno eseguiti degli appositi test catalitici su ossidi di metalli di transizione commerciali.

I test condotti su tali catalizzatori saranno atti a determinare l'attività e la selettività nei prodotti di interesse dei diversi sistemi catalitici, in presenza di diverse condizioni di reazione. Lo scopo ultimo dell'elaborato è delineare le caratteristiche specifiche dei vari catalizzatori utilizzati e determinare l'effetto dei vari parametri sperimentali come temperatura, rapporto molare tra reagenti e tempo di contatto sulla prestazione del sistema.

3. Parte sperimentale

3.1 Set-up di reazione

L'impianto continuo in fase gas utilizzato per lo studio della reazione di H-transfer catalizzata sull'estere metilico dell'acido levulinico è costituito da diverse componenti che vengono analizzate singolarmente di seguito. Lo schema di impianto viene riportato in **Figura 10**.

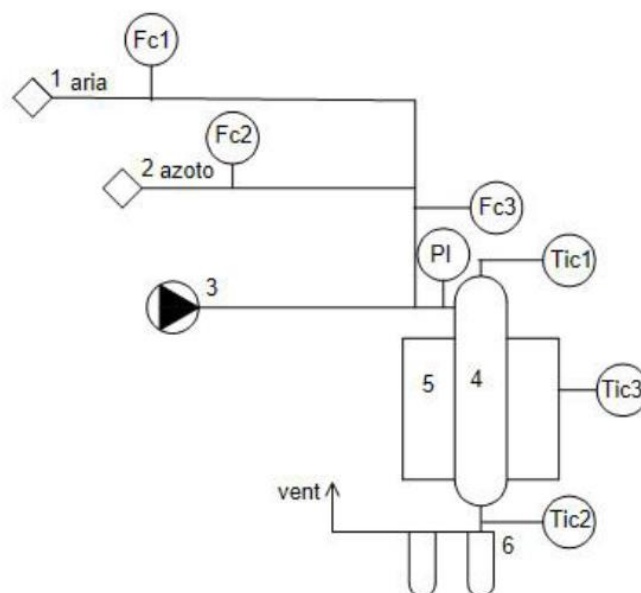


Figura 10. Schema dell'impianto utilizzato per la reazione.

3.1.1 Reattore tubolare di vetro

È stato utilizzato un reattore a letto fisso ("4" in **Figura 10**) in vetro che segue un modello assimilabile a quello fluidodinamico ideale di PFR. Il catalizzatore viene deposto su un setto di altezza pari a circa due centimetri, creato appositamente con lana di quarzo, per far sì che giaccia nella zona isoterma del forno. Il materiale catalitico viene caricato sotto forma di pellet della dimensione di 30-60 mesh (inteso come numero di maglie per pollice lineare dei setacci usati durante la procedura) in quantità definite dal tipo di prova. La scelta di questo tipo di forma per il catalizzatore è motivata dal fatto che se si usasse la polvere al posto dei pellet ci sarebbero maggiori perdite di carico ed il rischio di un eccessivo impaccamento che porterebbe all'occlusione del setto.

3.1.2 Sistema di riscaldamento

Il letto catalitico viene mantenuto a temperatura costante tramite l'utilizzo di un forno con cavità cilindrica nella quale viene inserito il reattore ("5" in **Figura 10**). Al fine di trovare il punto isoterma si è individuato il profilo termico del forno (**Figura 11**). Questo passaggio è necessario per posizionare il letto catalitico in un'area del forno dove non siano individuabili gradienti di temperatura di modo che la temperatura dell'inizio del letto e quella della fine combacino.

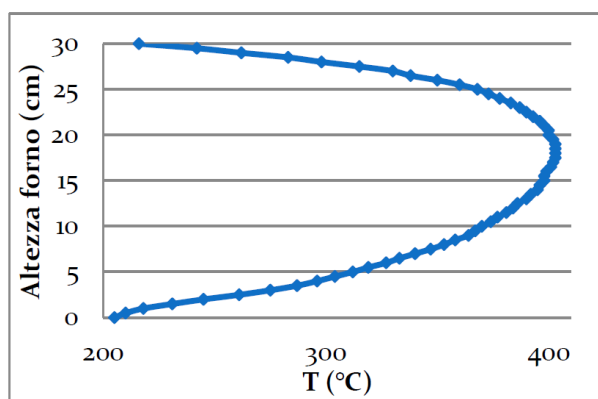


Figura 11. Profilo termico del forno in funzione dell'altezza (a sinistra) e foto del forno (a destra).

3.1.3 Sistema di iniezione

Il sistema di alimentazione si compone di due linee d'entrata, una per il gas, l'azoto ("2" in **Figura 10**) utilizzato come *carrier gas*, ed una per la fase liquida ("3" in **Figura 10**), la miscela di reazione. Per quanto riguarda l'azoto, il flusso viene impostato e mantenuto costante da un apposito controllore (*mass flow meter*, Fc1 in **Figura 10**) ed è possibile verificarlo tramite un flussimetro a bolla posizionato a valle dello stesso (Fc3 in **Figura 10**). È presente una linea d'entrata per l'aria che viene utilizzata durante il pretrattamento del catalizzatore controllata da un *mass flow meter* (Fc2 in **Figura 10**) come la linea per l'azoto.

I reagenti liquidi, ovvero la miscela di etanolo e metil levulinato, vengono iniettati nel reattore mediante l'utilizzo di una siringa in vetro di tipo Hamilton μL (volume 5 mL, spessore 10.33 mm). Questa viene posta su una pompa ad infusione kd-Scientific (voltaggio: 230 V) e successivamente inserita tramite un setto all'interno una linea d'acciaio da 1/8, avvolta in una

fascia riscaldante e collegata al reattore lateralmente. (**Figura 12**). Questo set-up permette la perfetta vaporizzazione della miscela e la regolazione corretta del flusso iniettato nel reattore.



Figura 12. Ingresso della miscela reagente.

La miscela viene preriscaldata attraverso un braccio d'entrata rivestito con una fascia riscaldante in fibra ceramica contenente una resistenza elettrica. Quest'ultima viene regolata tramite una termocoppia impostata a 230 °C. Lo stesso accorgimento viene preso per la parte terminale del reattore.

3.1.4 Sistema di accumulo della miscela uscente

Il sistema di accumulo (“6” in **Figura 10**), necessario per la successiva valutazione dei prodotti ottenuti dalla reazione, si compone di un gorgogliatore contenente acetonitrile posto all'uscita del reattore e un bagno di acqua e ghiaccio (**Figura 13**). Quest'ultimo è posto intorno al gorgogliatore al fine di evitare che le temperature utilizzate e l'elevato flusso di inerte causino uno stripping eccessivo dei reagenti e prodotti coinvolti. Questi, infatti, si disciolgono nel solvente mentre i prodotti incondensabili, i leggeri e l'inerte, proseguono al vent.



Figura 13. Gorgogliatore in vetro e sistema laterale di uscita al vent.

3.1.5 Altre apparecchiature utilizzate

Oltre alle apparecchiature precedentemente elencate, l'impianto è dotato di un indicatore di pressione (PI in **Figura 10**), un manometro, posto in cima al reattore adibito alla rilevazione di eventuali innalzamenti di pressione per occlusioni e alla misura della tenuta in fase di allestimento del set-up di reazione. La misura della temperatura in ingresso, in uscita e interna al reattore è effettuata tramite l'utilizzo di termocoppie (Tic1, Tic2, Tic3 in **Figura 10**) appositamente posizionate che, tramite un collegamento con una centralina, costituiscono il sistema di controllo della temperatura.

3.2 Quantificazione di reagenti e prodotti e bilanci di materia

I reagenti e i prodotti in uscita dal reattore sono analizzati e quantificati tramite analisi gascromatografica off-line. I campioni vengono preparati ad intervalli di tempo regolari (tempi di accumulo) facendo gorgogliare il flusso in uscita in acetonitrile di modo che vengano solubilizzati. Conoscendo il flusso di alimentazione dei reagenti, espresso in mol/min, ed il tempo per cui viene fatta condensare e quindi "accumulata" la corrente uscente dal reattore, i valori di conversazione dei reagenti vengono calcolati utilizzando le seguenti equazioni:

$$X_{reagente} = \frac{mol_{reagente}^{in} - mol_{reagente}^{out}}{mol_{reagente}^{in}}$$

$$Y_{prodotto} = v_{prodotto} \frac{mol_{prodotto}^{out}}{mol_{reagente}^{in}}$$

Utilizzando un sistema che lavora in continuo in fase gas è necessario valutare il bilancio di materia del carbonio in modo da poter verificare eventuali problemi legati alla deposizione di residui carboniosi pesanti all'interno del reattore o sulla superficie del catalizzatore. L'espressione semplificativa per il bilancio del carbonio in percentuale è la seguente:

$$\sum \text{atomi } C^{in} = \sum \text{atomi } C^{out}$$

che prevede che la somma degli atomi di carbonio in entrata corrisponda a quella in uscita, considerando sia i prodotti che il reagente non convertito.

Tuttavia, nella reazione presa in considerazione, l'etanolo utilizzato come *H-donor* può andare incontro a reazioni che producono prodotti leggeri ed incondensabili, scaricati attraverso il *vent*. Siccome l'analisi della reazione, come già detto, è condotta off-line tali composti non sono quantificabili con accuratezza. Il bilancio viene quindi effettuato considerando solamente le moli entranti di substrato da ridurre (metil levulinato, ML) rispetto alle moli uscenti di prodotti e reagente non convertito. L'espressione si riscrive come di seguito:

$$R/C_{\%} = \frac{\sum Rese}{Conversione} \cdot 100$$

in cui il bilancio al carbonio viene definito come un rapporto tra la somma delle rese di tutti i prodotti derivati da ML e la conversione del reagente, moltiplicato per cento per avere il bilancio percentuale.

3.3 Analisi cromatografiche

L'analisi della miscela di reazione in uscita viene effettuata tramite un gas cromatografo modello GC2010-Pro Shimadzu che permette la quantificazione di prodotti e reagenti. Lo strumento si compone di:

- Iniettore mantenuto a 280 °C con modalità split (30:1);
- Colonna capillare HP-5 (cross-linked 5% Fenil – 95% metil-silossano) di dimensioni 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm;
- Rivelatore di tipo Flame Ionisation Detector (FID) mantenuto a 280 °C, alimentato con una miscela di aria e idrogeno.

Il *gas carrier* utilizzato è azoto che viene inviato in colonna con un flusso di 1.20 mL/min. L'iniezione della miscela avviene con una siringa in vetro che inietta 0.5 µL di soluzione per ogni campione. Al fine di ottenere un'adeguata risoluzione dei picchi si utilizza una programmata di temperatura della durata di 19.50 minuti che consta di diverse parti:

- Isoterma iniziale di 2 minuti alla temperatura di 50 °C;
- Rampa di 10°C/min fino alla temperatura di 110 °C;
- Isoterma di 2 minuti alla temperatura di 110 °C;
- Rampa di 20 °C/min fino alla temperatura di 280 °C.

Per determinare quantitativamente i composti in uscita dal reattore, si utilizza il metodo dello standard interno, che prevede l'aggiunta di un volume noto di standard (*n*-ottano) ad ogni campione da analizzare, prima di averlo portato a volume (25 mL). In tal modo, assegnato a ciascuna molecola il tempo di ritenzione, è stato possibile determinare le quantità in moli dei composti presenti grazie alla relazione:

$$\frac{A_x}{A_{std}} = f_x \frac{mol_x}{mol_{std}}$$

Dove A_x è l'area sottesa al picco del composto *x*, A_{std} è l'area sottesa al picco dello standard, mol_x è il numero di moli del composto *x* nella miscela e mol_{std} è il numero di moli di standard nella miscela. Il fattore f_x che stabilisce la proporzionalità tra aree e moli, viene determinato prima delle analisi sulla miscela di reazione effettuando una taratura dello strumento.

3.4 Analisi GC-MS

Per identificare con maggiore certezza i prodotti di reazione e per identificare eventuali sottoprodotti della reazione, sono state effettuate analisi al GC-MS. Lo strumento unisce le tecniche complementari della gas-cromatografia e della spettrometria di massa e dà la possibilità di effettuare analisi qualitative e quantitative dei composti coinvolti ed in particolare di quelli non eccessivamente polari e con temperatura di ebollizione inferiore ai 300 °C. Dal cromatogramma che si ottiene è possibile osservare le frammentazioni della molecola e le relative perdite in peso e, tramite il confronto con gli spettri del database pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology), si effettua il riconoscimento degli analiti.

Lo strumento utilizzato presenta le seguenti caratteristiche: il GC colonna apolare HP-5 (95% dimetilsilossano e 5% fenile, 30 m x 320), la parte MS è Agilent Technologies 5793 inert. I valori dei parametri strumentali sono i seguenti: l'iniettore è mantenuto alla temperatura di 280 °C e presenta una modalità (50:1) con un flusso di 53.9 mL/min di He, che è il carrier gas dello strumento. L'iniezione per l'analisi corrisponde a 0.5 µL e la programmata di temperatura utilizzata è la stessa utilizzata per l'analisi GC.

3.5 Analisi termogravimetrica

Per l'analisi e la determinazione quantitativa dei depositi carboniosi sui catalizzatori esausti scaricati dal reattore, è stato necessario effettuare delle analisi termogravimetriche (TGA). Tale

tecnica, infatti, permette di stimare la perdita in peso del materiale in funzione della temperatura o del tempo.

Il modello di strumento utilizzato è il SDT-Q 600 e consta di diverse componenti:

- Fornace - è di tipo orizzontale ed è settata in modo tale che la variazione di peso letta sia relativa al solo materiale e non al *carrier gas*.
- Termobilancia - si occupa della rilevazione del peso del campione durante tutta l'analisi ed ha una elevata sensibilità (fino al millesimo di milligrammo).
- Termocoppia - si occupa di misurare la temperatura all'interno della fornace
- Porta-campione (PAN) - sono due ed entrambi di allumina. Sono utilizzati in coppia perché uno funge da riferimento e l'altro contiene 10-20 mg di campione su cui viene compiuta l'analisi.

Le analisi sono svolte in atmosfera d'aria (flusso 100 mL/min) con una rampa di 10 °C/min fino a 700 °C, per far sì che i composti organici vadano incontro alla combustione.

Un esempio di termogramma è riportato in **Figura 14** e permette di comprendere come venga valutata la perdita in peso percentuale in funzione della temperatura. Si osserva una prima perdita di peso, a circa 100 °C, dovuto al desorbimento di acqua; a 400 °C, invece, si ha una più consistente perdita di peso dovuta alla combustione dei pesanti presenti sulla superficie del catalizzatore.

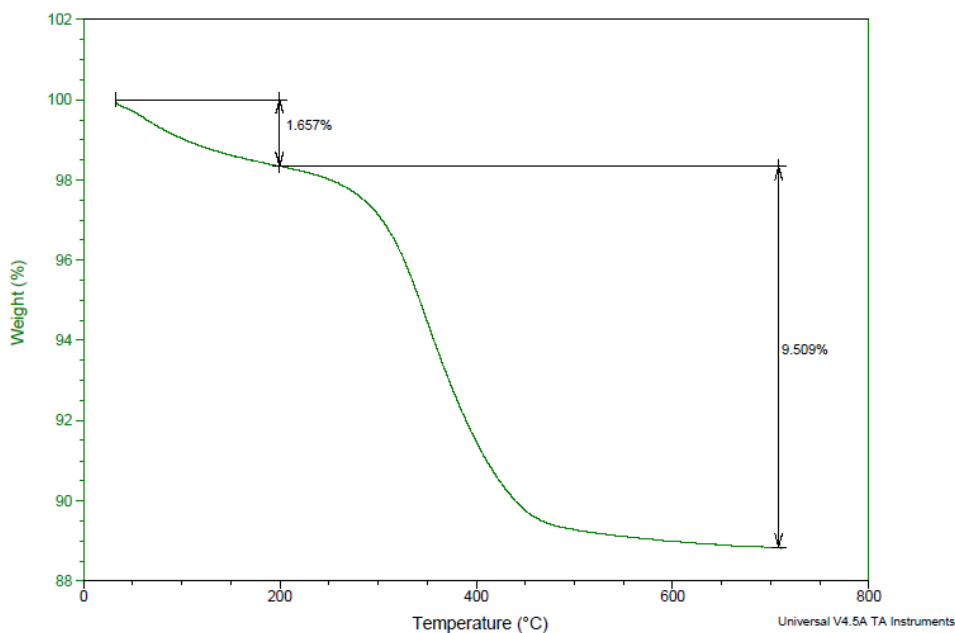


Figura 14. Termogramma generico di un catalizzatore post reazione.

La massa effettiva persa dal catalizzatore riferita alla diminuzione di massa più significativa, quindi quella dei composti organici combustibili, è calcolata come:

$$\text{Massa effettiva persa (mg)} = \frac{m_{\text{campione}} \cdot \text{perdita \% in massa}}{100}$$

Tuttavia, è necessario riferirsi alla massa totale di catalizzatore per valutare la quantità esatta di composti pesanti depositati sulla massa totale. Sapendo che la massa reale del catalizzatore del campione è pari a:

$$\text{Massa catalizzatore}_{TGA} = m_{\text{campione}} - m_{\text{effettiva persa}}$$

se si assume che la deposizione sia uniforme sul letto catalitico, si può impostare la seguente proporzione che permette di valutare la massa totale degli organici depositati:

$$m_{\text{campione}} : m_{\text{effettiva persa}} = m_{\text{catalizzatore}_{TGA}} : m_{\text{organici depositati}}$$

3.6 Determinazione dell'area superficiale

Per la determinazione dell'area superficiale dei sistemi catalitici presi in esame, è stato utilizzato uno strumento Sorpty 1750 Fisons, che si basa sul modello di adsorbimento B.E.T. (Brunauer Emmet Teller) a singolo punto. Il modello sopracitato per l'adsorbimento fisico multistrato si basa su quattro assunzioni fondamentali:

- Ogni molecola adsorbita può fungere da nuova superficie di adsorbimento;
- L'adsorbimento di una molecola avviene su un unico sito senza alcuna interazione laterale con i siti adiacenti;
- Il calore di adsorbimento del primo strato è costante;
- Il calore di adsorbimento per gli strati successivi al primo è simile al calore di condensazione del gas adsorbito.

A seguito delle varie semplificazioni effettuate dallo strumento, misurando il volume e la pressione di desorbimento, si può stimare il numero di molecole di gas adsorbite direttamente sul solido e quindi, considerando l'area di una molecola di azoto, si calcola l'area superficiale del solido. L'equazione semplificata riportata dallo strumento è riportata di seguito:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Dove P indica la pressione, P_s è la tensione di vapore del gas che viene adsorbito, V è il volume di gas adsorbito, V_m è il volume di gas corrispondente ad un assorbimento monostato e c è una costante che tiene conto della forza dell'interazione tra superficie e gas.

L'analisi vera e propria viene eseguita inserendo un'aliquota del solido (circa 0.1 g) in un apposito tubo che si collega allo strumento tramite una pinza Swagelok che garantisce la tenuta. Successivamente si avvia lo strumento e si attende il vuoto fino a 4 mbar e poi si accende il forno che raggiunge i 150 °C, temperatura alla quale tutte le impurezze e lo strato d'acqua adsorbito sulla superficie desorbono. In seguito a ciò, il campione viene posto in un bagno di azoto liquido (77K) e sottoposto a pulsioni di azoto finché la superficie non risulta essere saturata completamente e quindi la pressione torna costante. Dal volume di azoto adsorbito lo strumento restituisce direttamente il valore dell'area superficiale che rapportato alla quantità di solido inserita nel tubo fornisce l'area superficiale misurata in metri quadri/grammo.

3.7 Analisi di diffrazione a raggi X

Le strutture cristallografiche dei catalizzatori sono state studiate attraverso analisi di diffrazione ai raggi X su polveri (XRD). Questa tecnica sfrutta la legge di Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) e permette di calcolare la distanza tra i piani della struttura ionica del campione analizzato. I pattern ottenuti vengono confrontati con quelli del database ICDD (International Centre for Diffraction Data), ricavare informazioni su fase e cristallinità del campione.

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro verticale Philips X'Pert con un tubo a raggi X come sorgente che rilascia la radiazione Cu K α , monocromatizzata da un apposito filtro di Nichel ($\lambda = 0.15418$ nm). La radiazione viene collimata per colpire il campione in polvere precedentemente disposto su un vetrino. Il rivelatore di raggi X, montato su un braccio, ruota intorno al campione raccogliendo i raggi diffratti. Nello specifico, i diffrattogrammi dei campioni dei catalizzatori utilizzati in questo progetto di tesi sono stati ottenuti investigando un intervallo di 2θ che va da 5 a 80 ° con steps di 0.1 steps. Il conteggio di intensità è stato effettuato per due secondi ogni step.

3.8 Analisi con SEM-EDS

Sono state condotte delle analisi SEM (*Scanning electron Microscope*) per valutare la morfologia dei catalizzatori sintetizzati. Al fine di determinare la composizione superficiale sono state effettuate delle analisi EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Il microscopio a scansione elettronica basa le sue operazioni sugli *electron beam* collimati, chiamati elettroni primari, che vanno ad interagire con diverse aree del campione con un meccanismo di scansione. L'interazione primaria fascio-elettrone genera vari segnali che sono raccolti da appropriati rilevatori. Questa tecnica permette di raggiungere profondità maggiori e migliori risoluzioni rispetto ai microscopi standard. Allo stesso tempo, l'EDS può essere utilizzato per ottenere risultati elementari semi-quantitativi su aree specifiche della superficie in analisi. Quando gli elettroni primari colpiscono la superficie del campione, parte di questi viene riflessa mentre l'altra parte viene diffusa o assorbita. L'interazione elettrone-superficie del campione dà origine a quattro tipi di fenomeno, ciascuno tradotto in segnale elettrico dall'apposito detector:

- Emissione di elettroni secondari (SE) – si tratta di elettroni a bassa energia (< 50 eV) generati vicino alla superficie per via del rilascio energetico degli elettroni primari. Il detector, tramite un sistema di trasduttori, converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in una immagine 3D altamente dettagliata. Le immagini del SEM sono in scala di grigi perché le lunghezze d'onda degli elettroni rilevati non cadono all'interno dello spettro visibile. Il contrasto tra le differenti sfumature di grigio evidenzia la profondità dell'immagine.
- Emissione retro-diffusa di elettroni (BSE) – si tratta dell'emissione di elettroni a più alta energia (50 eV) risultante dall'interazione degli elettroni primari con i nuclei degli atomi del campione che si articola in una riflessione e diffusione del fascio elettronico incidente. Non tutti gli elettroni di questa categoria hanno però la stessa energia perché questa dipende dalle proprietà dell'area del campione colpita. In generale, gli atomi più pesanti possiedono intensità maggiori siccome riflettono gli elettroni primari più fortemente. Questo risulta in differenti sfumature di grigio chiaro nei campioni composti da metalli pesanti e di grigio scuro nei campioni con metalli più leggeri, fino al nero per cui non si verifica riflessione. La BSE per questo motivo non fornisce informazioni topografiche ma di composizione.
- Emissione di raggi X – si tratta dell'eccitazione degli elettroni dei gusci più interni strappati dall'attrazione dei nuclei dal bombardamento del fascio elettronico. Per instaurare

nuovamente la condizione di equilibrio, gli elettroni più esterni si spostano per riempire questa vacanza. Il decadimento produce un eccesso di energia nel core che viene dissipata con la propagazione verso l'esterno dei raggi X, caratteristico per ogni elemento. Con le analisi EDS, queste radiazioni sono utilizzate per ottenere informazioni sulla composizione del micro-volume in questione.

- Emissione di elettroni Auger – si tratta di elettroni a bassa energia emersi dalla emissione superficiale (5-75 Å) che forniscono informazioni sulla composizione e sulla natura chimica dei legami dell'atomo eccitato. Il meccanismo di emissione è simile a quello dei raggi X ma differisce perché, per reinstaurare l'equilibrio dopo il bombardamento, si verifica l'emissione di un elettrone degli orbitali più esterni.

Il microscopio utilizzato per le analisi di questo elaborato è 50 EP (LEO ZEISS) con Oxford Instruments INCA ENERGY 350 microsonda (EDS) fornita di sistema INCASmartMap. La differenza di potenziale applicata per accelerare gli elettroni è di 20 kV e il tempo dell'acquisizione dello spettro per le analisi EDS è di 60 secondi.

3.9 Catalizzatori utilizzati e sintesi

Per questo progetto di tesi sono state valutate le prestazioni catalitiche di vari ossidi. Di seguito si riportano tutte le procedure di sintesi.

3.9.1 Sintesi di *t*-ZrO₂ ad alta area superficiale

La sintesi di *t*-ZrO₂ ad alta area superficiale viene condotta per precipitazione in ambiente basico seguendo una procedura ottimizzata dal gruppo di ricerca a partire da quella proposta nell'articolo riportato⁴⁹.

Reagenti

- ZrO(NO₃)₂ x 2H₂O
- NH₄OH

Procedura

Si pesa il precursore di zirconio (ZrO(NO₃)₂ x 2H₂O) e lo si scioglie in acqua agitando la soluzione con un agitatore magnetico e portandola alla temperatura di 60 °C con una piastra riscaldante. La soluzione 0.3 M così ottenuta viene travasata in un imbuto sgocciolatore e viene gradualmente aggiunta ad un volume noto di soluzione 5M di idrossido d'ammonio (preparata in modo tale da avere un rapporto NH₃ : Zr pari a 10:1), precedentemente posta in un pallone a

tre colli. Il processo avviene sotto agitazione e a temperatura ambiente e, dal momento che in presenza dei vapori di ammoniaca la zirconia tende a formare un gel che potrebbe intasare l'imbuto, è necessario scuotere con cautela anch'esso entro brevi intervalli di tempo. Terminata l'aggiunta della soluzione, si posiziona al di sotto dal pallone a tre colli un bagno di silicone con ancoretta, si imposta l'agitazione a 200 g/min e la temperatura della piastra a 110 °C. Si inseriscono nei tre colli del pallone il refrigerante alimentato con acqua, il termometro e il tubo in teflon collegato alla siringa. Quest'ultima, di tipo Hamilton da 50 mL e riempita di soluzione di idrossido d'ammonio al 28% in massa, è posta su una pompa ed è utilizzata per inserire all'interno dell'ambiente di reazione un flusso costante (2.8 mL/h) di ammoniaca. Questo è necessario dato che ci si trova in condizioni di riflusso e con il calore l'ammoniaca evapora alterando il pH che deve essere, invece, mantenuto costante attorno a 10 durante le 48 ore di digestione per ottenere la struttura tetragonale desiderata. Si aspetta che la temperatura nel pallone arrivi a 90 °C e, tramite una cartina tornasole, si controlla il pH e quando corrisponde al valore di 10 si aziona la pompa. terminate le 48 ore di digestione, si filtra e si lava il solido con ammoniaca 3 M. Il campione viene quindi essiccato in stufa a 100 °C per 24 ore e poi calcinato in muffola. La programmata di temperatura scelta prevede una rampa di 5 °C/min fino a 500 °C e poi il mantenimento di tale temperatura per 12 ore. La stessa sintesi viene effettuata eliminando il passaggio della digestione, quindi calcinando nelle stesse condizioni direttamente il precursore ottenuto per precipitazione. In **Figura 15** sono riportati i diffrattogrammi ottenuti dalle analisi XRD delle polveri dei catalizzatori descritti sopra.

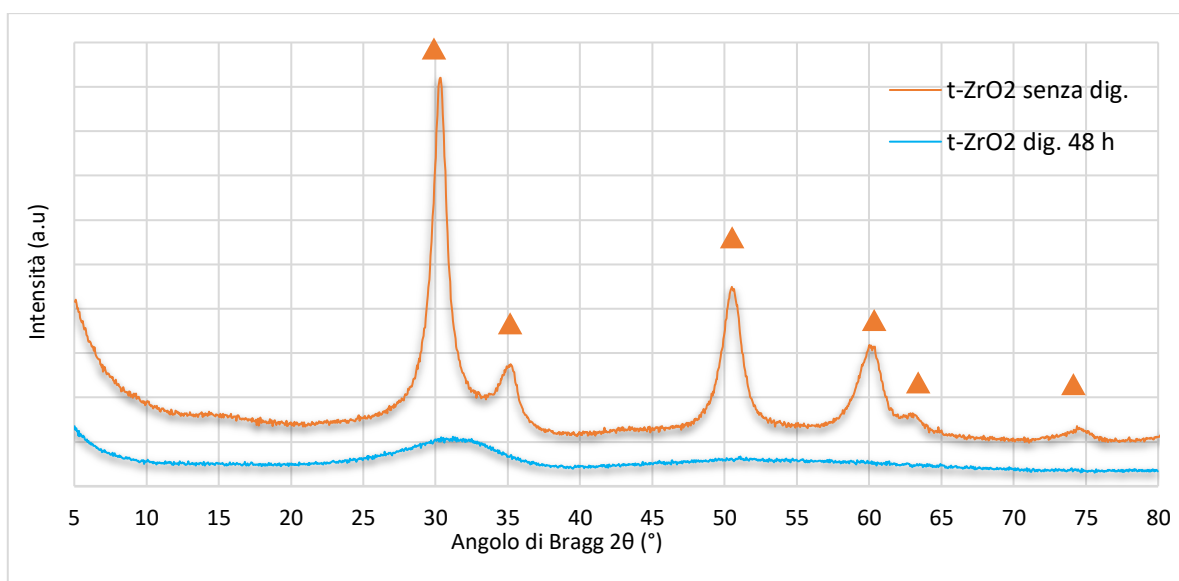


Figura 15. Diffrattogramma di $t\text{-ZrO}_2$: senza digestione (arancio), 48 ore di digestione (azzurro).

Dal grafico risulta evidente la presenza di una struttura amorfa per il catalizzatore che ha subito 48 h di digestione, dal momento che non sono individuabili dei riflessi caratteristici. Per quanto riguarda la *t*-ZrO₂ ottenuta in assenza di digestione, si nota la presenza della struttura cristallina tipica della fase tetragonale con i riflessi caratteristici più intensi a 30° e 50° e i meno intensi a 35°, 60°, 63° e 74°.

3.9.2 Sintesi di un ossido misto Ti/Zr/O caratterizzato da rapporto atomico Zr/Ti pari a 3

La sintesi di Ti/Zr/O 1:3 (TZO-1:3) avviene tramite una co-precipitazione in ambiente basico dei precursori dello ione Zr⁴⁺ e Ti⁴⁺. La procedura seguita prevede lo stesso set-up della sintesi della *t*-ZrO₂⁴⁹ ed utilizza alcuni dei reagenti e parte della procedura proposti in un altro articolo riportato in bibliografia⁵⁰.

Reagenti

- ZrO(NO₃)₂ x 2H₂O
- TiOSO₄ x 0.5H₂O
- NH₄OH

Procedura

Si pesa il precursore di zirconio (ZrO(NO₃)₂ x 2H₂O) in maniera opportuna rispetto al rapporto desiderato tra i cationi Ti⁴⁺ e Zr⁴⁺ e lo si scioglie in acqua agitando la soluzione con un agitatore magnetico e portandola alla temperatura di 60 °C con una piastra riscaldante. Allo stesso modo si scioglie il precursore di titanio (TiOSO₄ x 0.5H₂O), pesato opportunamente per il rapporto Ti⁴⁺ : Zr⁴⁺ desiderato, mantenendolo in temperatura con un phon per evitare che eventuali punti freddi non riscaldati dalla piastra possano causare riprecipitazioni del solido. Le soluzioni 0.3 M così ottenute vengono travasate in un imbuto sgocciolatore e, mentre continuano ad essere tenute in temperatura con un phon per evitare precipitazioni parassite, vengono gradualmente aggiunte ad un volume noto di soluzione 5M di idrossido d'ammonio (preparata in modo tale da avere un rapporto NH₃ : M (M=Zr+Ti) pari a 10:1), precedentemente posta in un pallone a tre colli. Il processo avviene sotto agitazione e a temperatura ambiente e, dal momento che in presenza dei vapori di ammoniaca la titania-zirconia tende a formare un gel che potrebbe intasare l'imbuto, è necessario scuotere con cautela anch'esso entro brevi intervalli di tempo.

Terminata l'aggiunta della soluzione, si posiziona al di sotto del pallone a tre colli un bagno di silicone con ancorotta, si imposta l'agitazione a 200 g/min e la temperatura è mantenuta a 100 °C. Si inseriscono nei tre colli del pallone il refrigerante alimentato con acqua, il termometro e il tubo in teflon collegato alla siringa. Quest'ultima, di tipo Hamilton da 50 mL e riempita di soluzione di idrossido d'ammonio al 28% in massa è posta su una pompa ed è utilizzata per inserire all'interno dell'ambiente di reazione un flusso costante (2.8 mL/h) Questo è necessario dato che ci si trova in condizioni di riflusso e con il calore l'ammoniaca evapora alterando il pH che deve essere, invece, mantenuto costante al valore di 10 durante le 48 ore di digestione per cercare di ottenere una struttura cristallina. Si aspetta che la temperatura nel pallone arrivi a 90 °C e, tramite una cartina tornasole, si controlla il pH: quando corrisponde al valore di 10 si aziona la pompa. Terminate le 48 ore di digestione, si filtra e si lava il solido con una soluzione di idrossido d'ammonio 3 M. Il campione viene quindi essiccato in stufa a 100 °C per 24 ore e poi calcinato in muffola. La programmata di temperatura scelta prevede una rampa di 5 °C/min fino a 500 °C (o 700 °C) e poi il mantenimento di tale temperatura per 12 ore. In **Figura 16** è riportato il diffrattogramma effettuato sulle polveri del catalizzatore ottenuto con rapporto $Ti^{4+} : Zr^{4+}$ pari a 1:3.

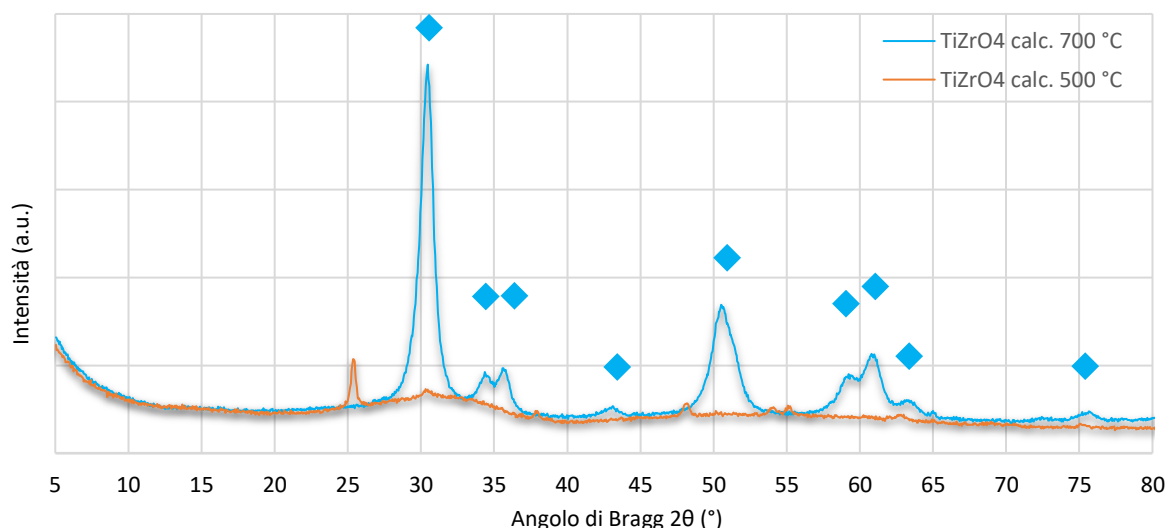


Figura 16. Diffrattogramma di $TiZrO_4$ 1:3: $T_{calc}=500^{\circ}C$ (arancio), $T_{calc}=700^{\circ}C$ (azzurro).

Dal grafico risulta evidente la presenza di una struttura amorfa per il catalizzatore calcinato a 500 °C dal momento che non sono individuabili dei riflessi caratteristici. Per quanto riguarda lo stesso calcinato a 700 °C si nota la presenza della struttura cristallina tipica di una fase mista

Ti/Zr/O, zirconio titanato o srilankite (ref.code: 01-074-1504), evidenziata dai riflessi caratteristici più intensi a 31° e 51° e i meno intensi a 34°, 35°, 43°, 59°, 60°, 63° e 76°.

3.9.3 Sintesi di ossido di niobio (Nb₂O₅)

La sintesi di Nb₂O₅ avviene per precipitazione in ambiente basico seguendo una procedura elaborata tramite l'analisi di diversi articoli riportati.^{501,52,53}

Reagenti

- NbCl₅
- EtOH
- NH₄OH
- H₂O distillata

Procedura

Si pesa il precursore di niobio (NbCl₅) e si scioglie a temperatura ambiente in circa 70 mL di etanolo effettuando aggiunte di solido a velocità costante e sotto agitazione utilizzando una piastra magnetica. La soluzione viene travasata in un imbuto sgocciolatore ed aggiunta lentamente ad una soluzione di idrossido di ammonio 0.3 M. Una volta terminata l'aggiunta, si lascia il precipitato a digerire per due ore e si procede alla filtrazione. Il solido viene lavato con acqua distillata e si effettuano i saggi sulle acque di lavaggio. Questi sono effettuati utilizzando AgNO₃ che è in grado di evidenziare la presenza di ioni cloruro, dannosi per la struttura cristallina finale, nell'acqua di lavaggio formando AgCl (solido bianco). Quando i saggi evidenziano l'assenza di cloruri, termina il processo di lavaggio e il solido viene posto ad essiccare in stufa alla temperatura di 120 °C per una notte. Successivamente si effettua la calcinazione in muffola seguendo una programmata di temperatura che prevede una rampa di 5°C/min fino a 550 °C mantenuti per 4 ore. In **Figura 17** è riportato il diffrattogramma ottenuto dalle analisi XRD delle polveri del catalizzatore fresco.

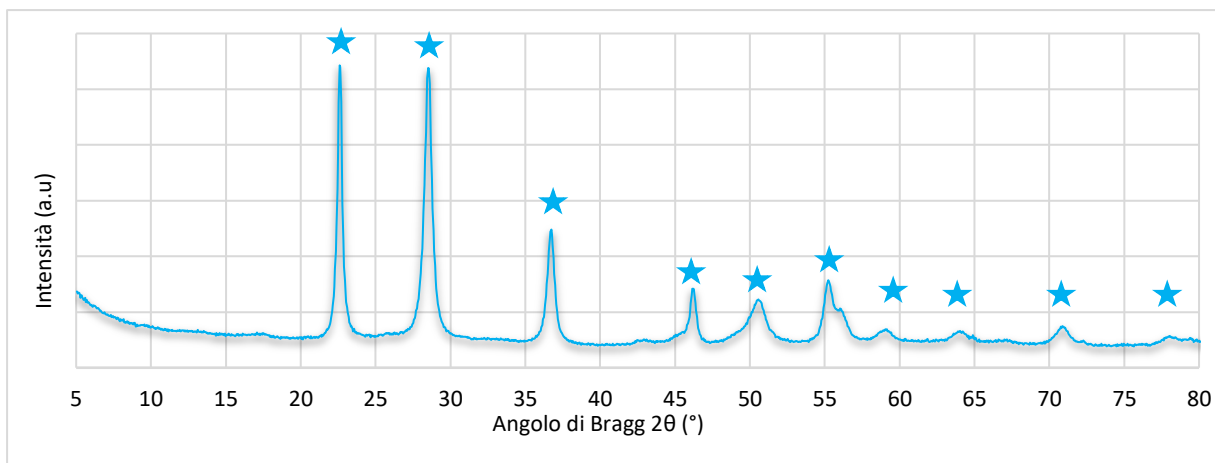


Figura 17. Diffratogramma di Nb₂O₅.

Dal grafico risulta evidente la presenza della struttura cristallina tipica del materiale, ossido di niobio (ref code: 00-007-0061) riconoscibile dai riflessi caratteristici: i più intensi a circa 25° e 30° e i meno intensi a circa 35°, 45°, 50°, 55°, 60°, 63°, 72° e 80°.

3.9.4 TiO₂ DT-51

Per le prove catalitiche è stata utilizzata anche TiO₂ DT-51, un ossido di titanio commerciale. Di seguito, in **Figura 18**, se ne riporta il diffratogramma ottenuto dall'analisi XRD delle polveri.

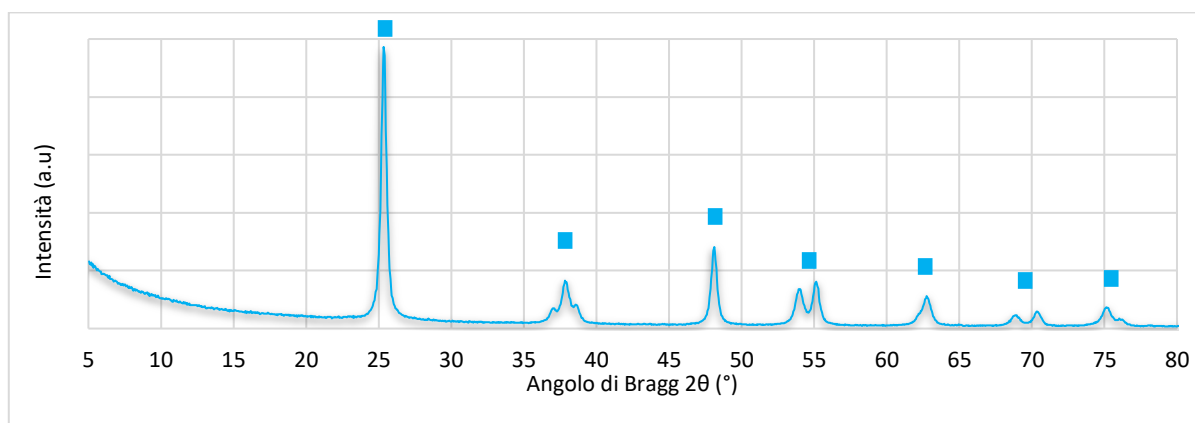


Figura 18. Diffratogramma di TiO₂ DT-51.

Dal grafico risulta evidente la presenza della struttura cristallina tipica del materiale, anatase o diossido di titanio (ref code: 01-084-1286), riconoscibile dai riflessi caratteristici: il più intenso a 25° e ai meno intensi a circa 37°, 47°, 55°, 63°, 70° e a circa 75°.

4. Risultati e discussione

Il gruppo di ricerca si è precedentemente occupato di studiare la reazione di riduzione di acido levulinico e dei suoi esteri (metilico ed etilico) tramite reazione di H-transfer ottenendo ottimi risultati con il catalizzatore $t\text{-ZrO}_2$ con SSA= 120 m²/g.^{18,23,46} Il lavoro di tesi in questione si occupa dell'ulteriore ottimizzazione del sistema catalitico attivo per questa reazione. In particolare, è incentrato sull'ottenimento di un materiale avente un'area superficiale più elevata, oltre allo studio dell'attività di possibili ossidi misti contenenti Zr in modo da valutare come i due aspetti appena citati influenzino l'attività e la stabilità del catalizzatore.

4.1 Condizioni di reazione e pretrattamento del catalizzatore

Le reazioni di H-transfer su esteri di acido levulinico, nel precedente lavoro di ricerca, erano state svolte mantenendo costanti i seguenti parametri (*condizioni standard*):

- Temperatura = 250 °C
- Pressione atmosferica
- Tempo di contatto = 1 s
- Rapporto molare ML : EtOH = 1 : 10
- Percentuale molare in alimentazione ML : EtOH : N₂ = 1 : 10 : 89

In questo lavoro di tesi alcune di queste sono state variate per valutarne i singoli effetti sulla prestazione catalitica e sull'andamento della reazione ed in particolare, sono state effettuate prove a temperature inferiori e superiori, con tempi di contatto maggiori e con un maggiore eccesso di etanolo (rapporto molare ML : EtOH=1:20).

Il catalizzatore in pellets (30-60 mesh), le cui quantità ovviamente dipendono dal tempo di contatto scelto per la prova catalitica, viene pretrattato per rimuovere le impurezze che possono essere eventualmente adsorbite. Il pretrattamento del catalizzatore avviene all'interno del reattore stesso con le seguenti condizioni: la temperatura è di 400 °C, l'aria ha un flusso di circa 30 mL/min e il tempo previsto è di 2 ore.

I composti in uscita dalla reazione vengono analizzati come precedentemente spiegato nella Parte Sperimentale; tuttavia, parte dei prodotti che si formano resta non identificato. Pertanto, quando i dati sono riportati in grafico tali composti ricadono sotto un'unica categoria chiamata "Altri".

4.2 Effetto dell'area superficiale

4.2.1 Caratterizzazione del catalizzatore fresco

Con la sintesi riportata nella Parte Sperimentale di questo lavoro di tesi, è stato possibile ottenere un catalizzatore con area superficiale doppia, $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$, rispetto a quello precedentemente sintetizzato e testato dal gruppo di ricerca, $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$. Le aree superficiali rilevate per i due catalizzatori sono rispettivamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ per il catalizzatore $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ e $120 \text{ m}^2/\text{g}$ $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$.

Come si può notare osservando i diffrattogrammi dei catalizzatori freschi in **Figura 15**, $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$ presenta una struttura evidentemente cristallina mentre $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ ne possiede una amorfa. L'aumento di area superficiale ha portato a un sistema che, con le analisi XRD effettuate, non presenta una cristallinità rilevabile. Questo è probabilmente dovuto ad una riduzione delle dimensioni dei germi dei cristalliti, a sua volta causata dal lungo tempo di digestione previsto dalla sintesi, che non permette di individuare un pattern nella struttura tridimensionale del catalizzatore.

Dalle analisi SEM-EDS effettuate a diversi ingrandimenti sul campione $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ (Figura 19) si individua una struttura formata da grani di dimensione e forma irregolare (da qualche centinaio a poche decine di micron).

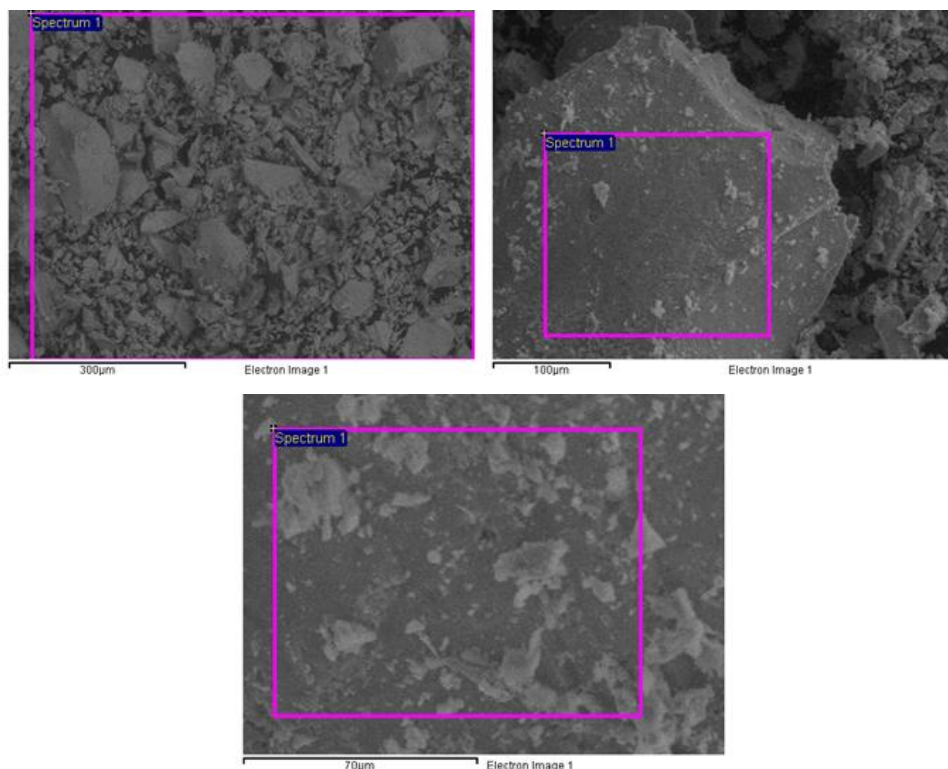


Figura 19. Analisi SEM-EDS a diversi ingrandimenti della superficie $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$.

4.2.2 Test catalitici

I due catalizzatori sono stati testati nelle condizioni standard di reazione (ML in EtOH 1:10 a 250 °C con $\tau = 1\text{s}$) e gli andamenti ottenuti sono stati confrontati. In **Figura 20** è riportato l'andamento di reazione per la *t*-ZrO₂ avente area superficiale specifica 120 m²/g. Per quanto concerne la *t*-ZrO₂-120, si osserva una buona selettività iniziale in GVL, con una resa che raggiunge il 71% intorno alle 4 ore di reazione; la conversione di ML rimane stabile sul 100%. Nelle prime 5 ore di reazione, GVL è il prodotto principale e in concomitanza alla sua formazione si osserva anche la presenza del prodotto etil-GVL, derivante dalla reazione parallela di alchilazione e CTH. Intorno alle 6 ore la conversione tende a calare leggermente stabilizzandosi sul 94% contemporaneamente con una variazione evidente della distribuzione dei prodotti della reazione: la resa in GVL cala fino a poco più del 20%, mentre cresce la resa in EL in maniera graduale ma costante fino al 55%. Tale variazione di chemoselettività è probabilmente legata a un'alterazione della natura dei siti attivi della superficie catalitica che possono essere avvelenati selettivamente a causa della formazione e deposizione di composti oligomerici, portando a favorire la reazione di transesterificazione di ML a EL. Studi precedenti del gruppo di ricerca hanno infatti dimostrato come durante la reazione vengano preferenzialmente ricoperti i siti acidi di Lewis mentre i siti basici permangono. Inoltre, si rilevano bassi valori di resa per etil pentenoati e pentanoati (5% ca.), il che permette di supporre che le reazioni di CTH successive su GVL non siano favorite nelle condizioni di reazione applicate. La produzione di composti non rilevabili, gli "Altri" è stabile sul 5% circa di resa.

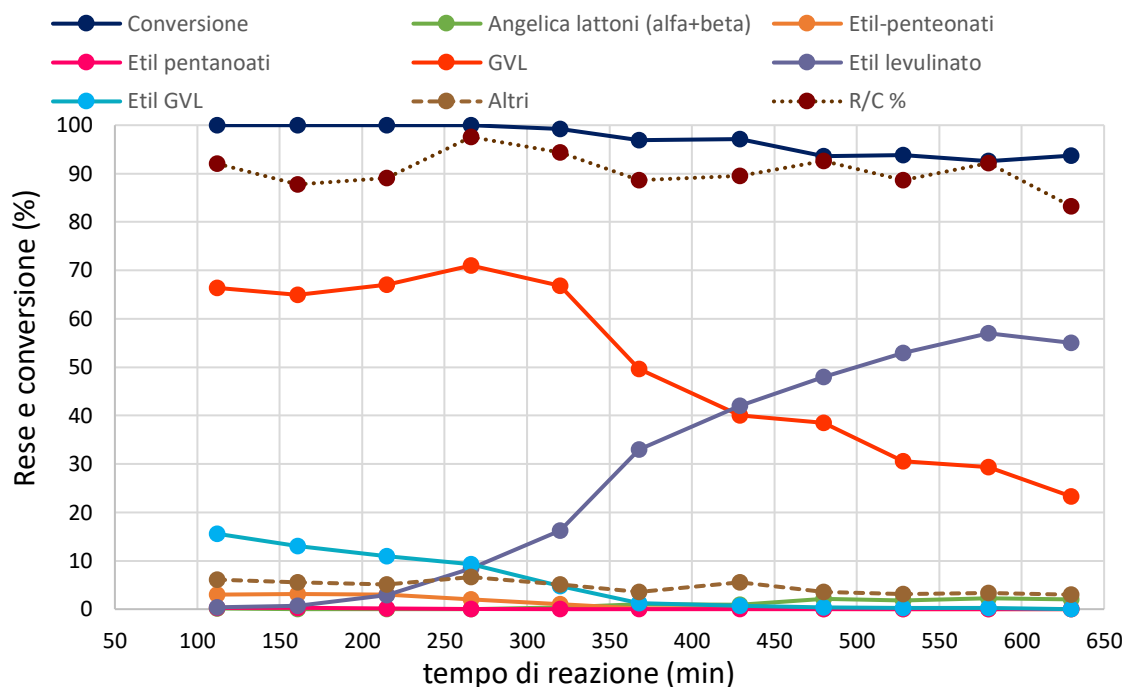


Figura 20. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $t\text{-ZrO}_2$ SSA: $120\text{ m}^2/\text{g}$; $P = 1\text{ atm}$; $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1\text{ s}$; $ML : EtOH = 1:10$; $ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$.

In **Figura 21** si riporta l'andamento per la reazione effettuata nelle stesse condizioni con $t\text{-ZrO}_2$ avente area superficiale pari a $250\text{ m}^2/\text{g}$. Inizialmente mostra rese e selettività minori in GVL, solamente il 39% contro il precedente 66% a circa 2 ore dall'inizio della reazione, probabilmente perché il tempo necessario per l'equilibratura del catalizzatore ad alta area è superiore a quello di $t\text{-ZrO}_2$. Entro le 6 ore il GVL raggiunge circa il 70% della conversione per poi stabilizzarsi, similmente a quanto si vede con $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$, ed etil-GVL segue la stessa tendenza di crescita. Differentemente dal catalizzatore a bassa area, si rileva una resa di circa 20% in etil pentenoati che tende a calare con l'aumentare del tempo di reazione in favore del GVL. I corrispondenti esteri saturi, gli etil pentanoati, si rilevano in tracce con rese massime pari a circa 1.5%. La presenza di tali prodotti secondari, tuttavia, dimostra che l'aumento di area superficiale ottenuto permette al catalizzatore di promuovere reazioni consecutive ma, allo stesso tempo, lascia spazio alla supposizione che le condizioni di reazione impiegate non permettano di proseguire con ulteriori riduzioni. La modifica della chemoselettività, dovuta alle stesse ragioni precedentemente individuate, si osserva tra le 6 e le 7 ore per questo sistema catalitico e, al contrario di quanto visto per $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$, la resa in EL non arriva a superare quella in GVL% entro le 13 ore di reazione investigate. Si osserva, inoltre, un calo più lieve della conversione e una maggiore produzione di composti non identificati, coerentemente con l'aumento di area superficiale e della promozione di reazioni consecutive.

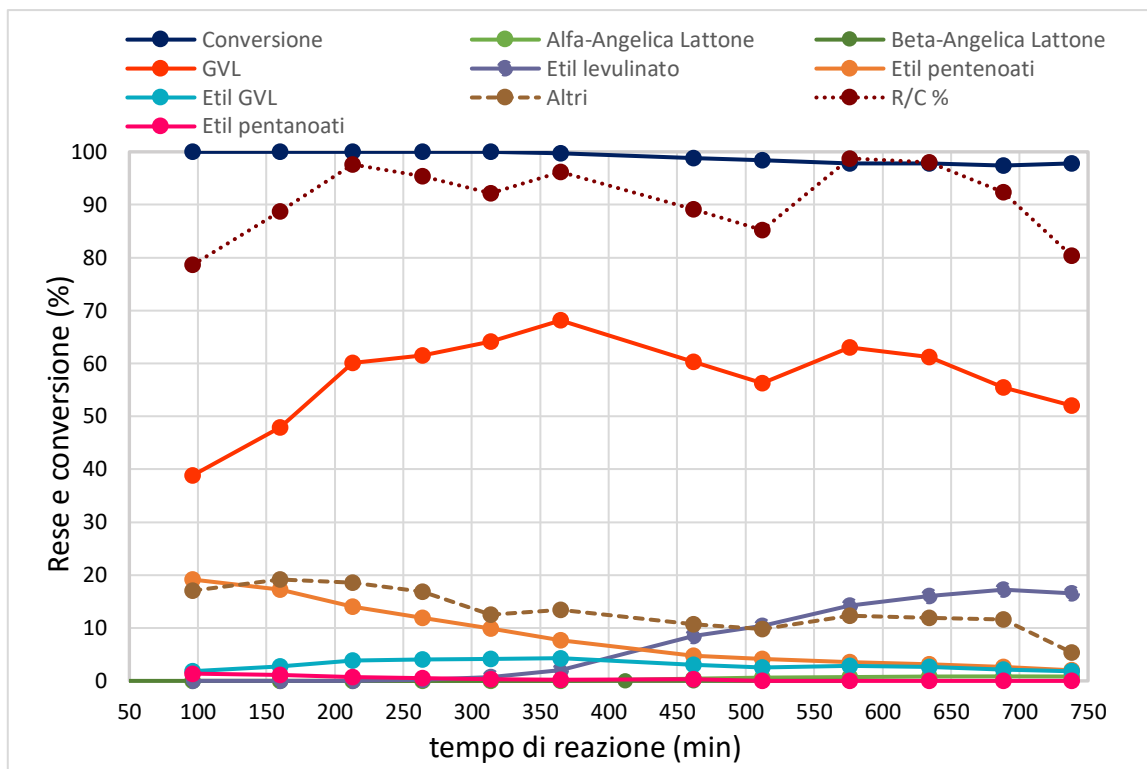
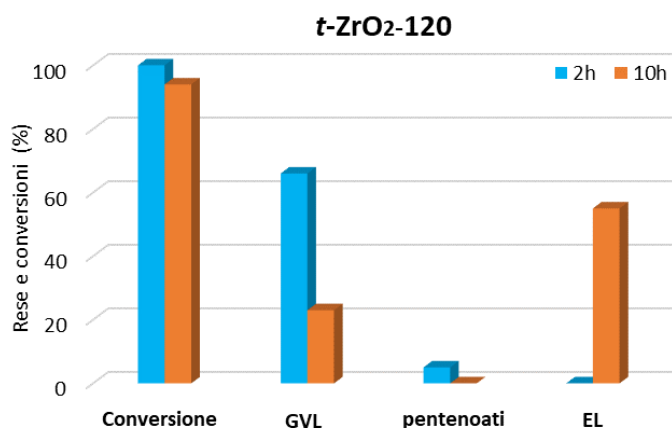


Figura 21. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $t\text{-ZrO}_2$ SSA: $250 \text{ m}^2/\text{g}$; $P = 1 \text{ atm}$; $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1 \text{ s}$; $ML : EtOH = 1:10$; $ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$.

Confrontando l'attività e la selettività dei due catalizzatori a due e a dieci ore dall'inizio della reazione (**Figura 22**), si trova conferma del fatto che l'aumento di area superficiale comporta un miglioramento dell'attività e della stabilità del catalizzatore. Infatti, sebbene le rese massime in GVL raggiunte dai due catalizzatori siano quantitativamente paragonabili, la $t\text{-ZrO}_2$ ad alta area mostra prestazioni nella reazione di *catalytic transfer hydrogenation* più stabili rispetto a quella a bassa area.



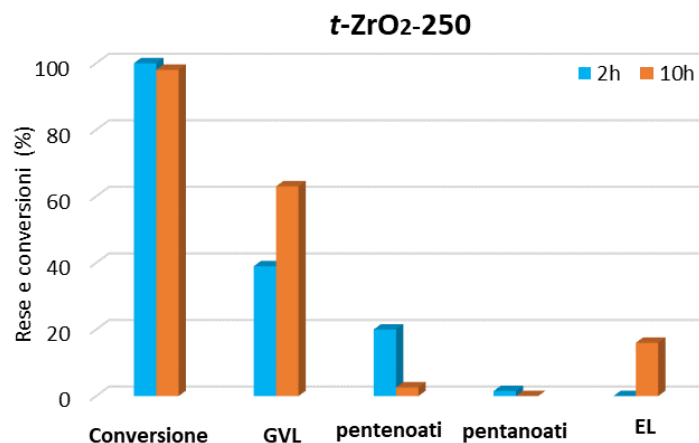


Figura 22. Confronto reattività di $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$ (sopra) e $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ (sotto) in condizioni standard ($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$; $\tau = 1\text{ s}$; $ML : EtOH = 1:10$; $ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$) a 2 ore ea 10 ore di reazione.

4.2.3 Caratterizzazione post reazione

Per valutare l'eventuale deposizione di composti pesanti che possono generarsi dalla oligomerizzazione delle angeliche lattone, sono state effettuate delle analisi TGA post reazione sui catalizzatori. In **Tabella 4** sono riportati i dati relativi alle analisi TGA effettuate sui due catalizzatori.

Tabella 4. Risultati delle analisi TGA post reazione per i catalizzatori esausti. Condizioni di reazione:

$ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$; $ML : EtOH = 1 : 10$; $\tau = 1\text{ s}$.

Catalizzatore	T [°C]	Tempo di reazione [min]	Perdita in massa [%]	Massa effettiva persa [mg]	Massa organici depositata [mg]	Pesante accumulato/t [mg/min]	T desorbimento massimo [°C]
$t\text{-ZrO}_2\text{-120}$	250	630	2.3	0.314	0.307	$4.98 \cdot 10^{-4}$	322.8
$t\text{-ZrO}_2\text{-250}$	250	738	9.5	1.22	1.11	$1.65 \cdot 10^{-3}$	350.2

Come risulta evidente dai dati in tabella, la perdita effettiva in massa per il catalizzatore $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ risulta quasi quattro volte maggiore rispetto a quella riportata dal corrispettivo catalizzatore a bassa area. Sebbene i tempi di reazione siano diversi e questo possa parzialmente spiegare la netta differenza di questi due risultati, osservando il dato relativo al Pesante accumulato/t si nota che il catalizzatore ad area superficiale più elevata ha un tasso di accumulo nel tempo maggiore rispetto a $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$. Questo potrebbe essere legato alla maggiore densità dei siti attivi, soprattutto acidi di Lewis, del catalizzatore ad alta area (ipotesi da verificare con opportune analisi di desorbimento in programmata di temperatura, TPD, con molecole sonda),

con conseguente aumento della velocità di adsorbimento di pesanti. Immaginiamo che questo effetto di disattivazione possa avere un profilo verticale, in accordo con la direzione del flusso della miscela reagente. Quindi nonostante il maggior adsorbimento di pesanti, l'elevata area superficiale del catalizzatore contribuisce a mantenere l'attività catalitica in quanto la parte più bassa del letto catalitico non è ancora completamente disattivata.

4.3 Effetto dei dopanti

4.3.1 Confronto tra ossidi di metalli di transizione

Per determinare quali ossidi metallici potessero essere validi dopanti, sono stati effettuati dei test preliminari utilizzando come catalizzatori ossidi singoli ad area superficiale simile (anche se non perfettamente confrontabile). Il fine di questi test è stato quello di valutare l'attività di questi ossidi, presi singolarmente, rispetto alla reazione d'interesse per l'eventuale sintesi di un ossido misto. Gli ossidi scelti per questo confronto sono *t*-ZrO₂-120, Nb₂O₅ e TiO₂ DT-51.

4.3.1.1 Caratterizzazione catalizzatori freschi

I catalizzatori *t*-ZrO₂-120 e Nb₂O₅ sono stati ottenuti con le sintesi riportate nella Parte Sperimentale mentre TiO₂ DT-51 è un catalizzatore commerciale. Dai diffrattogrammi riportati in **Figura 15**, **17** e **18** si nota che tutti e tre i catalizzatori possiedono una fase cristallina ben definita. Le aree superficiali specifiche misurate sono pari a 70 m²/g per Nb₂O₅, 90 m²/g per TiO₂ DT-51 e 120 m²/g per *t*-ZrO₂-120.

4.3.1.2 Test catalitici

I catalizzatori Nb₂O₅ e TiO₂ DT-51 sono testati in condizioni standard (ML in EtOH 1:10 a 250 °C con $\tau = 1$ s) e confrontati con *t*-ZrO₂-120 (**Figura 20**). In **Figura 23** è riportato l'andamento per la reazione catalizzata da Nb₂O₅. La reattività è diametralmente opposta rispetto a quanto osservato per *t*-ZrO₂-120: il prodotto principale della reazione è EL con rese tra il 30% e il 40% mentre il GVL rimane un prodotto minoritario con una resa massima del 25% entro la prima ora di reazione. Inoltre, *t*-ZrO₂-120 mostra una conversione stabile sul 100% entro le prime 6 ore di reazione con dei bilanci R/C% elevati mentre Nb₂O₅ mostra conversioni e bilanci più bassi che tendono a calare nel tempo. Quanto osservato lascia spazio alla supposizione che Nb₂O₅ non sia il catalizzatore adatto per questo tipo di reazione in quanto i suoi siti catalitici non presentano le caratteristiche adeguate probabilmente a causa di una eccessiva forza acida

di Lewis; tuttavia, non è stato possibile approfondire ulteriormente tale aspetto. Per quanto riguarda i composti non identificati “Altri”, la quantità risulta solo inizialmente differente da quella rilevata con l’ossido di Zr poi si stabilizza sul 5% circa.

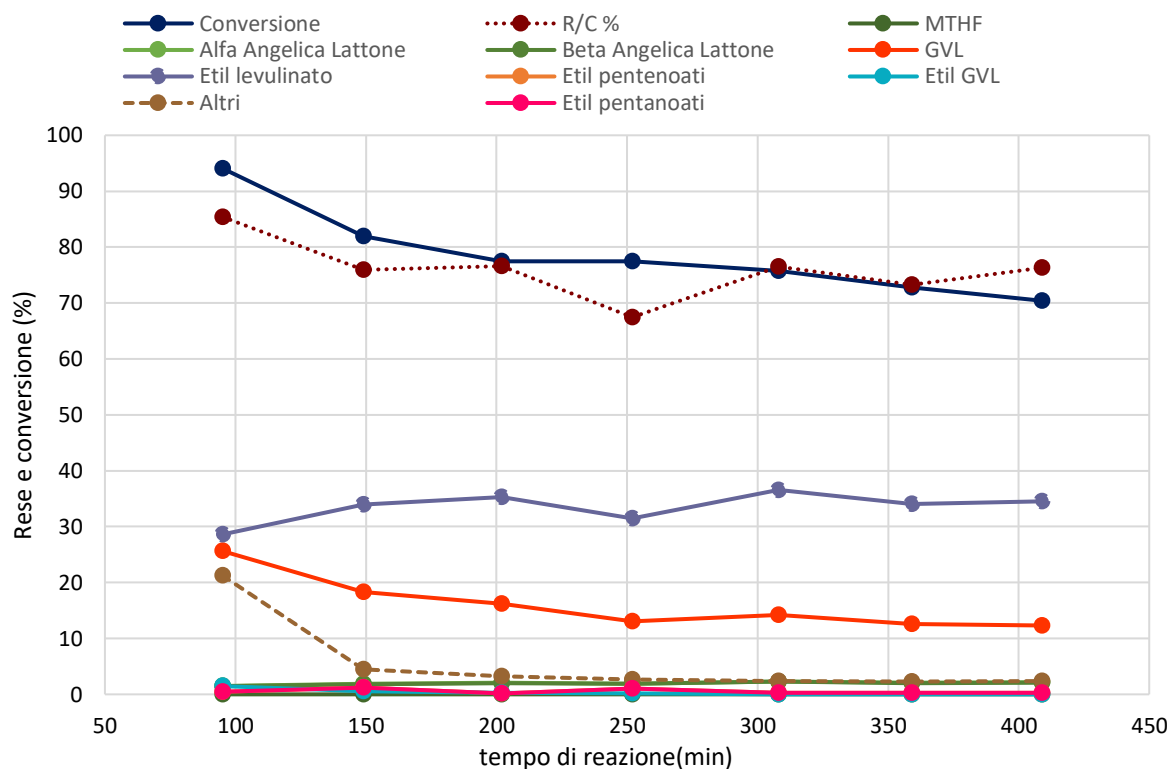


Figura 23. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: Nb_2O_5 SSA: $70\text{ m}^2/\text{g}$; $P = 1\text{ atm}$; $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1\text{ s}$; $ML : EtOH = 1 : 10$; $ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$.

Per quanto concerne TiO_2 DT-51 (**Figura 24**), a differenza di quanto visto con $t-ZrO_2-120$ e Nb_2O_5 , i prodotti principali risultano essere i composti non identificati “Altri” con rese iniziali superiori al 30%. Nonostante ciò, il catalizzatore presenta una maggiore affinità per la reazione desiderata rispetto a Nb_2O_5 e si osserva la presenza di GVL ed etil-GVL con rese rispettivamente pari a circa il 20% e 5% che si mantengono stabili. Differentemente da quanto visto finora, si individua la presenza di etil pentenoati con rese iniziali del 7%, tuttavia non si rilevano i corrispettivi esteri saturi nemmeno in tracce, a dimostrazione del fatto che TiO_2 DT-51 è in grado di catalizzare reazioni consecutive ma non di continuare con la riduzione. Questo aspetto risulta essere interessante ai fini della scelta del dopante dal momento che la capacità del catalizzatore di favorire reazioni consecutive è stata riscontrata per solo in $t-ZrO_2-250$. Si osserva, infine, la variazione di chemoselettività in favore della reazione di transesterificazione probabilmente legata a motivi simili a quelli già individuati e discussi per $t-ZrO_2-120$. Per TiO_2 DT-51, si verifica a circa 3 ore dall’inizio della reazione contro le 6 ore per il catalizzatore a

base di Zr. I bilanci R/C% e la conversione risultano più stabili rispetto a quanto osservato con il catalizzatore Nb_2O_5 ma non raggiungono i valori toccati da $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$.

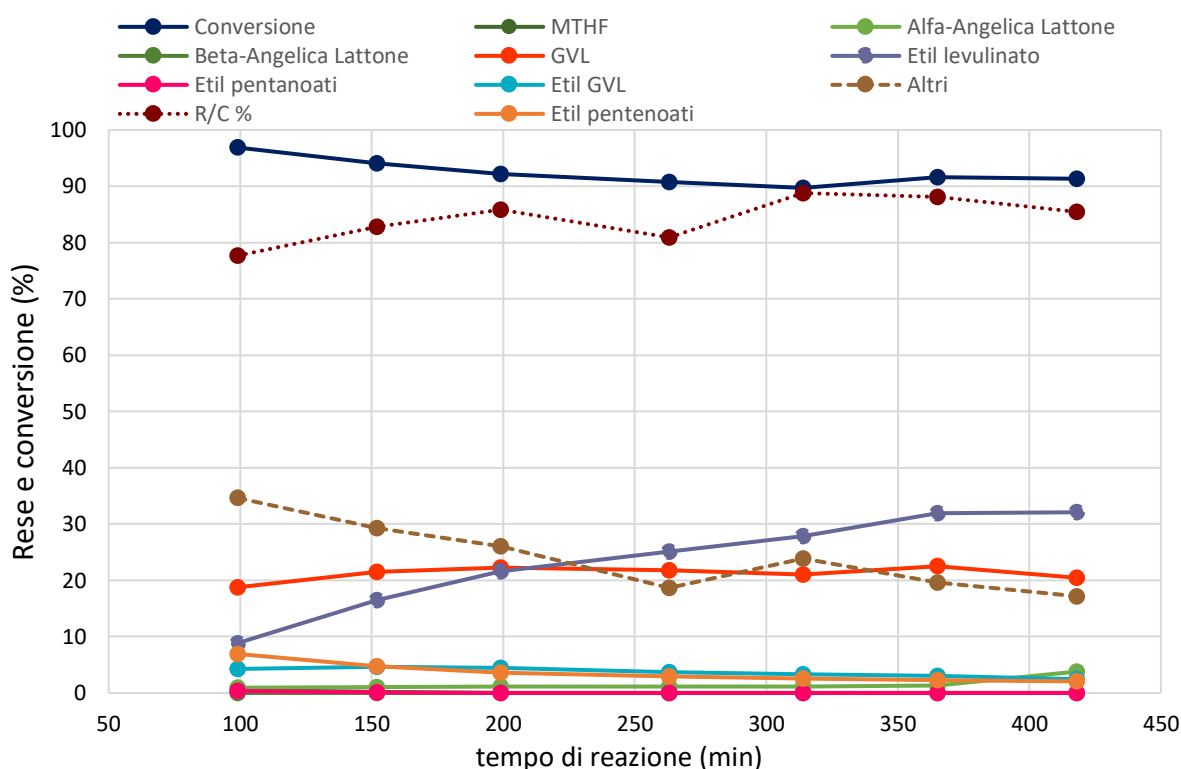


Figura 24. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TiO_2 DT-51 SSA: $90 \text{ m}^2/\text{g}$; $P = 1 \text{ atm}$; $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1 \text{ s}$; $ML : \text{EtOH} = 1:10$; $ML : \text{EtOH} : \text{N}_2 = 1 : 10 : 89$.

Confrontando l'attività e la selettività dei tre catalizzatori proposti a due e sette ore di reazione, corrispondenti alla fine della reazione per TiO_2 DT-51 e Nb_2O_5 (**Figura 25**), risulta evidente la supremazia di $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$ come catalizzatore in quanto rimane in grado di promuovere maggiormente la reazione di CTH mantenendo conversioni e bilanci R/C % elevati. La TiO_2 DT-51 mostra, nonostante le basse rese in GVL, di poter catalizzare reazione consecutive di apertura dell'anello e disidratazione, dimostrato dalla formazione di etil pentenoati, Questo rende il Ti^{4+} un catione interessante da poter inserire in struttura per la sintesi di un ossido misto, mentre Nb_2O_5 risulta troppo poco attivo e probabilmente troppo acido quindi il suo utilizzo è stato scartato.

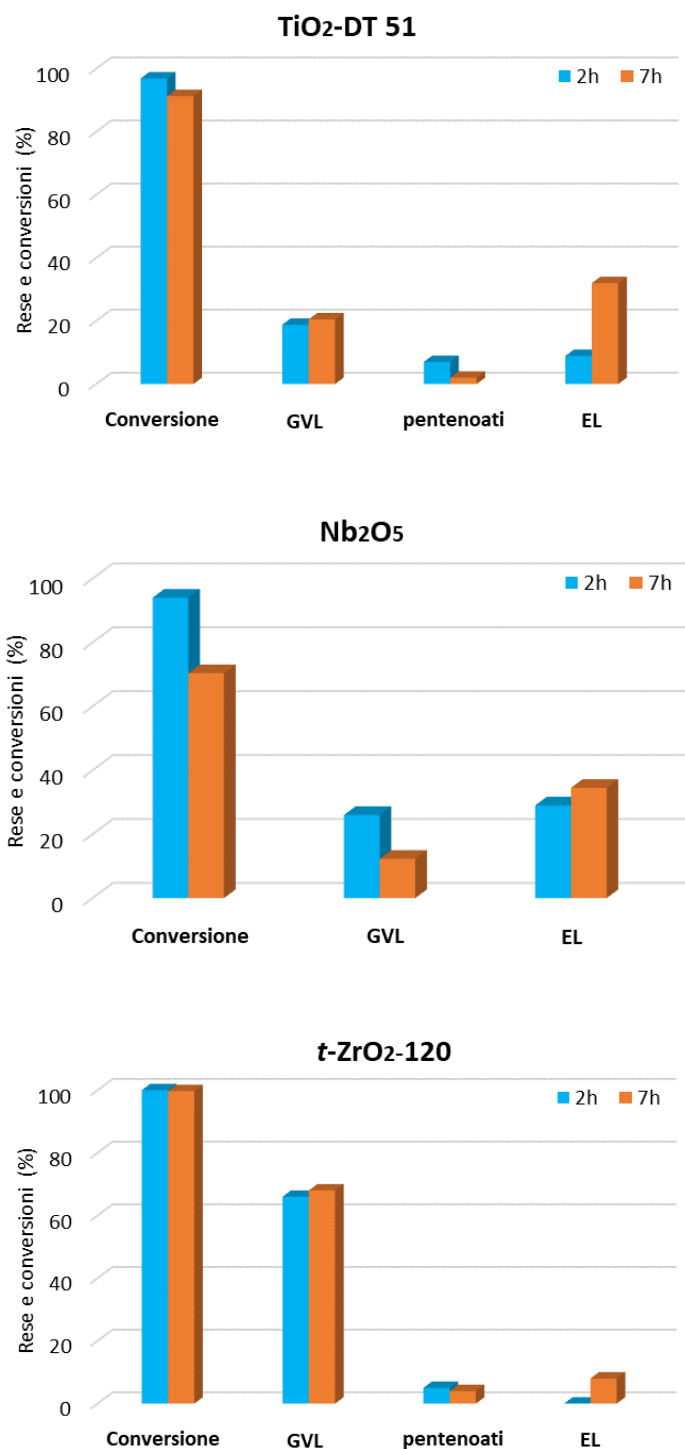


Figura 25. Confronto reattività di TiO₂ DT-51 (sopra), Nb₂O₅ (in mezzo), t-ZrO₂-120 (sotto) in condizioni standard ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$; $\tau = 1\text{ s}$; $ML : EtOH = 1:10$; $ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$) a 2 e 7 ore di reazione.

4.3.1.3 Caratterizzazione post reazione

Per confermare quanto dedotto dai test catalitici sono state effettuate delle analisi TGA sui catalizzatori in seguito alla reazione. I risultati di tali analisi sono riportati in **Tabella 5**.

Tabella 5. Risultati delle analisi TGA post reazione per i catalizzatori esausti. Condizioni di reazione:

$ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$; $ML : EtOH = 1 : 10$; $\tau = 1s$.

Catalizzatore	T [°C]	Tempo di reazione [min]	Perdita in massa [%]	Massa effettiva persa [mg]	Massa organici depositati [mg]	Pesante accumulato/t [mg/min]	T desorbimento massimo [°C]
<i>t</i> -ZrO ₂ -120	250	630	2.3	0.314	0.307	$4.98 \cdot 10^{-4}$	322.8
Nb ₂ O ₅	250	409	3.0	0.424	0.441	$1.11 \cdot 10^{-3}$	355.5
TiO ₂ DT-51	250	418	4.5	0.553	0.528	$1.32 \cdot 10^{-3}$	347.1

I risultati ottenuti confermano che *t*-ZrO₂-120 presenti le caratteristiche migliori per la catalisi della reazione d'interesse. Per quanto riguarda Nb₂O₅, si nota che la perdita effettiva in massa risulta di poco superiore a quella di *t*-ZrO₂-120 tuttavia, osservando i tempi di reazione ed i valori di Pesante accumulato/t, si rende evidente il fatto che a parità di tempo sul catalizzatore a base di Nb⁵⁺ l'accumulo di massa sulla superficie è più elevato. Per quanto riguarda TiO₂ DT-51, presenta valori di Pesante accumulato/t paragonabili all'ossido di niobio.

4.3.2 Ti/Zr/O: attività catalitica nella reazione di CTH

Considerando gli andamenti delle rese e della conversione osservati per gli ossidi puri, l'elemento drogante scelto è il Ti⁴⁺ che viene aggiunto in rapporto 1:3 con lo Zr⁴⁺. Il rapporto è stato scelto arbitrariamente, considerando sintesi già note in letterature e tenendo conto di quanto osservato dalle analisi TGA in quanto il catalizzatore TiO₂ DT-51 ha la tendenza ad accumulare più composti pesanti sulla superficie e dunque presumibilmente un aumento eccessivo della percentuale di Ti⁴⁺ potrebbe comportare un maggiore accumulo superficiale, dannoso per l'attività catalitica.

4.3.2.1 Caratterizzazione catalizzatore sintetizzato

Il catalizzatore Ti/Zr/O 1:3 (TZO-1:3) si ottiene con la sintesi presentata nella Parte Sperimentale di questo lavoro di tesi. Come si vede dal diffrattogramma in **Figura 16**,

effettuando una calcinazione a 500 °C, la struttura ottenuta risulta essere amorfa poiché non vi è alcun pattern individuabile.

Al fine di determinare l'effettiva struttura del solido sintetizzato e il rapporto atomico reale tra Ti^{4+} e Zr^{4+} sono state necessarie analisi SEM-EDS e un'analisi XRD sul solido calcinato a temperatura di 700 °C. Per quanto riguarda l'analisi SEM-EDS, come si vede in **Figura 26**, si individua una struttura formata da grani irregolari abbastanza simile a quella osservata in precedenza per la ZrO_2 . Parte del materiale ottenuto durante la sintesi è stato calcinato ad una temperatura superiore (700 °C), l'analisi XRD su questo materiale mostra la formazione di una struttura cristallina realmente mista tra Zr e Ti (srilankite o zirconio titanato, ref code: 01-074-1504), indizio della reale inclusione del titanio all'interno della struttura del materiale amorfo ottenuto calcinando a temperature più basse. La calcinazione, oltre che a stabilizzare termicamente il materiale almeno fino alla temperatura a cui è stato trattato, ha anche un importante effetto sull'area superficiale. Per questo motivo si è studiata l'attività catalitica del materiale amorfo.

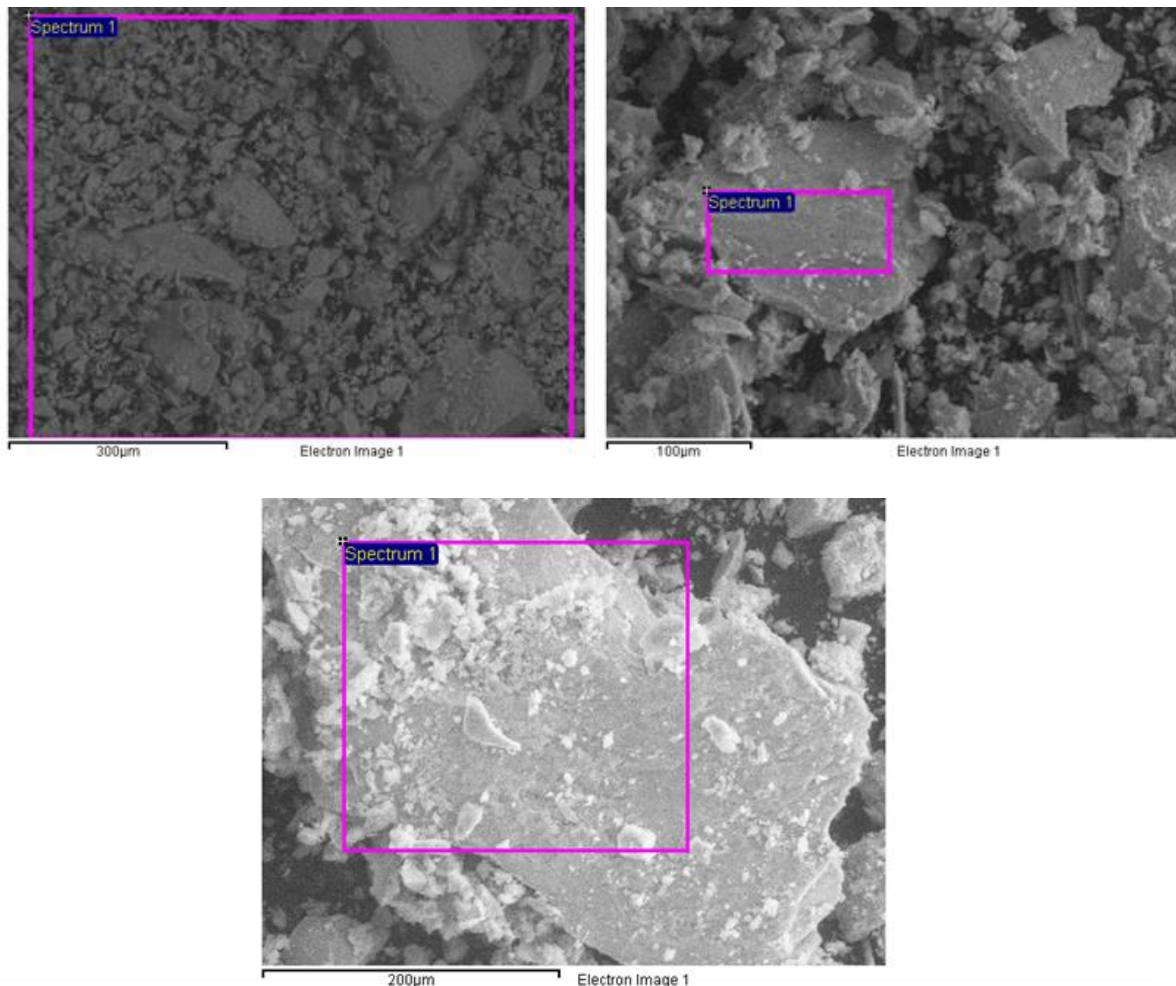


Figura 26. Analisi SEM-EDS a diversi ingrandimenti della superficie di TZO-1:3.

Le analisi EDS effettuate su aree e punti del campione, riportate in **Tabella 6**, sono in ottimo accordo con il rapporto atomico nominale tra Zr e Ti di 3 impostato in fase di sintesi. Dall'analisi risulta, inoltre, presente una quantità di Si⁴⁺ circa il 2% dovuta probabilmente ad impurezze presenti nei precursori di Ti⁴⁺ e Zr⁴⁺ utilizzati per la sintesi dell'ossido misto.

Tabella 6. Risultati in %atomica delle analisi EDS della superficie di TZO-1:3.

O	Ti	Si	Zr	Zr/Ti
75.6	1.9	5.1	17.4	3.4
79.3	1.6	4.4	14.7	3.3
78.4	1.6	4.9	15.1	3.1
77.0	1.6	5.2	16.3	3.1
MEDIA				
77.5	1.7	4.91	15.9	3.2

4.3.2.2 Test catalitici su TZO-1:3

Il catalizzatore TZO-1:3 è stato testato nelle condizioni standard di reazione (ML in EtOH 1:10 a 250 °C con $\tau = 1$ s) e la reattività è stata confrontata con quella di *t*-ZrO₂-250 (**Figura 21**). L'andamento dei dati sperimentali è riportato in **Figura 27**. Similmente a quanto visto con *t*-ZrO₂-250, il prodotto principale della reazione è il GVL ma con rese leggermente minori che si stabilizzano entro le 5 ore sul 60%. Tuttavia, a differenza di quanto osservabile con *t*-ZrO₂-250, non calano ulteriormente entro la fine della reazione. Gli etil pentenoati, sebbene rimangano prodotti secondari con un andamento decrescente anche in presenza di TZO-1:3, si rilevano con rese del 30% (maggiori del 10% rispetto al catalizzatore a base di solo Zr) e risultano intorno al 5% entro le 13 ore di reazione. Considerando area superficiali confrontabili (241 m²/g di TZO-1:3 contro i 250 m²/g di *t*-ZrO₂-250), il risultato dimostra che l'ossido misto è in grado di favorire maggiormente la reazione successiva di apertura dell'anello e disidratazione sul GVL. Per quanto riguarda gli etil pentanoati e quindi la capacità di catalizzare riduzioni ulteriori, non si notano particolari miglie in quanto sono presenti in tracce con rese massime del 2% circa. La variazione di chemoselettività, dovuta alle ragioni citate in precedenza, si verifica tra le 7 e le 8 ore di reazione, dunque circa un'ora dopo rispetto a *t*-ZrO₂-250, e riconferma EL come un

prodotto secondario rispetto a GVL entro le 13 ore di reazione. I bilanci R/C%, le conversioni e gli “Altri” mostrano andamenti simili a quelli di $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$.

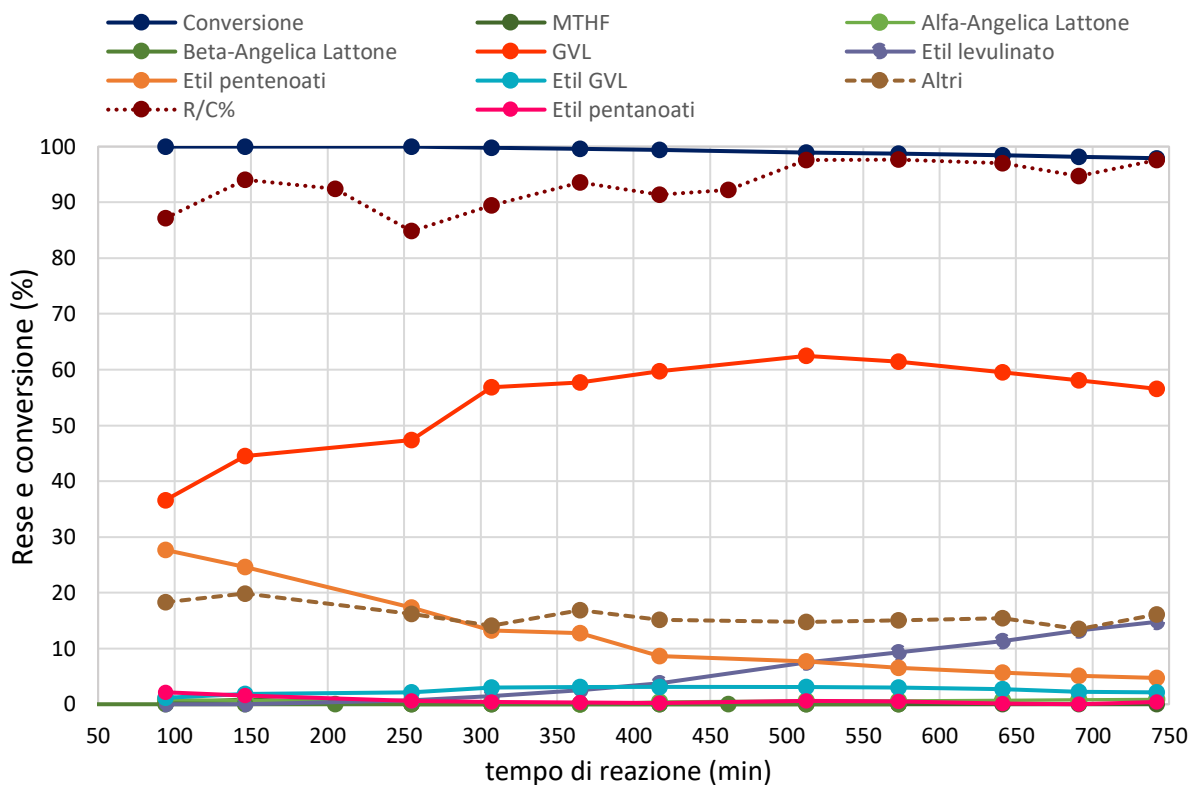


Figura 27. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TZO-1:3; SSA:241 m²/g; P = 1 atm; T = 250 °C; τ = 1 s; ML : EtOH = 1:10; ML : EtOH : N₂ = 1 : 10 : 89.

Confrontando i due andamenti proposti a due e a dieci ore dall’inizio (**Figura 28**), ciò che si nota è una forte similitudine con le prestazioni ottenute con $t\text{-ZrO}_2$ dal momento che TZO-1:3 è principalmente costituito da Zr (percentuale atomica del 75%). La presenza del 25% di Ti delinea la differenza tra i due andamenti, ovvero la maggiore capacità di TZO-1:3 di favorire reazioni consecutive nelle prime ore della reazione e resistere meglio alla disattivazione per lunghi tempi di reazione.

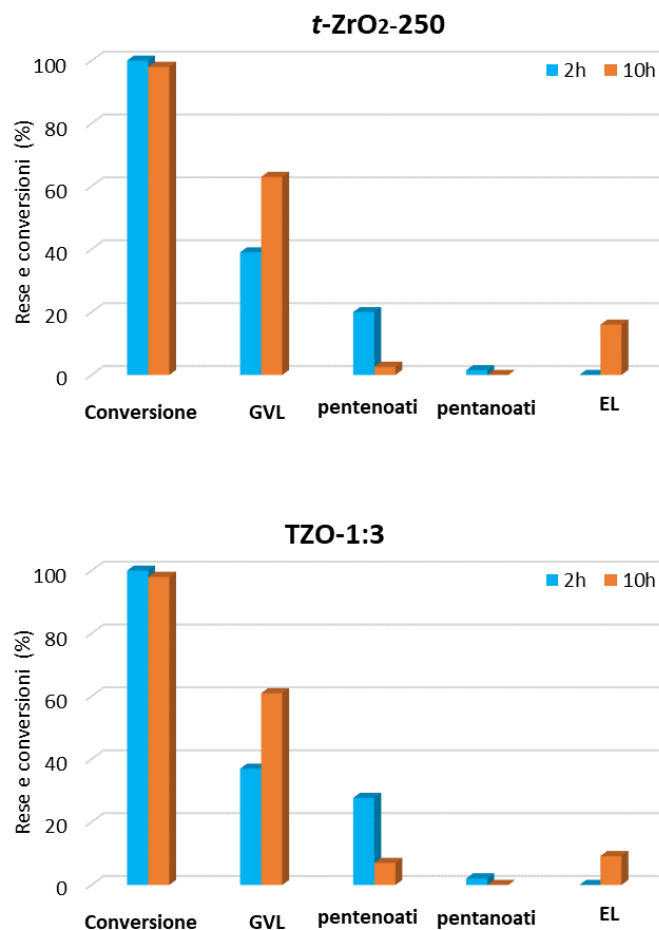


Figura 28. Confronto attività di *t*-ZrO₂-250 (sopra) e TZO-1:3 (sotto) in condizioni standard ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\tau = 1 \text{ s}$; $ML : EtOH = 1:10$; $ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$) a 2 ore e 10 ore di reazione.

4.3.2.3 Caratterizzazione post-reazione

È stata effettuata l'analisi TGA del catalizzatore TZO-1:3 ed è stata confrontata con quella di *t*-ZrO₂-250. I risultati sono riportati in **Tabella 7**.

Tabella 7. Risultati delle analisi TGA post reazione per i catalizzatori esausti. Condizioni di reazione:

$ML : EtOH : N_2 = 1 : 10 : 89$; $ML : EtOH = 1 : 10$; $\tau = 1 \text{ s}$.

Catalizzatore	T [°C]	Tempo di reazione [min]	Perdita in massa [%]	Massa effettiva persa [mg]	Massa organici depositata [mg]	Pesante accumulato/t [mg/min]	T desorbimento massimo [°C]
<i>t</i> -ZrO ₂ -250	250	738	9.51	1.22	1.11	$1.65 \cdot 10^{-3}$	350.2
TZO-1:3	250	742	9.45	1.53	1.10	$1.64 \cdot 10^{-3}$	343.1

I valori di massa effettiva persa sono comparabili per i due catalizzatori e questo risulta coerente con quanto atteso per via della presenza di Zr^{4+} come costituente prevalente in entrambi (100% per *t*-ZrO₂-250 e 75% per TZO-1:3). Avendo osservato nelle analisi TGA dell'ossido di titanio puro (**Tabella 6**) una maggiore tendenza all'accumulo superficiale di composti pesanti rispetto all'ossido di zirconio puro, sarebbe stato coerente rilevare un maggiore accumulo da parte di TZO-1:3 per via del 25% circa di Ti all'interno della struttura; tuttavia, dai dati osservati è possibile concludere che il rapporto 1:3 scelto sia ottimale poiché non inficia la prestazione del catalizzatore da questo punto di vista. La minore disattivazione osservata di TZO-1:3 rispetto a *t*-ZrO₂-250 potrebbe dunque essere spiegata considerando un effetto competitivo di adsorbimento/formazione di pesanti tra i siti acidi di Lewis del Ti^{4+} e dello Zr^{4+} . È possibile che la presenza di Ti^{4+} superficiale favorisca l'adsorbimento di pesanti preservando maggiormente i siti attivi presenti sugli atomi di zirconio. Anche questa ipotesi dovrà essere verificata in futuro mediante opportune tecniche come il desorbimento in programmata di temperatura con molecole sonda (TPD).

4.3.3 Effetto della concentrazione sull'attività dei catalizzatori

Il gruppo di ricerca ha precedentemente effettuato per il catalizzatore a bassa area *t*-ZrO₂-120 delle prove in condizioni di rapporto molare ML:EtOH pari a 1:20 rispetto a quello previsto dalle condizioni standard (1:10). Il motivo di questa scelta risiede nel fatto che la diluizione del sistema porta a favorire la reazione di CTH rispetto alla reazione parassita di esterificazione di ML o di oligomerizzazione delle angeliche, restituendo dunque rese migliori per i prodotti d'interesse. In questo lavoro di tesi, si effettua lo stesso test sui catalizzatori *t*-ZrO₂-250 e TZO-1:3 per valutarne gli effetti e comparare tra loro i due andamenti.

4.3.3.1 Test catalitico su *t*-ZrO₂-250

Gli andamenti di rese e conversioni del test catalizzato da *t*-ZrO₂-250 e condotto nelle condizioni ML in EtOH 1:20 è riportato in **Figura 29**. Entro le prime ore della reazione non mostra differenze notevoli di chemoselettività con il corrispondente sistema con alimentazione più concentrata di ML (**Figura 21**). La diluizione, tuttavia, favorisce la produzione di GVL e del parallelo etil-GVL che raggiungono valori di resa rispettivamente pari al 60% e circa 7% dopo 2 ore di reazione. I valori sono entrambi maggiori rispetto ai corrispettivi ottenuti dal sistema concentrato e GVL mostra un andamento in moderata crescita lungo la reazione, con

valori a fine reazione di circa il 70%. In stretta correlazione con quanto detto, i pentenoati sono presenti in quantità minori del 20% entro due ore dall'inizio della reazione e presentano un trend calante durante la reazione. Gli andamenti presentati possono far supporre che, contrariamente a quanto visto in precedenza, nelle condizioni diluite la superficie catalitica non risulti in grado di catalizzare reazioni consecutive di CTH sul GVL. Tra le 5 e le 6 ore si osserva un calo della conversione, finora stabile sul 100%, ed il contemporaneo aumento della resa di EL, che in questo caso rimane più contenuto, circa 10% rispetto al 17% finale osservato precedentemente.

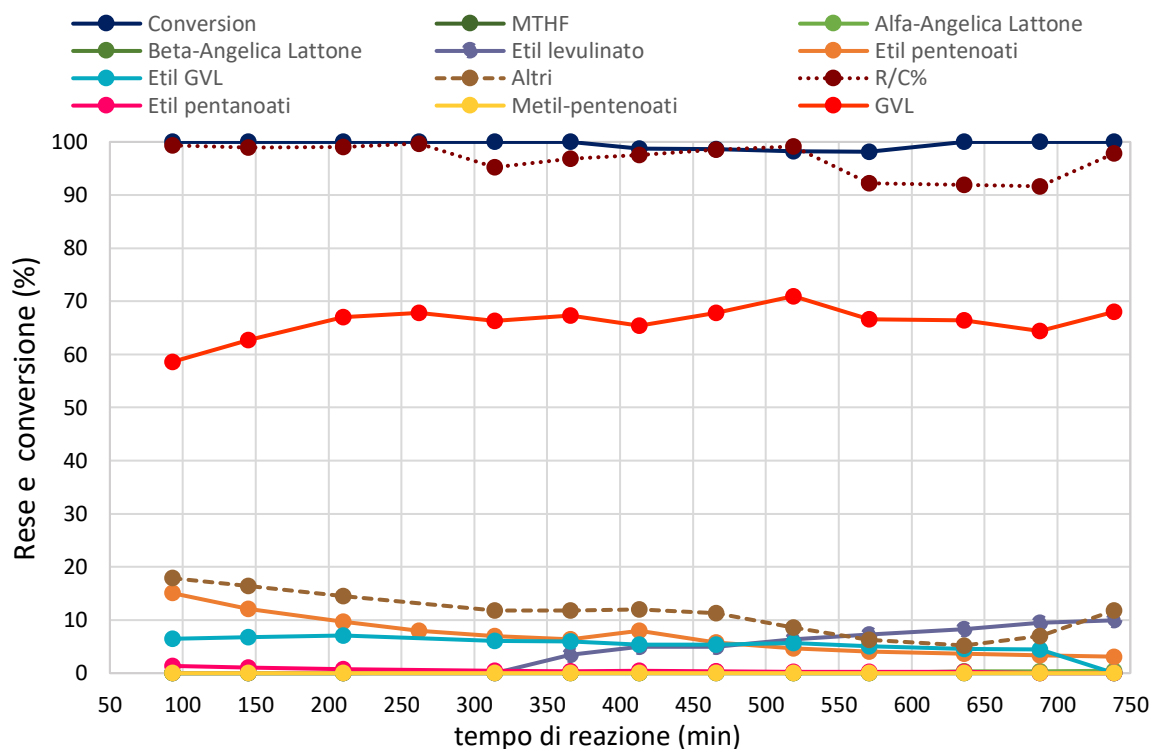


Figura 29. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: $t\text{-ZrO}_2$ -250; SSA:250 m^2/g ; $P = 1 \text{ atm}$; $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1 \text{ s}$; $ML : EtOH = 1:20$; $ML : EtOH : N_2 = 0.5 : 9 : 90.5$.

Confrontando le due prove catalitiche a due e dieci ore di reazione (**Figura 30**), ciò che risulta evidente è l'effetto positivo della diluizione della miscela reagente sul sistema in quanto, sebbene la disattivazione avvenga prima in termini di tempo, si verifica in misura molto minore sulla superficie catalitica del sistema diluito. La prestazione del sistema concentrato rimane pertanto migliore solamente sotto l'aspetto della catalisi delle reazioni consecutive.

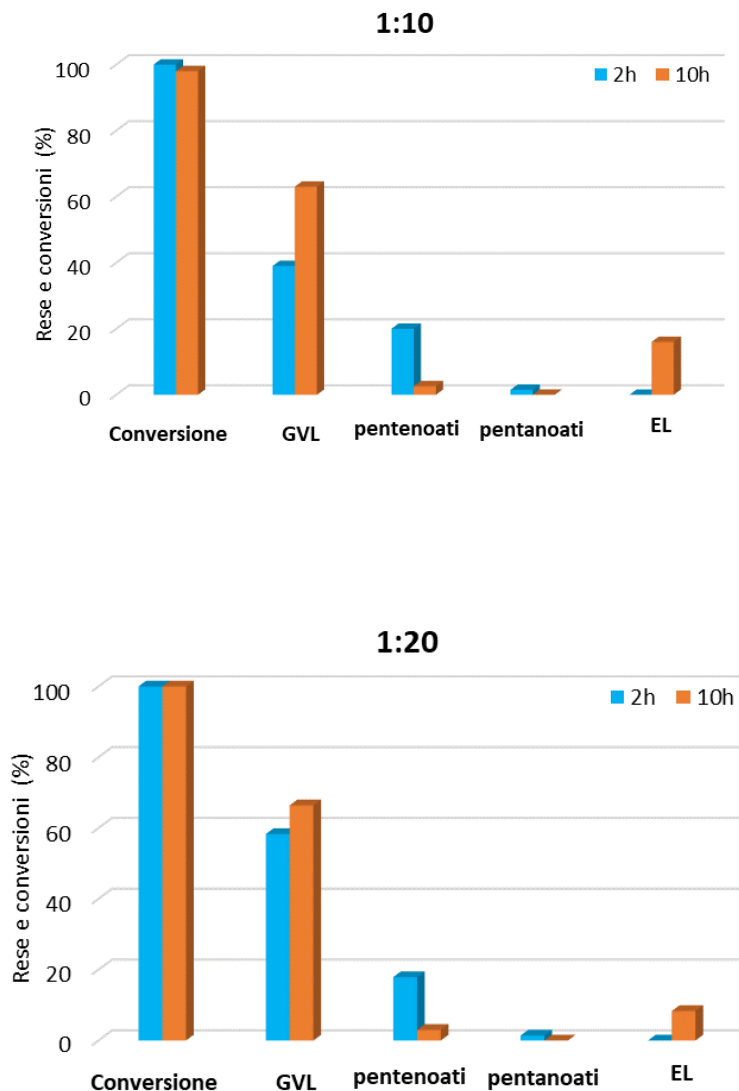


Figura 30. Confronto reattività di $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ a 2 e 10 ore. Condizioni di reazione: $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$; $\tau = 1\text{ s}$, vol di organici% = 10%. ML : EtOH = 1:10 (sopra) e ML : EtOH = 1:20 (sotto).

4.3.3.2 Test catalitici su TZO-1:3

Per quanto riguarda TZO-1:3, gli andamenti di resa e conversione nel tempo per la prova effettuata nelle condizioni ML in EtOH 1:20 sono riportati in **Figura 31**. In generale, confrontando con la corrispettiva prova con diluizione 1:10 (**Figura 27**), si osserva il cambio della chemoselettività atteso in quanto per tutta la durata della reazione non viene prodotto EL e non si nota alcuna diminuzione della conversione, che resta stabile sul 100%. Ciò che però rende particolarmente notevole le prestazioni catalitiche, rispetto agli andamenti precedentemente osservati, è che nelle prime 3 ore di reazione i prodotti prevalenti risultano essere gli etil-pentenoati con rese tra il 30% e il 35% (contro il 29% in media del GVL). Inoltre, si osserva la presenza dei corrispondenti esteri saturi con rese del 4%, doppie rispetto a quanto

osservato nel sistema meno diluito, e la poca presenza di Etil-GVL, rilevabile in tracce con rese minori di 1%. Questo lascia presupporre che la diluizione del sistema, oltre a sfavorire la reazione di transesterificazione, permetta al catalizzatore di spingere la reazione verso la formazione di prodotti consecutivi al GVL maggiormente rispetto a quanto osservato finora. Non sono individuabili particolari differenze per quanto riguarda l'andamento della conversione e dei composti non identificati mentre il bilancio R/C % risulta migliore nel sistema concentrato rispetto al diluito, in cui presenta valori leggermente inferiori. Per giustificare l'ammanco presente sono state effettuate delle analisi GC-MS della fase gas che hanno rilevato la presenza di alcuni composti leggeri derivanti da reazioni consecutive come buteni e butadieni, che non essendo quantificati non possono essere inseriti nel bilancio. Si suppone che la causa dell'ammanco sia attribuibile alla presenza di composti per lo più leggeri per via dell'assenza di disattivazione del catalizzatore e/o di modifiche dei siti attivi che favoriscano la formazione di EL.

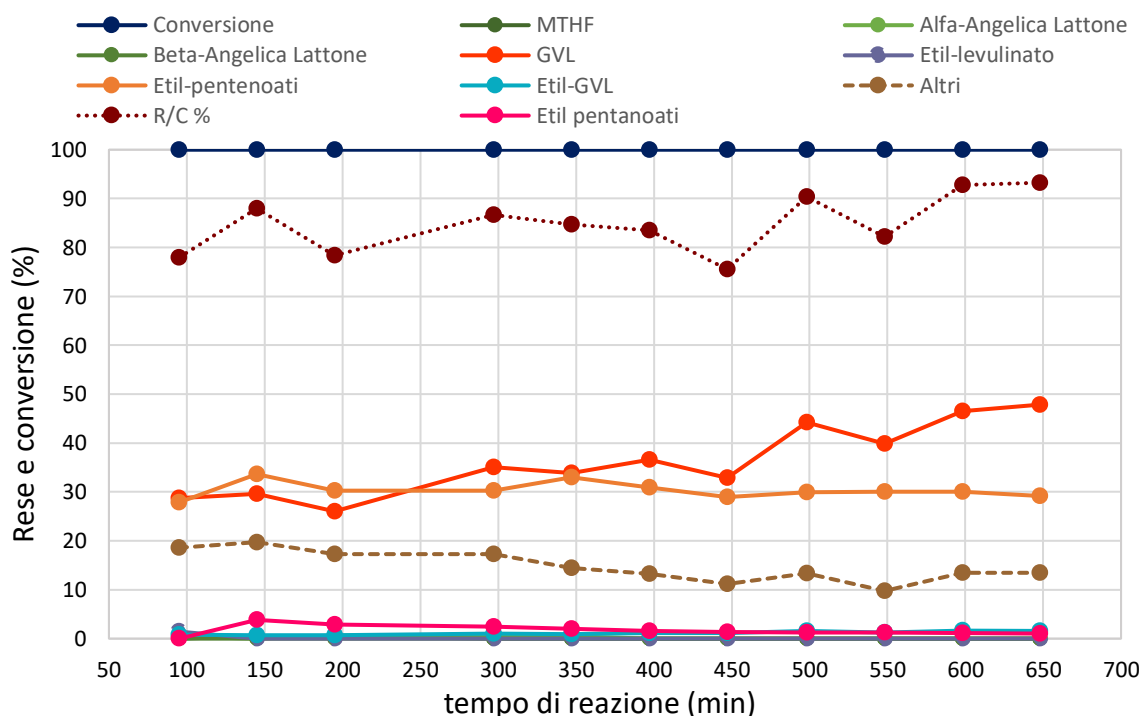


Figura 31. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TZO-13; SSA:241 m²/g; P = 1 atm; T = 250 °C; τ = 1 s; ML : EtOH = 1:20; ML : EtOH : N₂ = 0.5 : 9 : 90.5.

Confrontando le attività e selettività dei due sistemi a due ore dall'inizio della reazione e a dieci ore, corrispondenti alla fine della reazione per il sistema diluito (**Figura 32**), è dunque possibile concludere che la prestazione catalitica sia effettivamente migliore per il sistema diluito dal momento che non si osserva alcuna disattivazione, ovvero il catalizzatore continua a favorire

la reazione di CTH senza osservare la presenza di prodotti di transesterificazione/alcolisi. Si nota, inoltre, che a queste condizioni le reazioni consecutive di apertura dell'anello e disidratazione del GVL siano favorite, in quanto a fine reazione si rileva una resa pari al 30% di etil-pentenoati.

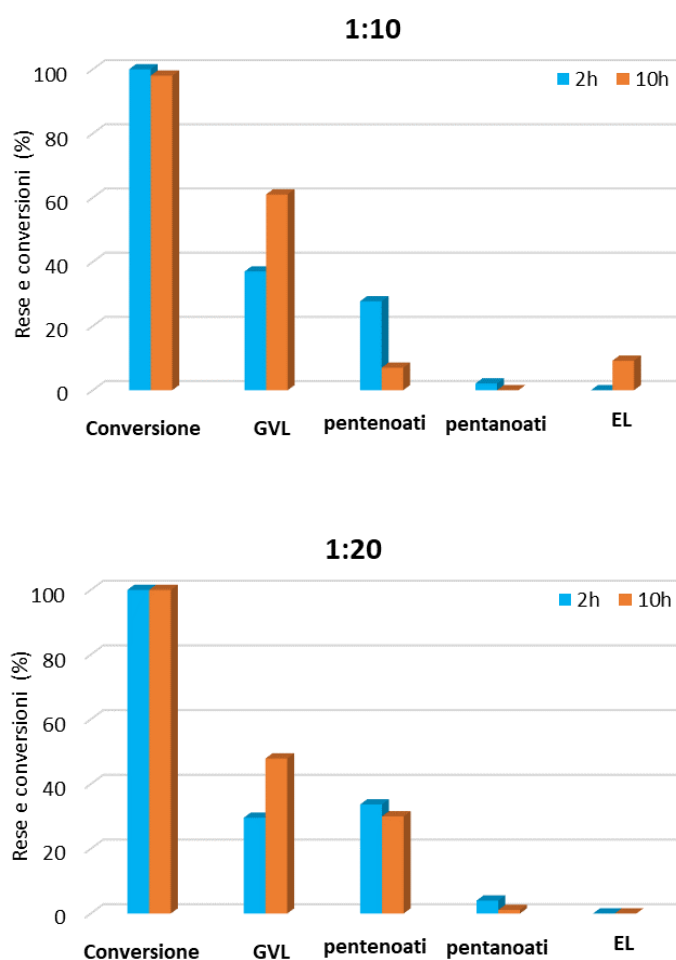


Figura 32. Confronto reattività di TZO-1:3 a 2 e 10 ore. Condizioni di reazione: $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$; $\tau = 1\text{ s}$
vol di organici% = 10%. *ML : EtOH* = 1:10 (sopra) e *ML : EtOH* = 1:20 (sotto).

4.3.3.3 Confronto tra i due catalizzatori in sistemi diluiti

Osservando gli andamenti riportati a due e dieci ore dall'inizio della reazione per i catalizzatori TZO-1:3 e *t*-ZrO₂-250 testati in sistemi diluiti (**Figura 33**), è possibile notare che complessivamente l'ossido misto possiede migliori prestazioni catalitiche. Infatti, durante tutto il decorso della reazione non presenta alcun tipo di disattivazione, al contrario di quanto si verifica con *t*-ZrO₂-250, e presenta andamenti più stabili nel tempo per quanto riguarda i pentenoati e pentanoati. Sebbene in condizioni standard (rapporto molare

ML:EtOH=1:10) i due catalizzatori fossero in grado di produrre etil pentenoati, con il 10% di differenza a favore di TZO-1:3, in condizioni diluite (rapporto molare ML:EtOH=1:20) presentano comportamenti differenti: la capacità di TZO-13 di catalizzare reazioni consecutive su GVL è stata incrementata dall'utilizzo delle condizioni diluite, al contrario di quanto verificatosi con l'ossido di zirconio. La produzione di GVL risulta maggiore per *t*-ZrO₂-250 durante tutta la reazione, tuttavia TZO-1:3 rimane in grado di produrre circa il 50% di GVL a fine reazione, nonostante la presenza di reazioni consecutive.

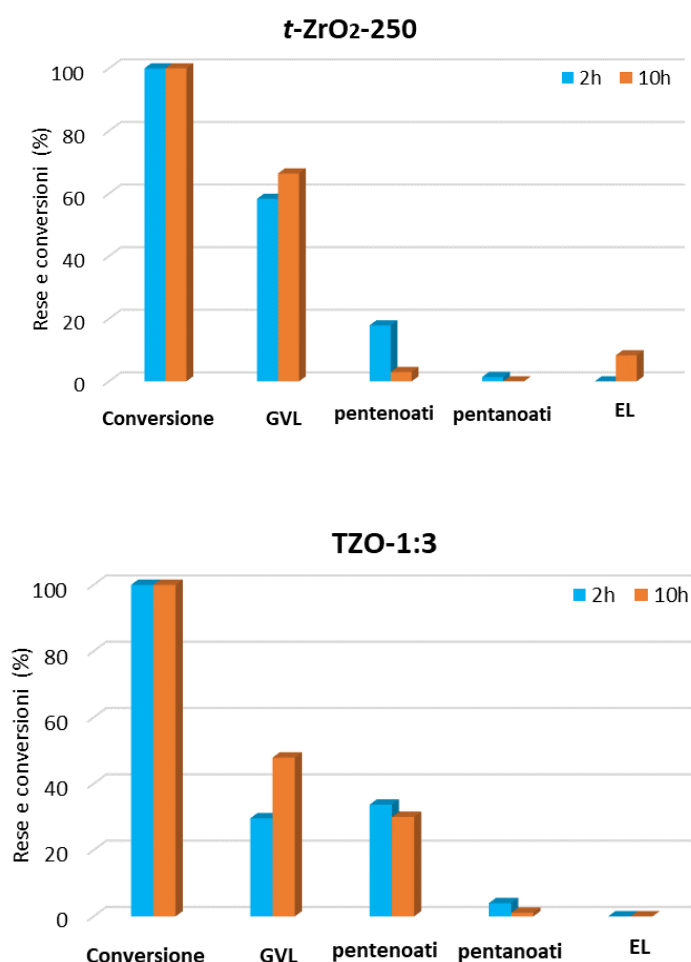


Figura 33. Confronto attività di *t*-ZrO₂-250 (sopra) e TZO-1:3 (sotto). Condizioni di reazione: $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$; $\tau = 1\text{ s}$ vol di organici% = 10%. e ML : EtOH = 1:20.

4.3.4 Effetto della temperatura sulla prestazione di TZO-1:3

Avendo ottenuto ottimi risultati con la miscela reagente diluita 1:20 in presenza di TZO-1:3, le successive prove sono state condotte sempre in tali condizioni. È stato deciso di valutare l'effetto della temperatura sulla prestazione catalitica.

4.3.4.1 Test catalitici

Le prove sono state effettuate a due temperature 200 °C e 300 °C, oltre a quella già presentata a 250°C. L'andamento di rese e conversione per la prova catalizzata da TZO-1:3 a 200 °C è riportato in **Figura 34**. Rispetto alla prova effettuata nelle stesse condizioni ma a temperatura di 250 °C (**Figura 31**), ciò che risulta evidente è che da un lato diminuisce la formazione di etil-pentenoati che risultano inferiori al 10%, contro il precedente 35% ad inizio reazione, dall'altro si osserva una maggiore resa in GVL che si avvicina all'80%. Inoltre, per quanto riguarda i prodotti non identificati sia un dimezzamento della resa pari al 10%; rispetto al 20% del test condotto a 250°C Nonostante l'utilizzo di un sistema diluito avesse incrementato la capacità più volte constatata di TZO-1:3 di catalizzare reazioni consecutive sul GVL, quanto osservato ci permette di supporre che il calo della temperatura abbia portato a sfavorire queste reazioni, portando ad ottenere una maggiore resa in GVL. Allo stesso modo, si osserva nuovamente la formazione di EL con un andamento in crescita che porta a rese finali pari a circa il 20%. La conversione presenta un leggerissimo calo intorno alla fine della reazione, non osservato nella reazione condotta a 250 °C.

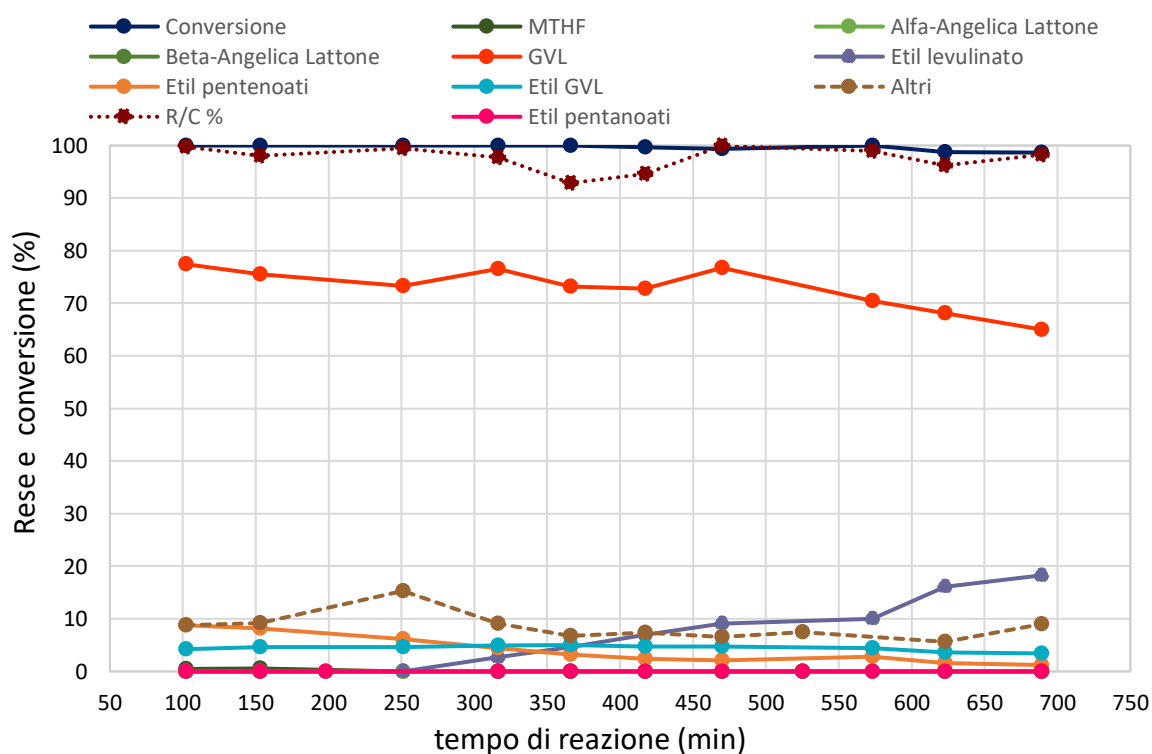


Figura 34. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TZO-13; SSA:241 m²/g; P = 1 atm; T = 200 °C; $\tau = 1$ s; ML : EtOH = 1:20; ML : EtOH: N₂ = 0.5 : 9 : 90.5.

Per quanto riguarda il test catalitico condotto in presenza di TZO-1:3 a 300 °C, l'andamento di rese e conversione è riportato in **Figura 35**. Confrontando con le precedenti prove, si individua un drammatico calo della resa in GVL, 7% in media contro la resa mediamente del 40% a 250 °C e dell'80% a 200°C. Contemporaneamente, si rilevano rese in pentenoati tra il 10 e il 20% e anche la presenza in tracce (1.5%) di metil-pentenoato. Le rese in etil pentanoati, per la prima volta tra tutti gli andamenti analizzati, risultano pari a circa il 10% in media con valori anche maggiori dei pentenoati nelle prime ore di reazione. Si osserva, inoltre, un ammanco del 30% in media nei bilanci R/C%, come già visto in misura minore nella prova a 250°C. Questi risultati, uniti all'elevata produzione di composti non identificati "Altri" al contrario di quanto osservato a 200°C, portano a supporre che l'aumento di temperatura promuova il susseguirsi di reazioni di riduzione sulla superficie del catalizzatore fino anche alla formazione di prodotti leggeri incondensabili, con un'incidenza anche maggiore rispetto a quanto osservato a 250 °C. Per tale motivo sono state condotte delle analisi qualitative alla GC-MS che hanno rilevato la presenza di buteni e butadieni confermando che, in prima approssimazione si può supporre che l'ammanco del bilancio sia imputabile alla presenza di tali composti, dal momento che la conversione resta stabile sul 100% e non si osserva la formazione di EL.

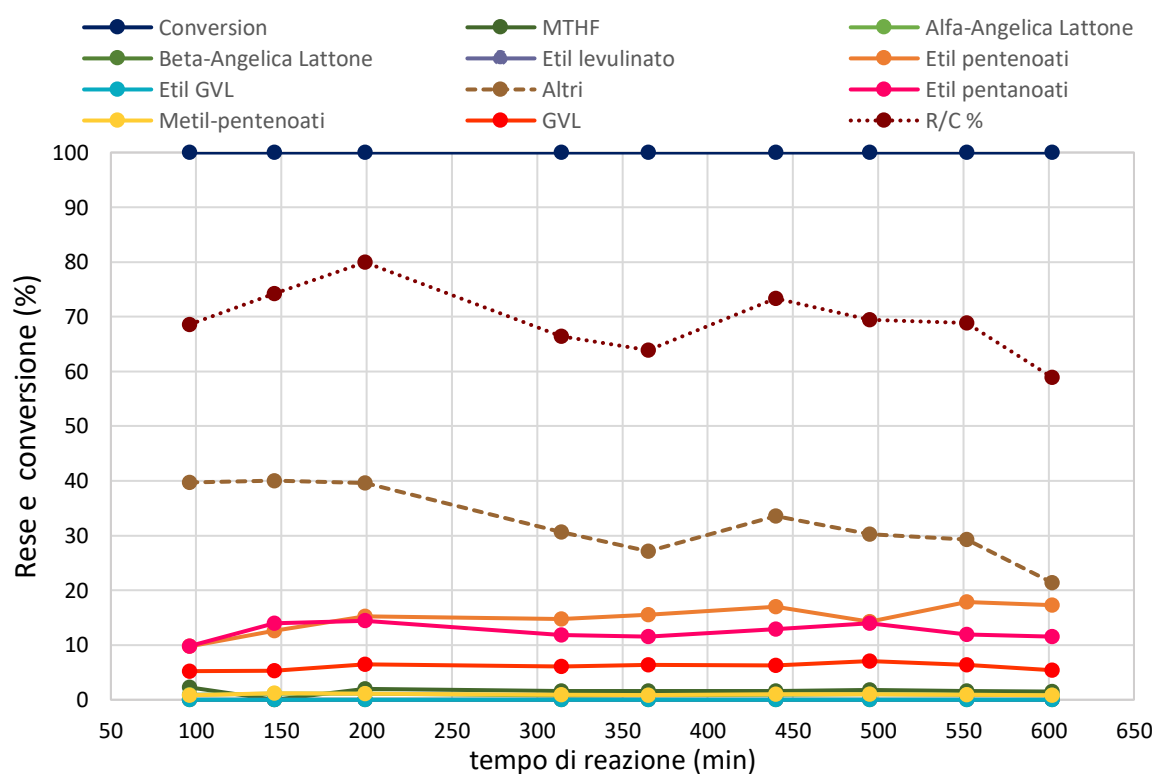


Figura 35. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TZO-13; SSA:241 m²/g; P = 1 atm; T = 300 °C; τ = 1 s; ML : EtOH = 1:20; ML : EtOH: N₂ = 0.5: 9 : 90.5.

Confrontando l'andamento di rese e conversione (**Figura 36**) delle tre prove all'inizio e ad 10 ore di reazione, corrispondenti alla fine delle reazioni condotte a 200 °C e 300°C, si può concludere che l'aumento di temperatura abbia un effetto dannoso sul bilancio R/C % e sulle rese in generale di quelli che sono i prodotti principali della reazione dal momento che favorisce il verificarsi delle reazioni consecutive su questi ultimi. Diversamente, non si può affermare che la diminuzione presenti un effetto nocivo su rese e bilanci quanto più si può dire che influenzi la chemoselettività rendendola più simile a quella riscontrata per la zirconia tetragonale ad alta area in condizioni diluite, per cui il GVL risulta il prodotto primario. Da tale confronto si può concludere che la temperatura abbia un ruolo fondamentale sulla prestazione catalitica e che, per la reazione di CTH condotta su TZO-1:3, la temperatura di 250 °C è ottimale in quanto presenta bilanci R/C % migliori e non si osservano limiti legati alla disattivazione del catalizzatore.

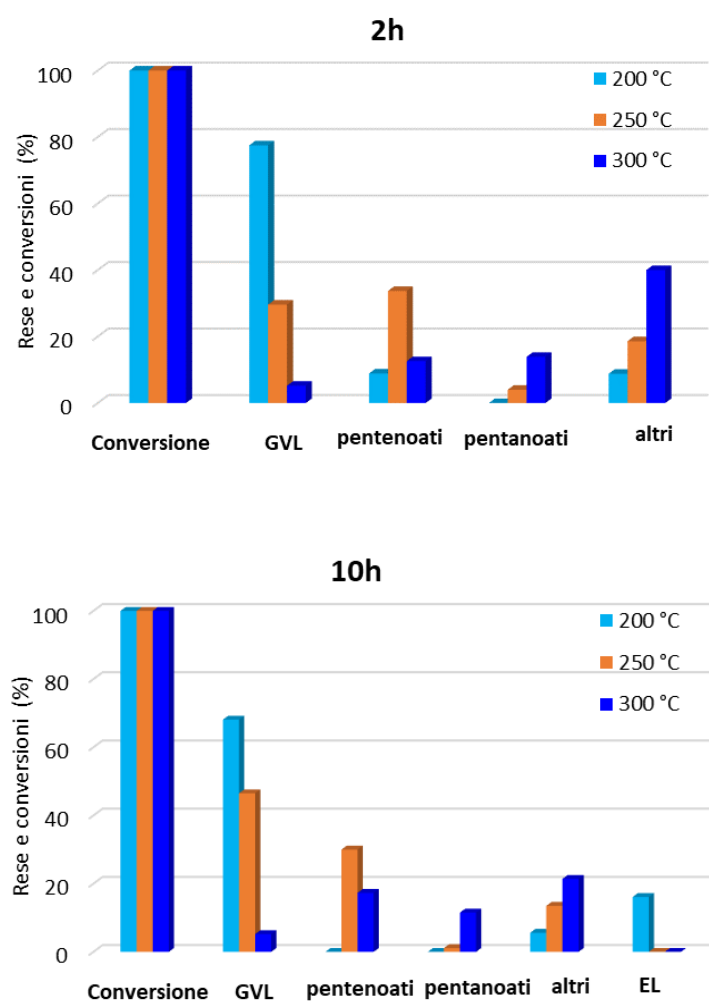


Figura 36. Confronto attività di *t* TZO-13 a 200 °C, 250 °C e 300°C. Condizioni di reazione: $P = 1 \text{ atm}$; $\tau = 1 \text{ s}$, vol di organici% = 10%. e ML : EtOH = 1:20 a 2 (sopra) e 10 ore (sotto).

4.3.5 Effetto del tempo di contatto sulla prestazione di TZO-1:3

In seguito alle valutazioni effettuate sulla temperatura, è stato condotto uno studio sull'effetto del tempo di contatto sulla prestazione dei catalizzatori.

4.3.5.1 Test catalitici

In questo lavoro di tesi, le valutazioni sull'effetto di contatto vengono effettuate per tempi di contatto superiori a quello standard (1 s), ovvero per 2 e 3 s. La prova effettuata in presenza di TZO-1:3 a 250 °C con $\tau = 2$ s è riportata in **Figura 37**. La reazione è stata condotta per 24 ore ottenendo conversioni stabili, quantitative di ML. Si evidenzia fin dalle prime ore di reazione la presenza in notevoli rese (superiori al 40%) di etil-pentenoati, di pentanoati (9%) e metil-pentenoato in tracce (minori dell'1%), a dimostrazione che l'aumento del tempo di contatto favorisca, come previsto, le reazioni consecutive del GVL. Similmente a quanto visto nella prova con tempo di contatto minore (**Figura 31**), GVL rimane un prodotto secondario con rese minori del 30% per le prime 10 ore di reazione ma a 16 ore dall'inizio della reazione supera la resa in etil pentenoati, stabilizzandosi sul 40%, trend che suggerisce comunque la presenza di una lenta ma progressiva disattivazione del catalizzatore. Infine, degno di nota sono i bilanci R/C % che rimangono stabili con valori prossimi a 100%.

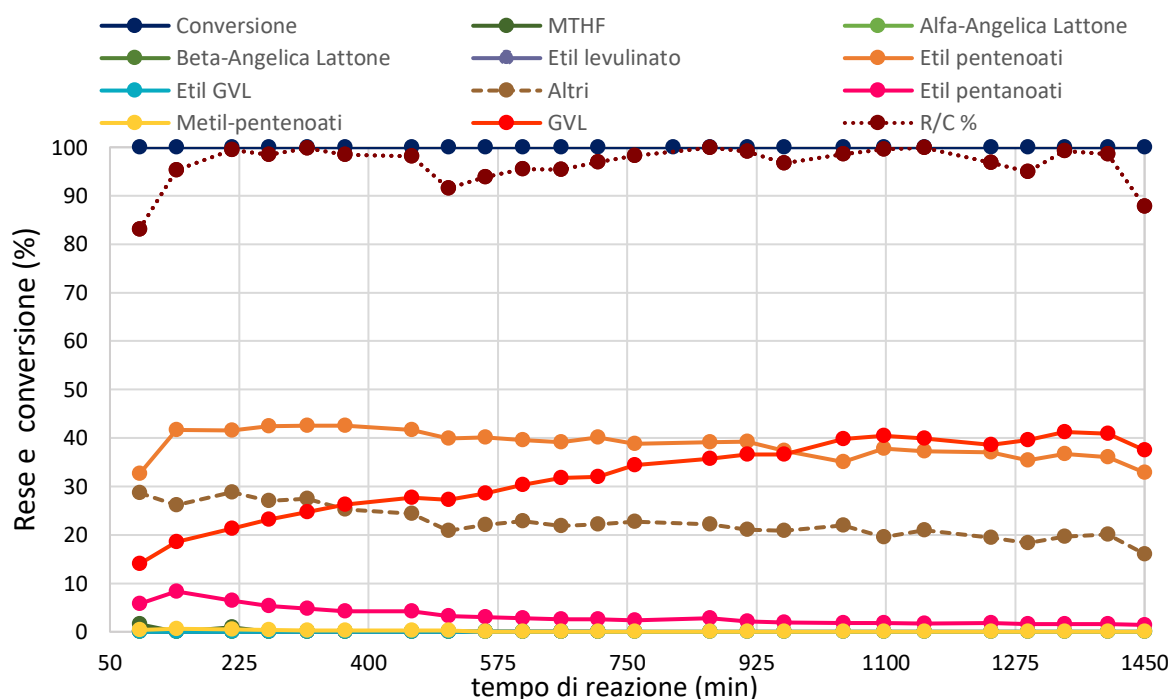


Figura 37. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TZO-13; SSA:241 m²/g; P = 1 atm; T = 250 °C; $\tau = 2$ s; ML : EtOH = 1:20; ML : EtOH: N₂ = 0.5: 9 : 90.5.

In **Figura 38**, è riportato l'andamento di rese e conversione della prova catalizzata da TZO-1:3 a 250 °C con $\tau = 3$ s. Nonostante nelle prime ore della reazione i valori delle rese e dei bilanci R/C % siano inferiori, probabilmente perché il sistema necessita di un maggior tempo di equilibrizzazione, entro tre ore dalla reazione è possibile notare l'effetto dell'ulteriore aumento del tempo di contatto. Risultano, infatti, ulteriormente stressati gli aspetti già evidenziati per la prova effettuata a $\tau = 2$ s: i pentenoati rappresentano il prodotto principale della reazione per tutte le 24 ore di durata con un trend di crescita che porta le rese vicine al 50%; gli etil-pentanoati nelle prime ore di reazione superano il GVL per resa (16% contro 12%) e quest'ultimo mostra rese ancora più basse della precedente prova. Si può dunque concludere che la capacità di catalizzare reazioni consecutive sia ulteriormente aumentata e l'ammancio presente nei bilanci R/C % funge da ulteriore conferma di questo, essendo dovuto a prodotti consecutivi leggeri che sono stati identificati grazie alla analisi GC-MS e/o pesanti formati nelle condizioni di reazione imposte. Come per le precedenti prove, non si individuano segni di disattivazione del sistema segnalati da una diminuzione della conversione e formazione di EL.

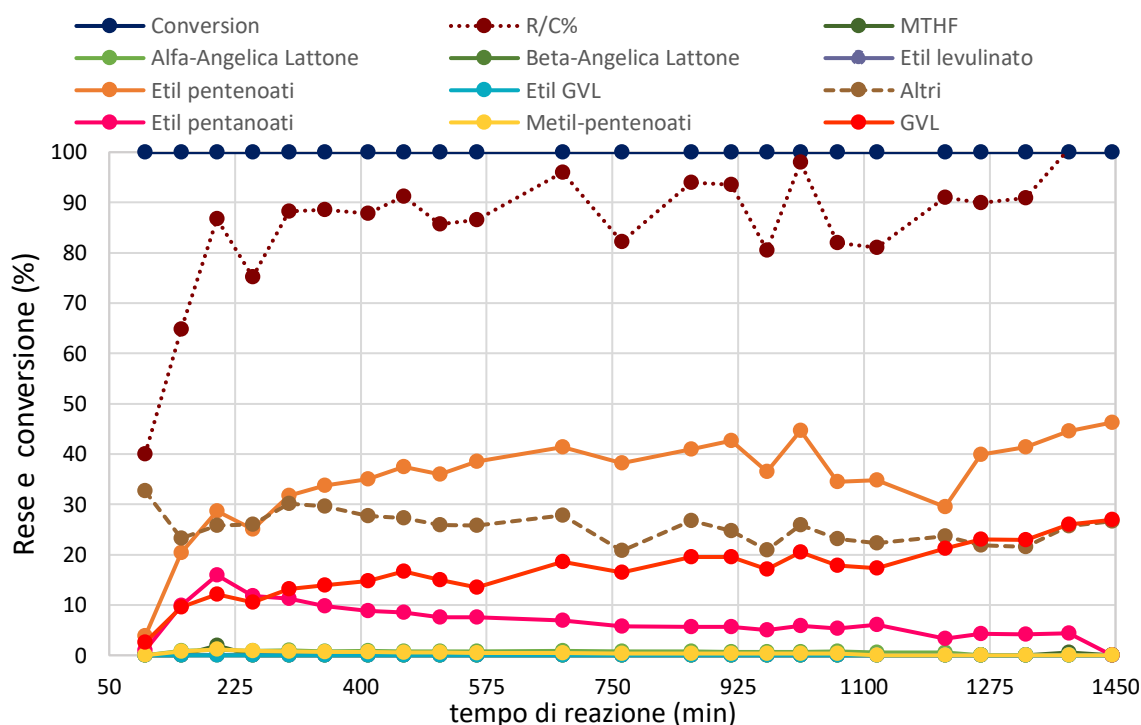


Figura 38. Andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: TZO-13; SSA:241 m²/g; P = 1 atm; T = 250 °C; $\tau = 3$ s; ML : EtOH = 1:20; ML : EtOH: N₂ = 0.5: 9 : 90.5.

Confrontando quindi i risultati ottenuti dalle 3 prove a due ore della reazione e a dieci (**Figura 39**), si conclude che l'aumento del tempo di contatto presenta l'effetto già precedentemente

individuato dal gruppo di ricerca di favorire le reazioni consecutive sul substrato. Considerando, però, che la prova a più alto tempo di contatto presenta un bilancio rese su conversione meno stabile, s'intuisce che un eccessivo aumento del tempo di contatto potrebbe esasperare l'avvenimento di reazioni consecutive fino alla perdita dei prodotti di interesse in favore di leggeri e pesanti e dunque questo suggerisce che un tempo di contatto intermedio, come 2 s, possa essere ideale per la conduzione della reazione interesse.

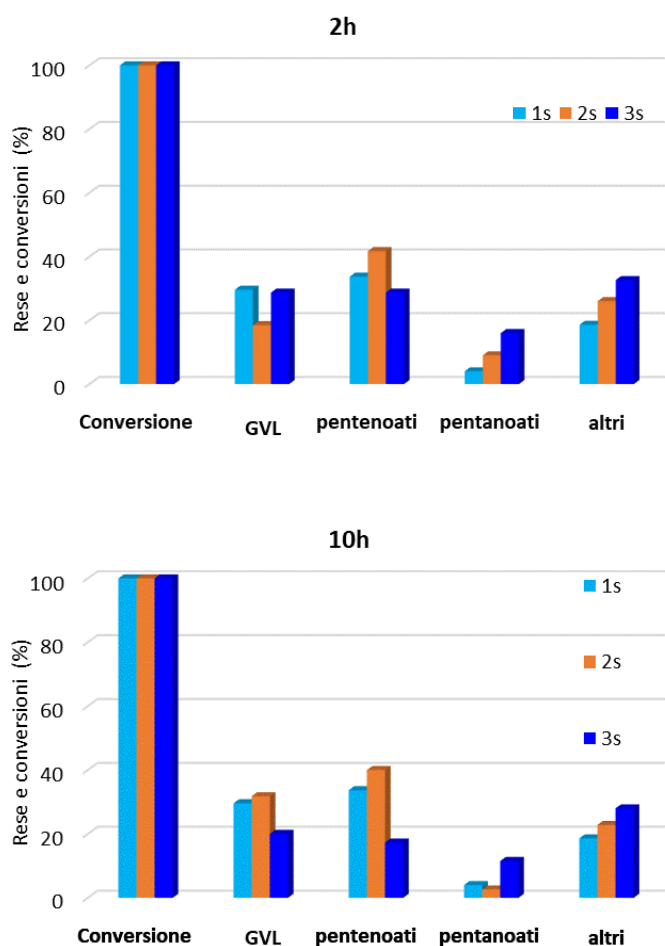


Figura 39. Confronto attività di *t* TZO-13 a $\tau = 1$ s, 2 s e 3 s. Condizioni di reazione: $T = 250$ °C; $P = 1$ atm; vol di organici% = 10%. e ML : EtOH = 1:20 a 2 (sopra) e 10 ore (sotto).

5. Conclusioni

Lo studio riportato in questo elaborato ha permesso di proseguire l'ottimizzazione del sistema catalitico coinvolto nella reazione di riduzione CTH in fase vapore di metil levulinato. In particolare, l'obiettivo si è articolato in due principali strade: la valutazione dell'effetto di un aumento dell'area superficiale del catalizzatore e dell'effetto di inclusione di altri elementi all'interno dell'ossido di zirconio, favorendo la formazione di ossidi metallici misti.

Per quanto riguarda il primo obiettivo indicato, la sintesi del catalizzatore è avvenuta in laboratorio ed è stato ottenuto l'ossido di zirconio $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$ ad elevata area superficiale ($250\text{ m}^2/\text{g}$), caratterizzato con analisi SEM-EDS e XRD al fine di determinarne la struttura e la morfologia. Tale catalizzatore è stato testato in prove catalitiche con condizioni standard per verificarne la prestazione e confrontarla con il corrispettivo ossido a più bassa area superficiale, $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$ (SSA: $120\text{ m}^2/\text{g}$). I risultati ottenuti mostrano un chiaro aumento dell'attività e della stabilità del catalizzatore che, rispetto a $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$, presenta rese migliori in GVL durante il decorso della reazione, la capacità di promuovere reazioni consecutive che portano a etil pentenoati, ed una minore tendenza alla disattivazione causata dall'avvelenamento dei siti attivi, rilevata tramite il controllo delle rese nel prodotto della reazione parassita di transesterificazione, etil levulinato, le quali entro la fine della reazione restano contenute.

Per studiare l'effetto di altri metalli, è stato necessario effettuare un confronto preliminare tra i singoli ossidi metallici. I catalizzatori selezionati sono stati Nb_2O_5 , sintetizzata in laboratorio e con area superficiale specifica di $70\text{ m}^2/\text{g}$, e $\text{TiO}_2\text{-DT51}$, materiale commerciale con area superficiale misurata pari a $90\text{ m}^2/\text{g}$. Dopo la caratterizzazione, sono stati testati in condizioni di reazione standard e gli andamenti di rese e conversione sono stati confrontati con quelli dell'ossido $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$. Da tale paragone è stato concluso che Nb_2O_5 non presenta una chemoselettività compatibile con quella della reazione in questione dal momento che mostra basse rese in GVL ed un'elevata tendenza a promuovere la reazione di transesterificazione. $\text{TiO}_2\text{-DT51}$ possiede, invece, una discreta affinità poiché mostra buona selettività per il GVL, nonostante la veloce disattivazione, e la capacità di promuovere la formazione di pentenoati, (al contrario di $t\text{-ZrO}_2\text{-120}$). È stato, dunque, scelto il titanio come metallo dopante ed è stato sintetizzato un ossido misto ad alta area superficiale ($241\text{ m}^2/\text{g}$) con rapporto $\text{Ti}^{4+} : \text{Zr}^{4+}$ pari a 1:3. Dopo la caratterizzazione con XRD e SEM-EDS atta a determinare la struttura e la morfologia del catalizzatore, sono stati condotti dei test nelle condizioni standard e confronto con l'ossido $t\text{-ZrO}_2\text{-250}$. Sebbene la prestazione sia complessivamente molto simile, l'ossido

misto TZO-1:3 mostra una maggiore capacità di promuovere reazioni consecutive (ad esempio a pentenoati) ed una disattivazione minore e più tardiva. Su questo materiale si sono investigati gli effetti della temperatura, nel range 200-300°C, e del tempo di contatto sul catalizzatore. Nelle condizioni ottimizzate (250°C, $\tau = 2$ s, ML:EtOH = 1:20) si sono riuscite ad ottenere una conversione completa e stabile di ML per 24 ore di reazione oltre che ottime rese di etilpentenoati e GVL senza evidenze di prodotti di transesterificazione/alcolisi (come EL) che rappresentano i principali sottoprodotti indesiderati generalmente ottenuti mediante la strategia sintetica proposta in questo elaborato. Il TZO-1:3 rappresenta quindi un catalizzatore estremamente promettente, punto di partenza per ulteriori ottimizzazioni mirate a migliorare ulteriormente la stabilità del sistema e le rese nei prodotti consecutivi al GVL, difficilmente ottenibili con altri metodi.

6. Bibliografia e sitografia

- 1 P. Anastas and N. Eghbali, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 301–312.
- 2 (1) (2) (3) L 140/16 IT *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea*, 2009.
- 3 S. Nonhebel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005, 9, 191–201.
- 4 Trifirò F., *La Chimica e l'Industria*, 2011, 70–75.
- 5 H. Ohara, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 62, 474–477.
- 6 P. Gallezot, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 295–30.
- 7 F. Cherubini, *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**, 1412–1421.
- 8 B. Kamm and M. Kamm, *Biorefinery-Systems*, 2006.
- 9 W. J. Liu, H. Jiang and H. Q. Yu, *Green Chemistry*, 2015, 17, 4888–4907.
- 10 A. Demirba~, *BIOMASS CONVERSION PROCESSES*, 1997, vol. 38.
- 11 Y. Sun and J. Cheng, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review q*, .
- 12 <https://www.treccani.it/enciclopedia/glucosio/>.
- 13 P. Gruber. M. K. [ed]. Kamm B., *Wiley-VCH*.
- 14 N. Sarkar, S. K. Ghosh, S. Bannerjee and K. Aikat, *Renewable Energy*, 2012, 37, 19–27.
- 15 P. Binod, R. Sindhu, R. R. Singhanian, S. Vikram, L. Devi, S. Nagalakshmi, N. Kurien, R. K. Sukumaran and A. Pandey, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 4767–4774.
- 16 I. Anggraini, M. Tri Ari Penia Kresnowati, R. Purwadi and T. Setiadi, in *MATEC Web of Conferences*, EDP Sciences, 2018, vol. 156.
- 17 J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chemistry*, 2010, **12**, 539–55.
- 18 P. Blair Vásquez, S. José and C. Rica, “*Antrags auf Zulassung zur Doktorprüfung*,” .
- 19 A. T. Adeleye, H. Louis, O. U. Akakuru, I. Joseph, O. C. Enudi and D. P. Michael, *AIMS Energy*, 2019, 7, 165–185.
- 20 S. van de Vyver, J. Thomas, J. Geboers, S. Keyzer, M. Smet, W. Dehaen, P. A. Jacobs and B. F. Sels, *Energy and Environmental Science*, 2011, **4**, 3601–3610.
- 21 K. Yan, C. Jarvis, J. Gu and Y. Yan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 51, 986–997.
- 22 A. Morone, M. Apte and R. A. Pandey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 51, 548–565.
- 23 P. B. Vásquez, T. Tabanelli, E. Monti, S. Albonetti, D. Bonincontro, N. Dimitratos and F. Cavani, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, **7**, 8317–8330.

- 24 H. Joshi, B. R. Moser, J. Toler, W. F. Smith and T. Walker, *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, 3262–3266.
- 25 A. Démolis, N. Essayem and F. Rataboul, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2014, **2**, 1338–1352.
- 26 P. Neves, M. M. Antunes, P. A. Russo, J. P. Abrantes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, S. M. Rocha, M. F. Ribeiro and A. A. Valente, *Green Chemistry*, 2013, **15**, 3367–3376.
- 27 L. Z. Nikoshvili, I. I. Protsenko, D. A. Abusuek, A. O. Zaykovskaya, A. v. Bykov, V. G. Matveeva and E. M. Sulman, *Chemical Engineering Transactions*, 2017, **61**, 895–900.
- 28 D. M. Alonso, S. G. Wettstein and J. A. Dumesic, *Green Chemistry*, 2013, **15**, 584–595.
- 29 M. Li, G. Li, N. Li, A. Wang, W. Dong, X. Wang and Y. Cong, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 1414–1416.
- 30 A. Phanopoulos, A. J. P. White, N. J. Long and P. W. Miller, *ACS Catalysis*, 2015, **5**, 2500–2512.
- 31 W. R. H. Wright and R. Palkovits, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1657–1667.
- 32 A. M. R. Galletti, C. Antonetti, V. de Luise and M. Martinelli, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 688–694.
- 33 K. I. Shimizu, S. Kanno and K. Kon, *Green Chemistry*, 2014, **16**, 3899–3903.
- 34 A. M. Hengne and C. v. Rode, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 1064–1072.
- 35 M. J. Gilkey and B. Xu, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 1420–1436.
- 36 Cortese N. A. and Heck R.F, *Org. Chem.*, 1997, 3491–3494.
- 37 J. S. M. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson and P. Brandt, *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**, 237–248.
- 38 Y. Kuwahara, W. Kaburagi and T. Fujitani, *RSC Advances*, 2014, **4**, 45848–45855.
- 39 Z. Yang, Y. B. Huang, Q. X. Guo and Y. Fu, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 5328–5330.
- 40 W. Tanwongwan, A. Eiad-ua, W. Kraithong, N. Viriya-empikul, K. Suttisintong, A. Klamchuen, P. Kasamechonchung, P. Khemthong, K. Faungnawakij and S. Kuboon, *Applied Catalysis A: General*, 2019, **579**, 91–98.
- 41 Z. Yu, F. Meng, Y. Wang, Z. Sun, Y. Liu, C. Shi, W. Wang and A. Wang, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**, 7416–7425.
- 42 J. He, H. Li, Y. Liu, W. Zhao, T. Yang, W. Xue and S. Yang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **43**, 133–141.

- 43 Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitan T. and Yamashita H., *Catal. Today*, 2017, **281**, 418–428.
- 44 J. Song, L. Wu, B. Zhou, H. Zhou, H. Fan, Y. Yang, Q. Meng and B. Han, *Green Chemistry*, 2015, **17**, 1626–1632.
- 45 M. Chia and J. A. Dumesic, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 12233–12235.
- 46 T. Tabanelli, E. Paone, P. Blair Vásquez, R. Pietropaolo, F. Cavani and F. Mauriello, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, **7**, 9937–9947.
- 47 Cosimo J.I.D, Acosta A. and Apesteguía C.R, *J. Mol.Catal. A. Chem.*, 2005, 111–120.
- 48 L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catalysis Science and Technology*, 2016, **6**, 4418–4427.
- 49 G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong and K. S. Chan, *The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia*, 1996, vol. 145.
- 50 P. Afanasiev, *Catalysis Communications*, 2008, **9**, 734–739.
- 51 N. Uekawa, T. Kudo, F. Mori, Y. J. Wu and K. Kakegawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **264**, 378–384.
- 52 C. Li, S. Jin, W. Guan, C. W. Tsang, W. K. Chu, W. K. Lau and C. Liang, *Journal of Visualized Experiments*, , DOI:10.3791/56987.
- 53 S. Li, Q. Xu, E. Uchaker, X. Cao and G. Cao, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 2532–2540.