Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale

in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi e applicazione di catalizzatori eterogenei a basso contenuto di palladio e di rodio per reazioni di idrogenazione

Relatore
Ch.mo Prof. Stefano Paganelli

Correlatore
Dott. Oreste Piccolo

Laureando
Ludovico Scarpa
885022

Anno Accademico
2024/2025

INDICE

Capitolo 1: Introduzione **3**
1.1 La chimica industriale 3
1.2 La Catalisi 4
1.2.1 Le proprietà di un catalizzatore 4
1.3 La catalisi eterogenea 6
1.3.1 Meccanismo della catalisi eterogenea 7
1.4 Preparazione di catalizzatori eterogenei 9
1.5 Caratterizzazione di catalizzatori eterogenei 10
1.6 Ossidi metallici come supporti catalitici 12
1.7 La chimica del palladio e del rodio 13
1.8 Reazioni di Idrogenazione 14
1.9 Catalizzatori a basso contenuto di metallo 16

Capitolo 2: Scopo della Tesi **17**

Capitolo 3: Risultati e Discussione **18**
3.1 Preparazione dei catalizzatori 18
3.1.1 Preparazione dei catalizzatori palladio-supportati e rodio-supportati 18
3.2 Determinazione del tenore di metallo nei catalizzatori 19
3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/γ-Al_2O_3 19
3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/TiO_2 21
3.2.3 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/ZrO_2 21
3.2.4 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/SiO_2 22
3.2.5 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Rh/γ-Al_2O_3 23
3.2.6 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Rh/TiO_2 24
3.3 Analisi morfologica dei catalizzatori mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) 25
3.3.1 Analisi SEM-EDS del catalizzatore Pd/TiO_2 25
3.3.2 Analisi SEM-EDS del catalizzatore Pd/Al_2O_3 29
3.4 Prove catalitiche 32
3.4.1 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide 32
3.4.1.1 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%) 33
3.4.1.2 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/TiO_2 (0.18%) 36
3.4.1.3 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/ZrO_2 (0.21%) 40
3.4.1.4 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/SiO_2 (0.37%) 41
3.4.1.5 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%) 42
3.4.1.6 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Rh/TiO_2 (0.15%) 43

3.4.2 Idrogenazione dell'acido levulinico 50
3.4.2.1 Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%) e Pd/TiO_2 (0.18%) 51
3.4.2.2 Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%) 52
3.4.2.3 Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da Rh/TiO_2 (0.15%) 54

Capitolo 4: Conclusioni 57

Capitolo 5: Parte Sperimentale 59
5.1 Reagenti e solventi impiegati 59
5.1.1 Catalizzatori di sintesi 60
5.2 Metodi analitici impiegati 60
5.2.1 Analisi MP-AES 60
5.2.2 Analisi SEM-EDS 60
5.2.3 Analisi gas cromatografiche 60
5.2.4 Analisi GC-MS 61
5.2.5 Autoclave 62
5.3 Preparazione dei catalizzatori 62
5.3.1 Catalizzatore Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%) 62
5.3.2 Catalizzatore Pd/TiO_2 (0.18%) 62
5.3.3 Catalizzatore Pd/ZrO_2 (0.21%) 62
5.3.4 Catalizzatore Pd/SiO_2 (0.37%) 63
5.3.5 Catalizzatore Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%) 63
5.3.6 Catalizzatore Rh/TiO_2 (0.15%) 63
5.4 Riattivazione catalizzatore 63
5.5 Purificazione reagenti 64
5.5.1 Distillazione (E)-cinnamaldeide 64
5.5.2 Distillazione acido levulinico 64
5.6 Reazioni di idrogenazione 64
5.6.1 Idrogenazione catalitica della (E)-cinnamaldeide: procedura generale 64
5.6.2 Idrogenazione catalitica dell'acido levulinico: procedura generale 64
5.6.3 Procedura generale di riciclo del catalizzatore 65

Capitolo 6: Bibliografia 66

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 La chimica industriale

La chimica industriale si occupa di trasformare le materie prime in prodotti utili a migliorare la vita di tutti i giorni, estendendo le reazioni chimiche di laboratorio a processi su scala industriale e ricavandone un profitto.

La nascita della chimica industriale, così come intesa al giorno d'oggi, risale alla fine del XVIII secolo, con l'avvento della rivoluzione industriale. Parallelamente all'affermarsi di un approccio scientifico comune a quello della chimica moderna, si assistette anche alla prime trasformazioni da attività artigianali a realtà industriali.
Il settore tessile fu un primo esempio di innovazione, richiedendo reagenti chimici per sbiancare e tingere tessuti.
Il processo di produzione dell'acido solforico con il metodo delle camere di piombo venne sviluppato proprio in questo contesto, in grado di fornire un reagente fondamentale per l'alimentazione del processo Leblanc. Quest'ultimo, a sua volta, permetteva di sintetizzare la soda artificiale (carbonato di sodio), intermedio per la produzione di sostanze clorurate per decolorare le fibre [1].

Se di quel periodo storico si può parlare più propriamente di primi sviluppi di processi della chimica industriale inorganica (acidi, basi e sali), è dalla seconda metà del XIX secolo che vengono poste le prime basi della chimica organica industriale. Celebre fu la sintesi di Perkin della malveina nel 1856: ottenuta attraverso l'ossidazione dell'anilina, divenne il primo colorante sintetico prodotto a livello industriale [2].

I prodotti della chimica industriale comprendono i prodotti della chimica primaria (*commodities* o *bulk chemicals*), caratterizzati da elevati volumi di produzione e basso costo e i prodotti della chimica secondaria (*fine chemicals* e *specialty chemicals*), contraddistinti dalla produzione su scala ridotta e alto valore aggiunto.

In passato, come fonti di carbonio l'industria ricorreva al carbone (ad esempio per la sintesi dell'acetilene), sostituito dalla seconda metà del secolo scorso in modo predominante dal petrolio e in misura minore dal gas naturale.
La petrolchimica soddisfa al giorno d'oggi un mercato molto ampio, sfruttando i processi di raffineria e fornendo intermedi fondamentali, quali paraffine, olefine e aromatici. Considerando le criticità ambientali e i fattori geopolitici da cui dipendono il prezzo e la disponibilità di petrolio, l'industria ha cominciato a sviluppare processi che si fondino su materie prime alternative, come biomasse e scarti industriali, ma anche più efficienti e meno impattanti [3].
Ad oggi, l'affermarsi di una chimica più sostenibile è cruciale e ruolo chiave per questa transizione è la catalisi.

1.2 La Catalisi

Dal greco *καταλύειν* (rompere, sciogliere), il termine 'catalisi' fu adottato per la prima volta da J.J. Berzelius nel 1836 ed è risalente al 1895 la prima definizione di catalizzatore data da W. Ostwald [4].

Il catalizzatore è una specie chimica in grado di accelerare una reazione chimica, senza spostarne l'equilibrio. Il fenomeno è puramente di natura cinetica, non alterando la posizione di equilibrio bensì permettendo di raggiungerlo più velocemente e a temperatura più bassa.

I catalizzatori vengono utilizzati principalmente in quattro aree: nei processi di raffinazione, nelle trasformazioni dell'industria chimica di base e della chimica fine, nella produzione di polimeri e nelle tecnologie per l'abbattimento di inquinanti. Il mercato globale dei catalizzatori ha registrato nel 2023 un valore di 40.5 miliardi di dollari e, con un CAGR crescente di 4.7 %, si prevede raggiungerà i 64.1 miliardi di dollari nel 2033. Si stima che il 90% dei processi chimici abbia luogo in presenza di catalizzatori, con influenza positiva sullo sviluppo economico e sul progresso della società [1, 3].

La funzione del catalizzatore è dunque di abbassare l'energia di attivazione, in seguito alla formazione di legami chimici fra il catalizzatore e i reagenti, dando origine a intermedi a bassa energia; una volta formati i prodotti, vengono rilasciati e il catalizzatore viene rigenerato allo stato iniziale. È per questa ragione che la catalisi è sostenibile, trattandosi di un processo ciclico, in cui teoricamente il catalizzatore non si consuma e resta teoricamente inalterato al termine della reazione. Tra i principi della Green Chemistry, formulati negli anni '90 da Paul Anastas e John Warner, compare proprio l'importanza dell'impiego di catalizzatori in un'ottica di transizione verso processi maggiormente sostenibili [5].

Un processo catalitico degno di nota è quello Haber-Bosch, sviluppato per la sintesi dell'ammoniaca, reputato dalla prestigiosa rivista scientifica 'Nature' come la scoperta scientifica più rilevante del XX secolo [6].
Se si pensa che l'85% dell'ammoniaca è destinata alla sintesi di fertilizzanti azotati, risulta evidente il contributo della chimica e nello specifico della catalisi, dato l'impiego di letti catalitici di ferro con promotori, alla riduzione della fame nel mondo e all'incremento demografico.

1.2.1 Le proprietà di un catalizzatore

Ai fini di applicazioni industriali, le proprietà più importanti di un catalizzatore sono: l'attività, la selettività e la stabilità.

L'**attività** è una grandezza che misura la velocità con cui una reazione procede quando è presente un catalizzatore.
È definita come:

$$\text{Attività} = \frac{\text{quantità di reagente convertito}}{\text{volume o massa del catalizzatore x tempo}}$$

La produttività può essere espressa attraverso il TON (turnover number), considerando le moli di prodotto ottenute e le moli di catalizzatore impiegate:

$$\text{TON} = \frac{\text{moli prodotto ottenute}}{\text{moli catalizzatore}}$$

Tuttavia, il TON non esplica la velocità con cui le molecole di reagente vengono convertite in prodotto. Per questo motivo si può esprimere l'attività come TOF (turnover frequency):

$$TOF = \frac{TON}{t}$$

In condizioni sperimentali costanti, anche la conversione permette di stabilire quanto un catalizzatore è attivo, esprimendo il numero di moli di reagente reagito (differenza tra il numero di moli iniziali n_i e il numero di moli finale n_f) rispetto al numero di moli di reagente iniziali:

$$\text{Conversione} = \frac{ni - nf}{ni}$$

Per **selettività** di una reazione si intende la frazione di materiale convertito nel prodotto desiderato. Tale proprietà rende i catalizzatori sostenibili per quanto concerne l'efficienza nell'impiego delle materie prime, risparmio di energia, separazione e smaltimento di prodotti.

Tenendo conto del numero di moli di prodotto desiderato ottenuto n_p, dei coefficienti stechiometrici ν di reagenti (ν_R) e prodotti (ν_p):

$$\text{Selettività} = \frac{np/\nu p}{(ni - nf)/\nu R}$$

La selettività chimica, o chemoselettività, è propria di una reazione che modifica selettivamente un gruppo funzionale della molecola, lasciando inalterati gli altri gruppi; la regioselettività è invece associata alla selettività per uno solo dei possibili prodotti ottenibili dall'attacco di un reattivo in siti differenti.

Si definisce stereoselettività (enantioselettività o diastereoselettività) la capacità di un catalizzatore di favorire la formazione di uno dei possibili stereoisomeri.

Come accennato, il riutilizzo del catalizzatore è fondamentale per l'economia del processo e dipende dalla sua stabilità chimica, termica e meccanica. La **stabilità** del catalizzatore ne determina il tempo di vita, ovvero per quanti cicli catalitici mantiene l'attività e la selettività.

A livello industriale, è ottimale un catalizzatore con un lungo tempo di vita, poiché risulta fondamentale ridurre le fermate dell'impianto per la sostituzione o rigenerazione del catalizzatore, evitando perdite di produzione.

I principali meccanismi di disattivazione che possono verificarsi sono:

- Decomposizione
- Avvelenamento
- Deposizione di residui carboniosi (coke)
- Sinterizzazione
- *Leaching*

Il catalizzatore per le industrie rappresenta dunque un costo, specialmente se contenente metalli preziosi, ma TON alti e la possibilità di rigenerarlo in presenza di fenomeni di disattivazione reversibili, consentono di calmierare le spese.

1.3 La catalisi eterogenea

I catalizzatori comunemente impiegati vengono classificati sulla base dello stato di aggregazione in cui essi agiscono: omogenei ed eterogenei.

I catalizzatori omogenei si trovano nella stessa fase di reagenti e prodotti, mentre i catalizzatori eterogenei si trovano in fase diversa. Una terza categoria include i catalizzatori ibridi, come i catalizzatori omogenei immobilizzati. In processi biotecnologici in campo farmaceutico, risulta particolarmente promettente l'impiego dei biocatalizzatori, come gli enzimi.

La catalisi eterogenea è la tipologia maggiormente impiegata al giorno d'oggi, contribuendo a circa l'80% dei processi industriali catalizzati.

Il catalizzatore eterogeneo è tipicamente un solido, in presenza del quale le reazioni avvengono all'interfaccia, solido-liquido o solido-gas. La sua fase attiva può essere costituita da tutta la massa del solido (catalizzatori in massa) o da una piccola quantità di materiale cataliticamente attivo disperso su un solido poroso (catalizzatori supportati) [1].

Questi ultimi sono i più diffusi, in quanto molto attivi, selettivi e di facile rigenerabilità. La fase attiva è costituita da un materiale (spesso un metallo o un ossido metallico) che possiede le proprietà catalitiche; il supporto, tipicamente inerte alle reazioni o con eventuale azione sinergica, possiede elevata area superficiale (50-400 m^2/g) e ne garantisce la massima dispersione. In piccole quantità sono contenuti i promotori, delle sostanze di per sé non attive cataliticamente ma introdotte intenzionalmente durante la sintesi per migliorarne le proprietà [7].

Diversamente dai catalizzatori omogenei in cui tutti gli atomi metallici presenti sono potenzialmente dei centri attivi, la catalisi eterogenea è un fenomeno di superficie e il reagente interagisce solo con i siti attivi disposti su di essa. Per questa ragione, viene introdotto a concentrazioni più alte, con i conseguenti problemi di diffusione legati al trasferimento di massa. I catalizzatori eterogenei possiedono una maggior stabilità termica, ma si ha un minor controllo della temperatura e, in condizioni di reazione più drastiche, la selettività risulta minore.

A rendere particolarmente vantaggiosa la catalisi eterogenea è però la facilità nelle operazioni di separazione del catalizzatore al termine della reazione, consentendone il riciclo e limitandone la perdita; la semplificazione negli impianti di produzione, li rende preferibili da un punto di vista ingegneristico.

Oltre ai fenomeni di tipo meccanico come erosione e frantumazione, tra le cause più comuni di perdita di attività nel tempo vi sono anche la sinterizzazione, l'avvelenamento e il coking, che riducono il numero di siti attivi disponibili.
Per esempio, se si considera la produzione di gas di sintesi attraverso lo *steam reforming* del metano catalizzata da Ni/Al_2O_3, alle alte temperature (750-850 °C) le particelle di fase attiva tendono a migrare e a coalescere, comportando una riduzione dell'area superficiale e dunque dell'attività. Le impurezze della carica, come i composti dello zolfo (principalmente H_2S) sono un veleno irreversibile che si adsorbe sui siti attivi del catalizzatore del *reformer*, perciò vengono rimossi attraverso un pretrattamento di idrodesolforazione. Un'altra causa di disattivazione è la deposizione di coke, materiale carbonioso (carbonio whisker, pirolitico o incapsulante) derivante da reazioni secondarie indesiderate, motivo per cui si cerca di evitarne la formazione e nell'eventualità di rimuoverlo per ossidazione [8, 9].

1.3.1 Meccanismo della catalisi eterogenea

Il meccanismo catalitico viene in linea generale suddiviso nei seguenti stadi:

A. Diffusione dei reagenti alla superficie: dal bulk alla superficie del catalizzatore
B. Diffusione all'interno del poro: dall'imbocco del poro al sito attivo
C. Adsorbimento: sulla superficie mediante fisisorbimento o chemisorbimento
D. Reazione chimica: una volta attivati i reagenti, procede la reazione, formando nuovi legami tra i reagenti e trasformandosi in prodotti
E. Desorbimento: i prodotti vengono rilasciati dalla superficie del catalizzatore e il catalizzatore si prepara a un nuovo ciclo catalitico
F. Diffusione dei prodotti all'esterno del poro: dal sito attivo alla superficie catalitica
G. Diffusione dei prodotti dalla superficie: dalla superficie del catalizzatore al bulk, attraversando lo strato di diffusione

Gli step di adsorbimento (C), reazione (D) e desorbimento (E) sono di maggiore interesse dal punto di vista cinetico ma anche i fenomeni di trasporto (A, B, F, G), fenomeni fisici non presenti in catalisi omogenea, possono ugualmente condizionare l'intero processo.

Soffermandosi sullo stadio C, i reagenti possono adsorbirsi sulla superficie del catalizzatore in due differenti modalità: il fisisorbimento o adsorbimento fisico, basato su debole interazioni reagente-catalizzatore quali forze di Van der Waals ($-\Delta H_{ads}$ di 8-20 KJ/mol), e il chemisorbimento o adsorbimento chimico, caratterizzato da interazioni più forti, veri e propri legami chimici ($-\Delta H_{ads}$ di 80/600 KJ/mol).

Per descrivere i fenomeni di adsorbimento di un gas su un catalizzatore solido si utilizzano spesso le isoterme, delle relazioni empiriche valide a temperatura costante.

L'isoterma di **Freundlich** permette di correlare la concentrazione del gas adsorbito C_A alla pressione parziale del gas p_A in condizione di equilibrio:

$$C_A = a \cdot p_A^n$$

in cui *a* è la costante empirica e *n* è un numero compreso tra 0 ed 1. Data la proporzionalità diretta tra C_A e p_A, un aumento della pressione parziale del gas reagente comporta un aumento dell'entità di adsorbimento.

Il modello proposto da **Langmuir** nel 1918 ne è una evoluzione, basandosi sulle seguenti assunzioni: (I) l'adsorbimento monostrato di una sola molecola di gas per ogni sito; (II) equivalenza tra tutti i siti di adsorbimento; (III) le molecole di gas adsorbito non interagiscono fra di loro; (IV) sistema all'equilibrio.

Nella sua forma lineare, l'isoterma di Langmuir è definita come:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{Vm} + \frac{1}{a\,Vm},$$

in cui *p* è la pressione all'equilibrio, *V* il volume di gas adsorbito, *Vm* il volume di gas adsorbito al *monolayer* e *a* la costante di affinità del gas per la superficie adsorbente.

Poiché le approssimazioni intrinseche al modello di Langmuir ne limitavano l'applicabilità, **Brunauer, Emmet** e **Teller** svilupparono nel 1938 un'estensione che condusse a una trattazione più completa del fenomeno di adsorbimento.

L'equazione BET si basa sull'adsorbimento multistrato, secondo cui un sito può essere ricoperto da vari strati di adsorbato. Vengono adottate alcune assunzioni: (I) le particelle che si trovano su siti diversi e sono sullo stesso livello non interagiscono fra di loro; (II) le interazioni tra particelle che si trovano su livelli differenti sono indipendenti dal livello su cui esse si trovano.
L'equazione BET nella sua forma lineare è espressa come:

$$\frac{P}{V(p0-p)} = \frac{1}{Vm\,c} + \frac{c-1}{Vm\,c}\,\frac{p}{p0},$$

dove *p* è la pressione all'equilibrio, *p0* la pressione di saturazione del gas adsorbito sulla superficie, *V* il volume di gas realmente adsorbito, *Vm* il volume di gas adsorbito al *monolayer* e *c* la costante BET.

Per comprendere invece lo stadio successivo all'adsorbimento, si studia la reazione chimica che avviene sulla superficie del catalizzatore eterogeneo; i principali meccanismi per studiarne la cinetica sono stati proposti da Langmuir-Hinshelwood (1921) ed Eley-Rideal (1943) [10].

Data una generica reazione:

$$A + B \rightarrow P,$$

secondo il meccanismo di **Langmuir-Hinshelwood**, le specie A e B precedentemente adsorbite sulla superficie del catalizzatore, reagiscono tra loro e permettono la formazione del prodotto P. La legge cinetica del secondo ordine che regola questa reazione è:

$$v = k_v \theta_A \theta_B,$$

con la velocità di formazione del prodotto v direttamente proporzionale a θ_A grado di ricoprimento frazionario di A e a θ_B grado di ricoprimento frazionario di B.

Secondo il meccanismo di Eley-Rideal, una molecola B in fase gassosa urta un'altra molecola A già adsorbita sulla superficie, con la formazione del prodotto P. La legge cinetica risulta:

$$v = k_v p_B \theta_A,$$

dove la velocità di formazione del prodotto *v* è direttamente proporzionale alla pressione parziale p_B del gas non adsorbito e al ricoprimento superficiale θ_A della specie A adsorbita.

1.4 Preparazione di catalizzatori eterogenei

Il metodo di preparazione di catalizzatori è un aspetto fondamentale della catalisi, dal momento che la struttura, la dispersione e la natura delle specie attive influiscono sull'attività, sulla selettività e sulla stabilità del catalizzatore.

Nel caso di catalizzatori bulk o in massa le modalità di sintesi più impiegate sono le seguenti:

- **Precipitazione**: da una soluzione contenente un precursore metallico e un agente precipitante (tipicamente acidi o basi), si forma il solido desiderato; si parla di co-precipitazione se i precursori salini sono due o più.
  Il catalizzatore bulk subisce in seguito invecchiamento, filtrazione, lavaggio, essiccamento e calcinazione.
- **Fusione ad alte temperature:** in questa modalità si preparano catalizzatori attraverso la fusione di precursori metallici (ossidi). Se uno dei metalli è rimosso dalla lega, come l'alluminio nel caso del catalizzatore Nickel Raney, si ottiene un materiale poroso e con alta area superficiale, noto anche come *metallic sponge.*
- **Sintesi idrotermale**: la sintesi procede attraverso riscaldamento in soluzione acquosa di precipitati, flocculati o gel all'interno di un'autoclave, alla temperatura di 100–300 °C. Si ha una variazione della struttura cristallina del solido, crescita delle particelle e trasformazione di solidi amorfi in cristallini [7].

Per quanto riguarda i catalizzatori eterogenei supportati, possono distinguersi cinque fasi comuni nella sintesi.

1. Nella **preparazione del supporto**, anche la scelta della base su cui la fase attiva viene distribuita è importante, al fine di garantire un'ottima dispersione. Tipicamente, per ottenere un supporto con porosità e area superficiale desiderate, si prepara per precipitazione di una soluzione di un sale metallico (soprattutto nitrato, solfato o ossalato) con un agente di precipitazione (una base quale KOH o NaOH). L'idrossido solido viene sottoposto a eventuale trattamento idrotermale, filtrato e lavato, essiccato e infine calcinato alla forma di ossido.
2. La fase successiva prevede **l'introduzione della fase attiva sul supporto**, mediante diverse modalità. Come nei catalizzatori in massa, può essere preferita la deposizione-precipitazione nel caso di catalizzatori supportati con un'elevata percentuale in peso di fase attiva (15-20%). Il metodo più versatile e largamente usato è però l'impregnazione, nel caso di catalizzatori supportati con una bassa quantità in peso di fase attiva (0.3-3%).
   Una soluzione contenente il sale precursore della fase attiva viene posto a contatto con il supporto.
   In un'impregnazione a secco il volume della soluzione è uguale al volume dei pori del supporto, mentre in un'impregnazione a umido il volume di soluzione è in eccesso rispetto allo stechiometrico adsorbibile.
   Vi sono inoltre metodi con interazioni specifiche con il supporto, basati sull'adsorbimento e sullo scambio ionico.
3. Nella terza fase il catalizzatore subisce una serie di **post-trattamenti**: viene filtrato, lavato ed essiccato per rimuovere il solvente; la seguente calcinazione, trattamento termico ad elevata temperatura in assenza o con poca atmosfera ossidante, ha lo scopo di decomporre gli idrossidi ottenuti in ossidi e a rimuovere i controioni dei cationi metallici, definendo la struttura del catalizzatore.
4. La quarta fase consiste nella **formatura**, ossia in una serie di operazioni grazie a cui il catalizzatore assume la forma desiderata (anelli, sfere, cilindri, coni, pastiglie, estrusi, polveri) per il reattore su cui verrà impiegato, ottimizzando il flusso e minimizzando le perdite di carico.
5. Infine, la fase di **attivazione**, nella quale la fase attiva sottoforma di ossido viene sottoposta a riduzione in stato metallico [11,12].

1.5 Caratterizzazione di catalizzatori eterogenei

La caratterizzazione di un catalizzatore comprende un insieme di operazioni volte ad acquisire informazioni strutturali, composizionali e morfologiche del materiale, strettamente correlabili alle proprietà chimico-fisiche.
Di seguito si riportano le tecniche più diffuse presso i laboratori industriali [1, 13, 14].

- **Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS) e spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES):** tra le più comuni per determinare la composizione chimica di un materiale solido. Il catalizzatore viene in primo luogo disgregato e portato in soluzione con acidi minerali forti (tipicamente in acqua regia); successivamente con uno spettrometro si esegue un'analisi qualitativa e quantitativa degli elementi contenuti.

- **Porosimetria a mercurio:** questa tecnica era ampiamente usata in passato per determinare il volume totale dei pori e la distribuzione delle dimensioni per materiali macroporosi (>50 nm) e mesoporosi (2-50 nm). Si basa sull'aumento progressivo della pressione, per consentire al mercurio di entrare nei pori, a cui correlare il volume assorbito per via gravimetrica. Ad oggi è meno impiegata sia per motivi di tossicità del mercurio, sia per i limiti dimensionali.

- **Fisisorbimento**: è una tecnica che si basa sull'adsorbimento fisico di gas allo scopo di determinare la dimensione e il volume specifico dei pori, così come la distribuzione della porosità di un materiale. L'area superficiale specifica (m^2/g) è ricavabile dalle isoterme di adsorbimento, riportanti tipicamente il volume di gas adsorbito in funzione della pressione relativa p/p_0 a temperatura costante, classificate dalla IUPAC in sei tipi principali.
  Il fisisorbimento, impiegante l'azoto a 77 K come gas adsorbente, viene impiegato soprattutto per caratterizzare il supporto, prima di disperdervi la fase attiva.

- **Chemisorbimento**: il chemisorbimento selettivo di gas misura la quantità di gas adsorbita selettivamente sul metallo con un ricoprimento a monostrato e, nota la stechiometria di chemisorbimento, permette di ottenere la dimensione media delle particelle, la dispersione metallica (n° atomi in superficie rispetto a n° atomi totali) e l'area superficiale. Con metodi in statico o dinamico, si sfruttano i legami chimici con la fase attiva di gas quali H_2, CO o O_2, in date condizioni sperimentali di temperatura e pressione.

- **Analisi termica**: l'analisi termogravimetrica (TGA), misurando la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura è particolarmente utile nello studio della stabilità termica di un catalizzatore.
  Le transizioni di fase che possono avere luogo nella preparazione del catalizzatore e nelle reazioni vere e proprie, sono seguite mediante analisi termica differenziale (DTA), che misura la differenza di temperatura tra il campione e un riferimento al variare della temperatura nel tempo. Con la calorimetria a scansione differenziale (DSC), si registrano invece i flussi di calore associati alle transizioni termiche ed è possibile determinare il calore di cristallizzazione.

- **Tecniche in temperatura programmata:** la riduzione in temperatura programmata (TPR) si basa sulla variazione di composizione di una miscela gassosa riducente (tipicamente 5% H_2/Ar), fatta fluire attraverso il catalizzatore, all'aumento lineare della temperatura. La TPR fornisce informazioni qualitative e quantitative sullo stato di ossidazione della fase attiva e sulle condizioni di temperatura per la riduzione del catalizzatore; permette inoltre di ricavare indicazioni sulla forza di interazione metallo-supporto e, nei sistemi bimetallici, la riducibilità delle diverse specie metalliche.

  L'ossidazione in temperatura programmata (TPO), invece, analizza specie ossidabili nel campione, tipicamente residui carboniosi depositati sul catalizzatore durante la reazione. Il consumo della miscela ossidante (di solito 5% O_2/He) a una determinata temperatura indica le condizioni necessarie da adottare per rimuovere il coke formatosi.

  Il desorbimento in temperatura programmata (TPD) è una tecnica che studia l'interazione fra la superficie di un solido e una molecola sonda gassosa fatta adsorbire su di essa, ricavando le caratteristiche acido-base superficiali del solido. Nel caso di siti basici si studia la loro interazione con molecole acide (ad esempio il diossido di carbonio), mentre per siti acidi si usano molecole sonda basiche come l'ammoniaca, la piridina e la n-butilammina.

- **Spettroscopia a raggi X:** la diffrazione ai raggi X (XRD) è uno dei metodi più comuni per studiare la struttura cristallina dei solidi, inclusi supporti e fasi attive di catalizzatori. La tecnica si basa su raggi X con cui si irradia un campione: i reticoli cristallini si comportano da reticoli di diffrazione e per certi angoli, determinati dalla legge di Bragg ($n\lambda=2d\,\mathrm{sen}\theta$), la radiazione riflessa esce in fase e origina dei picchi di riflessione caratteristici.

  La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) viene invece impiegata per sondare le superfici dei materiali. Irradiando con una sorgente di raggi X la superficie di un solido, si ha emissione degli elettroni dei livelli energetici più interni; la misura dell'energia cinetica di questi ultimi viene correlata all'energia di legame e fornisce informazioni su composizione e stato di ossidazione della fase attiva.

- **Microscopia elettronica:** a differenza della microscopia ottica, la microscopia elettronica impiega come sorgente gli elettroni e possiede una risoluzione superiore, fino a consentire lo studio di materiali a livello atomico. La microscopia elettronica a scansione (SEM) e la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) permettono di studiare le dimensioni, la distribuzione e la morfologia di supporti e fase attiva del catalizzatore.

1.6 Ossidi metallici come supporti catalitici

Oltre a zeoliti e materiali carboniosi, gli ossidi metallici sono tra i supporti catalitici più impiegati, data la loro stabilità termica, resistenza meccanica e la elevata area superficiale. Tra i supporti più diffusi dal punto di vista commerciale spiccano Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, SiO_2, CeO_2, MnO_2, Fe_2O_3 e La_2O_3, in cui è comune anche il loro utilizzo come ossidi misti per migliorare in modo sinergico le proprietà dell'ossido semplice [15].
In questo lavoro di tesi sono stati impiegati Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 e TiO_2 come supporto catalitico, essendo di grande interesse dal punto di vista industriale, caratterizzati da ottima disponibilità e relativa economicità.

Infatti, a livello industriale oltre alla competitività per le proprietà chimico-fisiche, il costo della materia prima e di preparazione del supporto sono fondamentali. In relazione anche alla maggior disponibilità su larga scala, allumina e silice sono generalmente più economiche, mentre titania e in particolare zirconia hanno un prezzo per tonnellata maggiore.

L'allumina, è il supporto più diffuso, in quanto di grande versatilità. Nella forma polimorfa γ-Al_2O_3 si presenta come un materiale con elevata porosità e area superficiale, con la prevalenza di siti acidi di Lewis rispetto a quelli basici, regolabili attraverso il metodo di preparazione. Tra le applicazioni più note, vi sono il catalizzatore Ni/γ-Al_2O_3 per la reazione di *steam reforming* del metano, così come il catalizzatore Co/γ-Al_2O_3 per la reazione di Fischer-Tropsch. Sono diffusi anche sistemi catalitici per reazioni di idrogenazione, quali Pd/γ-Al_2O_3 e Rh/γ-Al_2O_3 [16].

Anche il diossido di titanio, nelle sue diverse fasi cristalline, anatasio e rutilo, è ampiamente studiato. Rispetto agli altri ossidi metallici è un ossido riducibile e reagisce fortemente con i metalli nobili: in particolare, la forma anatasio è caratterizzata dalla forte interazione metallo-supporto (SMSI), a seguito di un trattamento termico in ambiente riducente, a causa del quale le particelle di supporto migrano e incapsulano il metallo attivo. Si tratta di un fenomeno chimico-fisico che altera la struttura elettronica e l'area superficiale esposta del metallo, migliorando la stabilità e modulando l'attività catalitica. La titania presenta inoltre proprietà redox e la struttura superficiale è in grado di sviluppare acidità di Lewis [15]. Per tutte queste ragioni, vi sono esempi commerciali di catalizzatori supportati su TiO_2, ad esempio a base di platino o palladio.

La zirconia è nota per la sua elevata stabilità termica e chimica; è anfotera e mostra proprietà redox, in particolare quando drogata. Questo supporto è utilizzato anche in reazioni di idrogenazione, ad esempio nella sintesi del metanolo a partire dalla CO_2 [17].

La silice, tipicamente come materiale mesoporoso, presenta caratteristiche che la rendono un eccellente supporto per la catalisi eterogenea, con un'elevata area superficiale specifica, un elevato volume specifico dei pori, e una distribuzione uniforme dei pori. Inoltre, è un supporto neutro ma vi è la possibilità di funzionalizzare la superficie e incorporare siti acido-base. Tra le maggiori applicazioni di catalizzatori supportati su silice, si ricorda la MCM-41, materiale limitato però dalla ridotta stabilità meccanica in condizioni di agitazione e conseguente perdita di catalizzatore [18].

1.7 La chimica del rodio e del palladio

Il palladio è tra i metalli di transizione maggiormente utilizzato in catalisi per eseguire sintesi organiche, negli stati di ossidazione (0) e (+2). Si trova in natura sia come metallo puro sia assieme a solfuri, arseniuri e antimoniuri di altri metalli nobili. Con acqua regia viene portato in soluzione come $PdCl_6^{2-}$ e successivamente separato sotto forma di trans-$PdCl_2(NH_3)_2$ per aggiunta di HCl e NH_3; il metallo si ottiene in seguito per calcinazione. Il potenziale di riduzione standard della coppia Pd^{2+}/Pd^0 è di +0.99 V, e attesta una discreta tendenza del Pd^{2+} a ridursi e a restare nella forma metallica.

Il palladio è impiegato in gioielleria e nella fabbricazione di strumenti (ad esempio in chirurgia) per la sua duttilità e malleabilità, oltre alla relativa inerzia alle condizioni di lavoro [19].

In catalisi omogenea, il palladio trova impiego in vari processi industriali, in particolare nella chimica organometallica: nelle reazioni di *cross-coupling* (tra cui le note reazioni di Suzuki, Heck, Sonogashira e Stille), nelle ossidazioni (come nel catalizzatore a due componenti costituito da $PdCl_2$ e $CuCl_2$ per il processo Wacker di ossidazione dell'etilene ad acetaldeide), nelle idrogenazioni (ad esempio di alchini terminali ad alcheni), così come in amminazioni e carbonilazioni [20, 21, 22].
In catalisi eterogenea, tipicamente supportato su ossidi o carbone attivo, è impiegato principalmente in idrogenazioni di doppi e tripli legami e dei gruppi nitro e nitrile (Pd/C, Pd/Al_2O_3, catalizzatore di Lindlar ecc.), in deidrogenazioni e isomerizzazioni [23, 24].

Il rodio appartiene al gruppo 9 del blocco d e viene tipicamente estratto da miscele con altri elementi del gruppo del platino. Si separa per reazione con $NaHSO_4$ fuso, formandosi $Rh_2(SO_4)_3$, solubile in acqua; la riduzione a metallo è effettuata con idrogeno molecolare. Il potenziale di riduzione standard della coppia Rh^{3+}/Rh^0 è di +0.80 V, indice di una minor propensione a ridursi rispetto alla coppia Pd^{2+}/Pd^0.

Le applicazioni allo stato metallico riguardano specialmente leghe con altri metalli nobili, in catalisi, applicazioni specialistiche e in gioielleria [19].

Il rodio in catalisi omogenea è noto per le reazioni di idrogenazione di alcheni e altre specie insature (ad esempio il noto catalizzatore di Wilkinson $RhCl(PPh_3)_3$, ma anche per la carbonilazione del metanolo ad acido acetico nel processo Monsanto con $[RhI_2(CO)_2]^-$ e per la sintesi di oxo-aldeidi nell'idroformilazione con rodio carbonili modificati con fosfine [25].
In catalisi eterogenea, il rodio è impiegato in idrogenazioni selettive e deidrogenazioni (come Rh/Al_2O_3 e Rh/C), in ossidazioni (per esempio nella lega Pt-Rh impiegata nel processo Ostwald di ossidazione dell'ammoniaca ad acido nitrico) e nelle marmitte catalitiche, assieme a Pt e Pd, per migliorare i sistemi di scarico dei veicoli a motore [26, 27, 28].

Considerata dunque l'ampia applicazione nella catalisi industriale, il lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio di sistemi catalitici eterogenei con questi tipi di metalli come fase attiva per reazioni di idrogenazione.

1.8 Reazioni di Idrogenazione

L'idrogenazione è una reazione largamente impiegata dall'industria chimica per saturare doppi o tripli legami carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo.
Si ricorre alle idrogenazioni in molti settori, dalla petrolchimica per purificare idrocarburi da impurezze insature, alla chimica fine, all'industria alimentare e farmaceutica.
Tra i metodi possibili vi sono la riduzione con idruri metallici, come il sodio boroidruro, oppure il trasferimento di idrogeno, con donatori di idrogeno organici (alcoli primari e secondari, idrocarburi, eteri ciclici, ammine eterocicliche, formiati ecc) o inorganici (idrazina, acido fosfonico, fosfinati) e un catalizzatore omogeneo o eterogeneo.

Tuttavia, il metodo più comune a livello industriale si basa sull'addizione di idrogeno molecolare in presenza di catalizzatori omogenei o eterogenei.

Ad oggi, l'idrogeno si ottiene principalmente dal processo di s*team reforming* del metano (SMR):

$$CH_4 + H_2O \overset{\text{Cat. Ni}}{\rightleftharpoons} CO + 3H_2$$

La reazione è endotermica e si opera ad alte temperature (900-1000 °C), in presenza di catalizzatori di Ni supportati su materiali refrattari. Il prodotto è il cosiddetto gas di sintesi, una miscela costituita da idrogeno e monossido di carbonio in rapporto 3:1.

Le idrogenazioni effettuate in fase omogenea riguardano principalmente la chimica fine e sfruttano metalli di transizione quali Rh, Pd, Ru e Ir, noti in particolare in complessi metallici chirali. Tra i primi catalizzatori omogenei si ricorda il catalizzatore di Wilkinson [$RhCl(PPh_3)_3$], studiato per l'idrogenazione di olefine poco ingombrate.

In fase eterogenea, oltre ai catalizzatori in massa, vengono impiegati soprattutto quelli supportati. Si usano principalmente metalli di transizione come Ni, Pt, Pd e Rh, ma anche Fe, Ru, Os, Co, Ir, Cu; la fase attiva può essere costituita da un singolo metallo (catalizzatore monometallico) o da due differenti che ne combinino le proprietà (catalizzatore bimetallico) [29, 26].

La scelta del catalizzatore dipende dal gruppo funzionale che si desidera convertire; in Tabella 1 si riportano i principali catalizzatori di idrogenazione diffusi nell'industria [29,26].

Tabella 1. Catalizzatori industriali per reazioni di idrogenazione.

PROCESSO	CATALIZZATORE
Idrogenazione di alcheni	Ni, Cu, Pt, Pd, Ru, Rh supportati
Idrogenazione di alchini	Ni, Pd, Ni-Pd, Co-Pd, Cu-Pd supportati
Idrogenazione di idrocarburi aromatici	Ni, Pd, Rh, Pt, Co-Mo, Ni supportati, Ni Raney
Idrogenazione di composti carbonilici	Ni, Co, Ni-Co, Pd, Pt, Rh supportati
Idrogenazione di nitrili	Ni, Pd, Pt supportati
Idrogenazione di CO e CO_2	Ni, Cu, Co, Fe, Pt supportati
Idroraffinazione di carburanti	Ni, Ni-Mo, Co-Mo su allumina
Hydrotreating (idrodesolforazione)	Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W, Ru su allumina e carbone

Dal punto di vista termodinamico, data l'esotermicità ($\Delta H<0$) la reazione dovrebbe avvenire a temperature basse. Tuttavia, per questioni cinetiche di rapidità della reazione, su scala industriale si adottano anche condizioni più drastiche (circa 400 °C). Inoltre, dato il decorso della reazione con diminuzione del numero di moli, si sfrutta l'aumento di pressione per spostare l'equilibrio verso i prodotti.

Il meccanismo di idrogenazione in catalisi eterogenea più probabile è quello riportato in Figura 1, con un alchene come substrato a titolo esemplificativo.

Dopo la diffusione dei reagenti alla superficie fino ai siti attivi (a), l'idrogeno gassoso si chemisorbe in modo dissociativo sulla superficie del catalizzatore formando due idruri superficiali (b).

In seguito ad adsorbimento associativo del substrato sul catalizzatore (c), può aver luogo la reazione: trasferimento di un primo idruro su uno dei due atomi coinvolti nel legame multiplo del substrato adsorbito, a formare un intermedio (d); Segue il trasferimento di un secondo atomo di idrogeno, con il desorbimento del prodotto e rigenerazione del catalizzatore (e) [30].

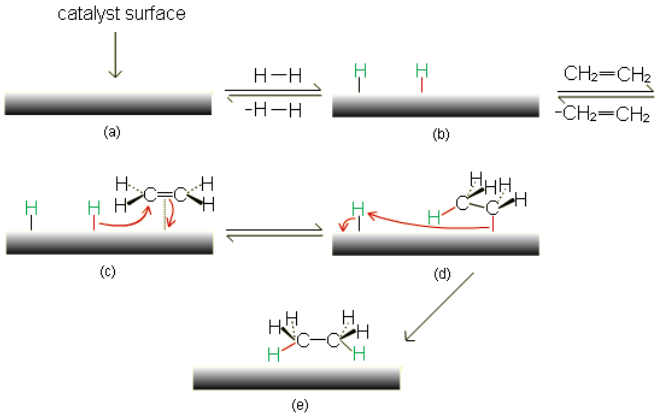


Figura 1. Idrogenazione catalitica eterogenea di un substrato insaturo.

1.9 Catalizzatori a basso contenuto di metallo

L'impiego di metalli nobili, come il palladio e il rodio, è caratterizzato dal costo ed è soggetto a fluttuazioni a causa della disponibilità delle materie prime e a questioni geopolitiche (in data 1° settembre 2025, la quotazione del Pd è di 30.8 €/g mentre del Rh è di 193.1 €/g).

In un'ottica di sostenibilità, i sistemi catalitici proposti basati su catalizzatori con basso contenuto di metallo, si distinguono rispetto a quelli convenzionali per la distribuzione più uniforme della fase attiva sul supporto, una maggior dispersione e dunque attività. Sia a livello di laboratorio che su scala industriale, la sintesi di catalizzatori con basso tenore di metallo consente perciò di limitare l'utilizzo di metallo prezioso e trarre un vantaggio dal punto di vista economico.
In particolare, anche la modalità di sintesi dei catalizzatori, già oggetto di studio del gruppo di ricerca in cui è stata svolta questa tesi, risulta vantaggiosa rispetto alle modalità convenzionali [31, 32].
La preparazione si basa su un'impregnazione *one-pot* e si caratterizza per le blande condizioni di reazione, non richiedendo calcinazione né attivazione. Finora questa metodologia semplice, economica e adatta per la produzione industriale era stata solo impiegata nel gruppo di ricerca dove si è svolta la presente tesi avendo come ossido di supporto l'allumina (commercialmente venduta come γ-allumina ma in realtà trattasi probabilmente di una δ-allumina) [33].

In questa tesi si è voluto verificare che con questa metodologia fosse possibile usare ossidi diversi e che i catalizzatori così preparati dessero risultati differenti in termine di attività e selettività nella riduzione di alcuni composti modello quali la (E)-cinnamaldeide e l'acido levulinico.

CAPITOLO 2

Scopo della Tesi

Lo scopo del seguente lavoro di tesi consisteva quindi nel preparare nuovi sistemi catalitici eterogenei a basso contenuto di metallo e studiarne la loro attività in reazioni di idrogenazione per l'ottenimento di prodotti della chimica fine.

Pertanto, gli obiettivi proposti erano:

1. Sintesi di catalizzatori eterogenei a base di palladio e di rodio su differenti supporti, mediante una metodologia *one-pot* messa precedentemente a punto presso il gruppo di ricerca in cui è stata svolta la seguente tesi: Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%), Pd/TiO_2 (0.18%), Pd/ZrO_2 (0.21%), Pd/SiO_2 (0.37%), Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%), Rh/TiO_2 (0.15%).
2. Caratterizzazione dei catalizzatori preparati con tecnica di spettrometria ad emissione atomica e microscopia SEM.
3. Esecuzione di prove catalitiche di idrogenazione su substrati modelli quali (E)-cinnamaldeide ed acido levulinico, studiando l'influenza sulla reazione di parametri come pressione, temperatura, tempo di reazione e rapporto molare substrato/catalizzatore.
4. Confronto tra i catalizzatori di sintesi a basso contenuto di metallo e altri di tipo commerciale a maggiori concentrazioni della fase metallica cataliticamente attiva.

CAPITOLO 3

Risultati e Discussione

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Preparazione dei catalizzatori palladio-supportati e rodio-supportati

Il gruppo di ricerca in cui è stata svolta l'attività di tesi ha sviluppato una nuova metodica per la preparazione di catalizzatori a basso contenuto di metallo, a base di palladio e di rodio [32,34].

Si tratta di una metodologia *one-pot*, caratterizzata dalla contemporanea riduzione e deposizione del metallo sul supporto catalitico in un unico step.

Nel caso dei catalizzatori di palladio, come riportato nella parte sperimentale (5.3), la sintesi prevede la dissoluzione del precursore salino cloruro di palladio in ciclopentil metil etere (CPME), in presenza di triottil ammina (TOA) e successiva introduzione del supporto catalitico. In autoclave, il metallo viene ridotto con circa 0.4 MPa di idrogeno, mantenendo il sistema sotto agitazione per 24 h a temperatura ambiente.

La sintesi dei catalizzatori rodio-supportati differisce invece dal precursore, tricloruro di rodio (III) triidrato, e dalla pressione di idrogeno di 0.5 MPa. Le condizioni di temperatura sono invece le medesime e risultano sufficienti anche per il rodio, sebbene quest'ultimo sia meno facile da ridurre dato il minor potenziale di riduzione standard della coppia Rh^{3+}/Rh^{0} rispetto alla coppia Pd^{2+}/Pd^{0}.

L'impiego della triottil ammina è funzionale alla neutralizzazione dell'acido cloridrico formatosi nel corso della reazione; inoltre agisce da stabilizzante, impedendo l'aggregazione dei centri metallici durante la loro formazione e garantendo un'ottimale dispersione delle particelle di metallo. Si suppone che l'ammina terziaria si adsorba superficialmente sull'elemento metallico ridotto e, dato l'elevato ingombro sterico delle catene alifatiche sull'azoto, respinga le particelle formatesi.

La scelta del solvente è ricaduta sul CPME, poiché ottimale per la sintesi e conforme al 5° principio della chimica verde [5]. Infatti, si configura come solvente con bassa tossicità, preferibile ad esempio rispetto al THF, nonostante l'aspetto problematico del basso flash-point (-1 °C). La ragione principale per cui l'impiego è attualmente limitato è da ricondurre al costo: 129 €/L CPME contro 76 €/L del THF da catalogo di laboratorio [35].

I vantaggi di questa modalità di impregnazione del metallo sul supporto risultano evidenti se rapportati con i processi tradizionali di preparazione dei catalizzatori eterogenei: la preparazione del catalizzatore risulta notevolmente più semplice e rapida, in un unico step di reazione, in condizioni blande di temperatura e pressione.

In particolare, non è prevista né calcinazione né attivazione della fase metallica, particolarmente dispendiosi dal punto di vista energetico e che richiedono ossigeno e idrogeno. Se nella calcinazione il precursore metallico decompone in atmosfera ossidante a ossido metallico e, solo successivamente, ridotto nel processo di attivazione della fase metallica a metallo zero-valente, nella procedura riportata il palladio (II) e il rodio (III) non vengono ossidati a ossido metallico, bensì ridotti direttamente a metallo elementare.

3.2 Determinazione del tenore di metallo nei catalizzatori

I catalizzatori sintetizzati sono stati analizzati mediante spettrometria di emissione atomica (MP-AES), al fine di determinare la percentuale di fase attiva depositata sul supporto. Per costruire la retta di taratura, sono state preparate delle soluzioni standard in un matraccio da 25 mL con $PdCl_2$ standard o $RhCl_3$ standard e acqua milliQ.

Per quanto concerne i catalizzatori, 50 mg sono stati previamente trattati in un pallone munito di refrigerante a bolle, con 5 mL di acqua regia e 5 mL di acqua milliQ, sotto agitazione e a riflusso per una notte. In tali condizioni il metallo viene solubilizzato, l'acqua madre viene recuperata grazie a un filtro microporoso (0.45 μm) e viene diluito 1 mL della soluzione in un matraccio da 5 mL, al fine di preparare il campione da analizzare.

3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/γ-Al_2O_3

La retta di taratura per il Pd è stata costruita con 3 soluzioni standard (0.5, 3.5, 5 ppm), a partire da uno standard di $PdCl_2$ in HCl, 1000 ppm. Il bianco è dato da acqua regia in acqua milliQ, presenti in egual rapporto nel campione.

Per le misure effettuate è stata scelta la lunghezza d'onda di 363.470 nm; i valori di intensità di emissione riportati derivano dalla media di 5 misurazioni, effettuate per standard e campione.

Tabella 2. Intensità di emissione misurata per gli standard di Pd e per Pd/Al_2O_3 a λ=363.470 nm.

CONCENTRAZIONE Pd (ppm)	INTENSITÀ (a.u.)
0	0
0.5	6333
3.5	49534
5	69249
Campione Pd/Al_2O_3	33929

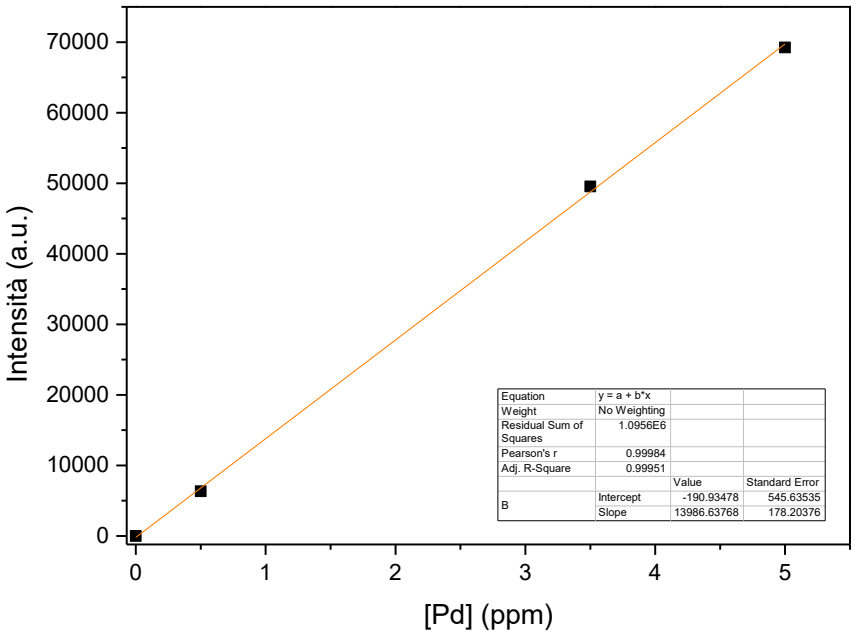


Figura 2. Retta di taratura per la determinazione del Pd mediante spettrometria di emissione atomica.

$$\text{Intensità}=13987 \cdot [\text{Pd}]-191$$

Data l'equazione della retta di taratura e l'intensità di emissione del campione, si è ricavata la concentrazione del campione preparato pari a 2.44 ppm, ovvero 2.44 mg/L.

Si ricavano i mg di palladio presenti nel campione analizzato, in un matraccio da 5 mL:

$$m_{\text{Pd matraccio 5 mL}} = V\ (L) \cdot C\ (mg/L),$$

pari a 0.0122 mg.

La soluzione madre di partenza, da cui è stata effettuata la diluizione, è data da 50 mg di catalizzatore in 10 mL.

Dato:

$m_{Pd,}$ = fattore di diluizione • C (mg/L),

i mg di palladio nella soluzione madre sono pari a 0.122.

La % di fase attiva è data dal rapporto mg di palladio e mg di catalizzatore pesati:

$$\%_{Rh}=\frac{mg\ Pd}{mg\ cat.\ pesati}x100\%,$$

ottenendo 0.244%.

In fase sperimentale, per approssimazione, si è considerata la percentuale in peso di palladio in Pd/γ-Al_2O_3 di 0.24%.

3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/TiO_2

Tabella 3. Intensità di emissione misurata per gli standard di Pd e per Pd/TiO_2 a λ=363.470 nm.

CONCENTRAZIONE Pd (ppm)	INTENSITÀ (a.u.)
0	0
0.5	6333
3.5	49534
5	69249
Campione Pd/TiO_2	24489

Intensità=13987 • [Pd]-191

Data l'equazione della retta di taratura e l'intensità di emissione del campione, si è ricavata la concentrazione del campione preparato pari a 1.76 ppm, ovvero 1.76 mg/L.

I mg di palladio presenti nel campione analizzato, in un matraccio da 5 mL, corrispondono a 0.0088 mg.

Ne consegue che la soluzione madre di partenza (50 mg di catalizzatore in 10 mL), da cui è stata effettuata la diluizione, contenga 0.088 mg di palladio. La percentuale di fase attiva di palladio risulta perciò di 0.176%.

In fase sperimentale, per approssimazione, si è considerata la percentuale Pd/TiO_2 di 0.18%.

Ne consegue che la soluzione madre di partenza (50 mg di catalizzatore in 10 mL), da cui è stata effettuata la diluizione, contenga 0.183 mg di palladio. Il tenore di metallo nel catalizzatore risulta perciò di 0.366%.

In fase sperimentale, per approssimazione, si è considerata la percentuale in peso di palladio in Pd/SiO_2 di 0.37%.

3.2.3 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/ZrO_2

Tabella 4. Intensità di emissione misurata per gli standard di Pd e per Pd/ZrO_2 a λ=363.470 nm.

CONCENTRAZIONE Pd (ppm)	INTENSITÀ (a.u.)
0	0
0.5	6333
3.5	49534
5	69249
Campione Pd/ZrO_2	28939

Intensità=13987 • [Pd]-191

Data l'equazione della retta di taratura e l'intensità di emissione del campione, si è ricavata la concentrazione del campione preparato pari a 2.08 ppm, ovvero 2.08 mg/L.

I mg di palladio presenti nel campione analizzato, in un matraccio da 5 mL, corrispondono a 0.0104 mg.

Ne consegue che la soluzione madre di partenza (50 mg di catalizzatore in 10 mL), da cui è stata effettuata la diluizione, contenga 0.104 mg di palladio. Il tenore di metallo nel catalizzatore risulta perciò di 0.208%.

In fase sperimentale, per approssimazione, si è considerata la percentuale in peso di palladio in Pd/ZrO_2 di 0.21%.

3.2.4 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/SiO_2

Tabella 5. Intensità di emissione misurata per gli standard di Pd e per Pd/SiO_2 a λ=363.470 nm.

CONCENTRAZIONE Pd (ppm)	**INTENSITÀ (a.u.)**
0	0
0.5	6333
3.5	49534
5	69249
Campione Pd/SiO_2	50921

Intensità=13987 • [Pd]-191

Data l'equazione della retta di taratura e l'intensità di emissione del campione, si è ricavata la concentrazione del campione preparato pari a 3.654 ppm, ovvero 3.654 mg/L.

I mg di palladio presenti nel campione analizzato, in un matraccio da 5 mL, corrispondono a 0.0183 mg.

3.2.5 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Rh/γ-Al_2O_3

La retta di taratura per il Rh è stata costruita con 3 soluzioni standard (1, 3, 5 ppm), a partire da uno standard di $RhCl_3$ in HCl, 986 ppm. Il bianco è costituito da acqua regia e acqua milliQ.

La lunghezza d'onda a cui è stata effettuata la misura è di 340.460 nm.

I valori di intensità di emissione, sia per gli standard sia per il campione, derivano dalla media di 5 replicati della misura.

Tabella 6. Intensità di emissione misurata per gli standard di Rh e per Rh/Al_2O_3 a λ=340.460 nm.

CONCENTRAZIONE Rh (ppm)	INTENSITÀ (a.u.)
0	0
1	16706
3	50342
5	80480
Campione Rh/Al_2O_3	29648

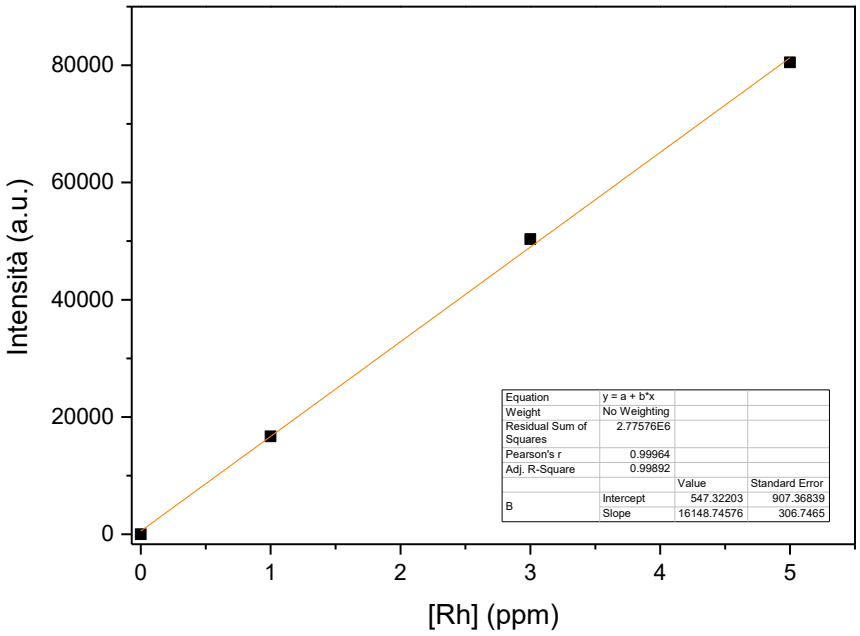


Figura 3. Retta di taratura per la determinazione del Rh mediante spettrometria di emissione atomica.

$$\text{Intensità}=16148 \cdot [Rh]+547$$

Data l'equazione della retta di taratura e l'intensità di emissione del campione, si è ricavata la concentrazione del campione preparato pari a 1.80 ppm, ovvero 1.80 mg/L.

Nel campione analizzato, in un matraccio da 5 mL, sono contenuti 0.009 mg; nella soluzione madre di partenza, da cui è stata effettuata la diluizione, vi sono invece 0.09 mg.
La percentuale di fase attiva è dunque di 0.180% e si è considerata in fase sperimentale la percentuale in peso di rodio in Rh/Al_2O_3 di 0.18%.

3.2.6 Determinazione del contenuto di rodio nel catalizzatore Rh/TiO_2

La retta di taratura per il Rh è stata costruita con 4 soluzioni standard (0.5, 1, 3.5, 5 ppm), a partire da uno standard di $RhCl_3$ in HCl, 986 ppm. Il bianco è costituito da acqua regia e acqua milliQ.

La lunghezza d'onda a cui è stata effettuata la misura è di 369.236 nm.

I valori di intensità di emissione, sia per gli standard sia per il campione, derivano dalla media di 5 replicati della misura.

Tabella 7. Intensità di emissione misurata per gli standard di Rh e per Rh/TiO_2 a λ=369.236 nm.

CONCENTRAZIONE Rh (ppm)	INTENSITÀ (a.u.)
0	0
0.5	5210
1	10348
3.5	36358
5	52138
Campione Rh/TiO_2	15989

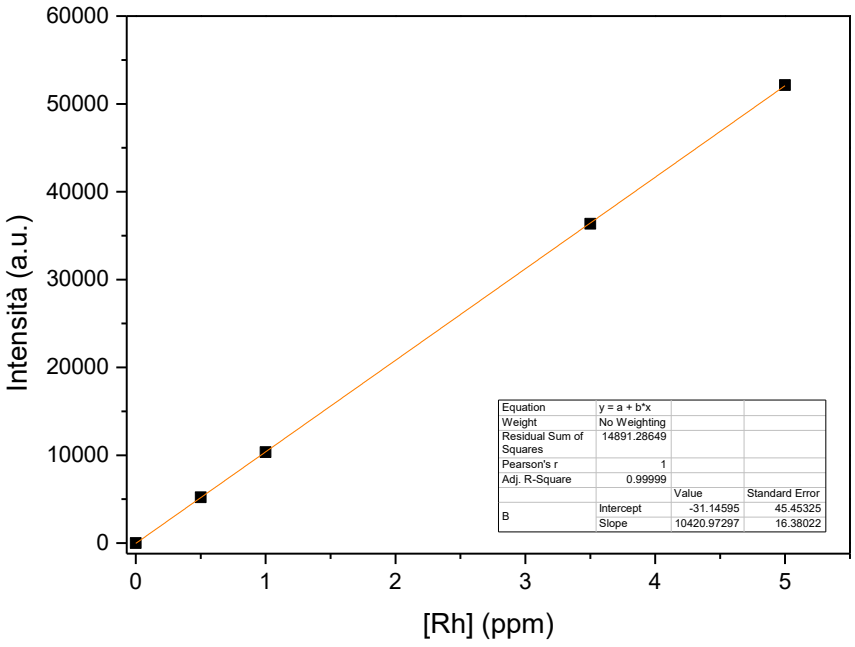


Figura 4. Retta di taratura per la determinazione del Rh mediante spettrometria di emissione atomica.

Intensità=10421 • [Rh]-31

Data l'equazione della retta di taratura e l'intensità di emissione del campione, si è ricavata la concentrazione del campione preparato pari a 1.53 ppm, ovvero 1.53 mg/L.

Nel campione analizzato, in un matraccio da 5 mL, sono contenuti 0.00765 mg; nella soluzione madre di partenza, da cui è stata effettuata la diluizione, vi sono invece 0.0765 mg.
La percentuale di fase attiva è dunque di 0.153%.
In fase sperimentale, per approssimazione, si è considerata la percentuale in peso di rodio in Rh/TiO_2 di 0.15%.

3.3 Analisi morfologica dei catalizzatori mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)

La morfologia e lo studio elementare dei catalizzatori di sintesi di maggior interesse sono stati investigati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata alla spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

Mediante l'analisi SEM sono state ottenute immagini ad alta risoluzione; l'analisi EDS ha fornito la composizione elementare, consentendo di identificare la fase attiva presente nel campione e di verificare il ricoprimento superficiale del supporto.

3.3.1 Analisi SEM-EDS del catalizzatore Pd/TiO_2

Come illustrato nelle immagini SEM in Figura 5 e 6, la titania impiegata come supporto presenta una morfologia e granulometria non uniformi, caratterizzata da una distribuzione eterogenea di grani e agglomerati irregolari, di dimensioni differenti (particelle più grossolane ed altre più fini).

Come evidente in Figura 6 ad ingrandimento di 5000x, la superficie del supporto non appare liscia bensì rugosa e porosa, aspetto positivo per la catalisi poiché comporta l'aumento dell'area superficiale e una maggior dispersione della fase attiva.

A questi ingrandimenti è possibile valutare solo la tessitura del supporto, mentre la dispersione del palladio richiede osservazioni a maggiore risoluzione.

Da un'immagine SEM con ingrandimento 10000x, si è condotta una mappatura della superficie con EDX.
Come riportato in Figura 7, si attesta l'introduzione del palladio sul supporto, distinguendo i centri metallici (in rosso) rispetto al supporto catalitico (in grigio).
La distribuzione delle particelle di palladio sul supporto risulta omogenea. Tale aspetto è di fondamentale importanza poiché garantisce un elevato numero di siti attivi disponibili, a cui è correlabile un'elevata attività catalitica.

A causa di limiti di risoluzione strumentali, non è stato possibile acquisire informazioni sulla granulometria e sulla morfologia dei centri metallici.

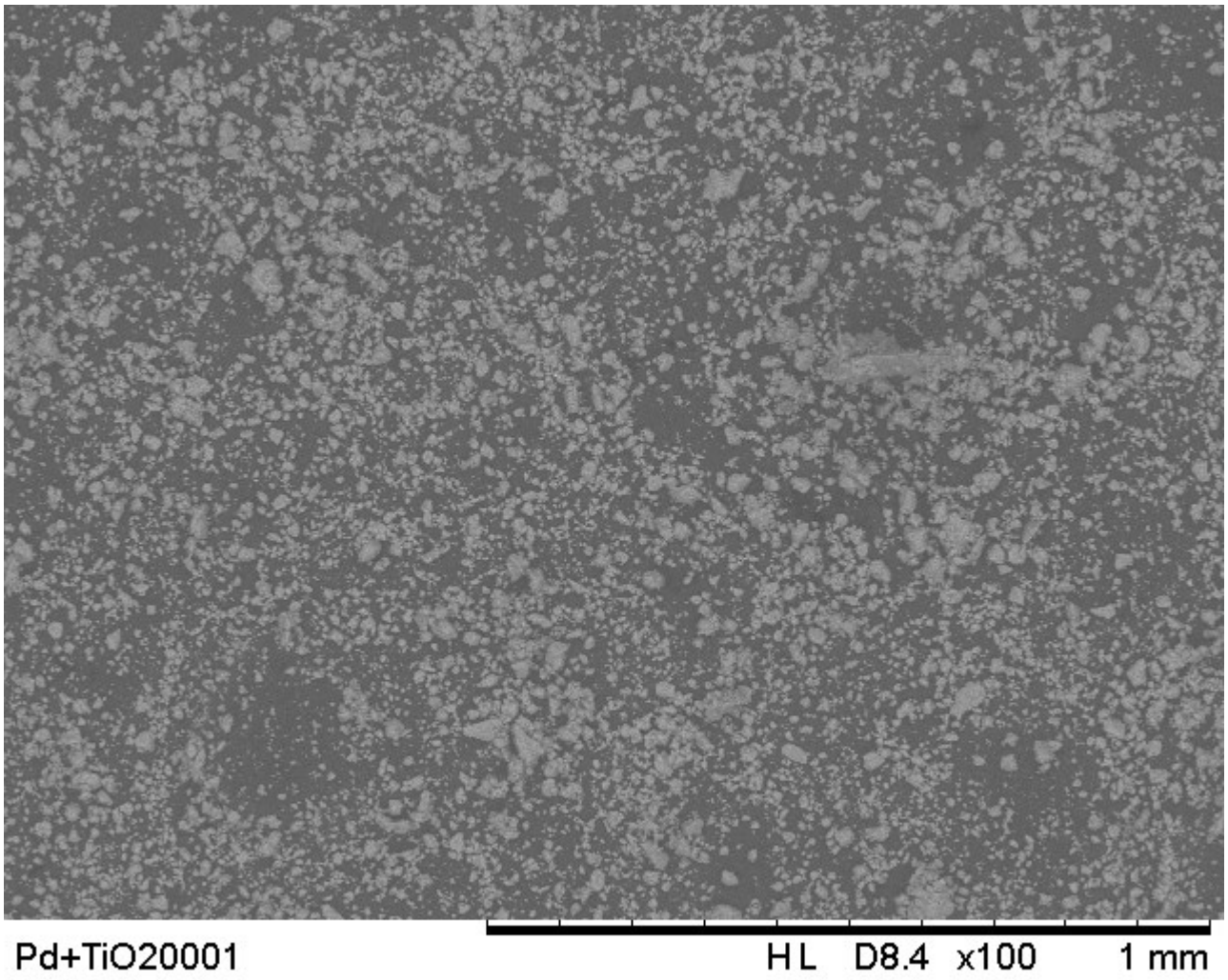


Figura 5. Immagine SEM del catalizzatore Pd/TiO_2. Ingrandimento 100x.

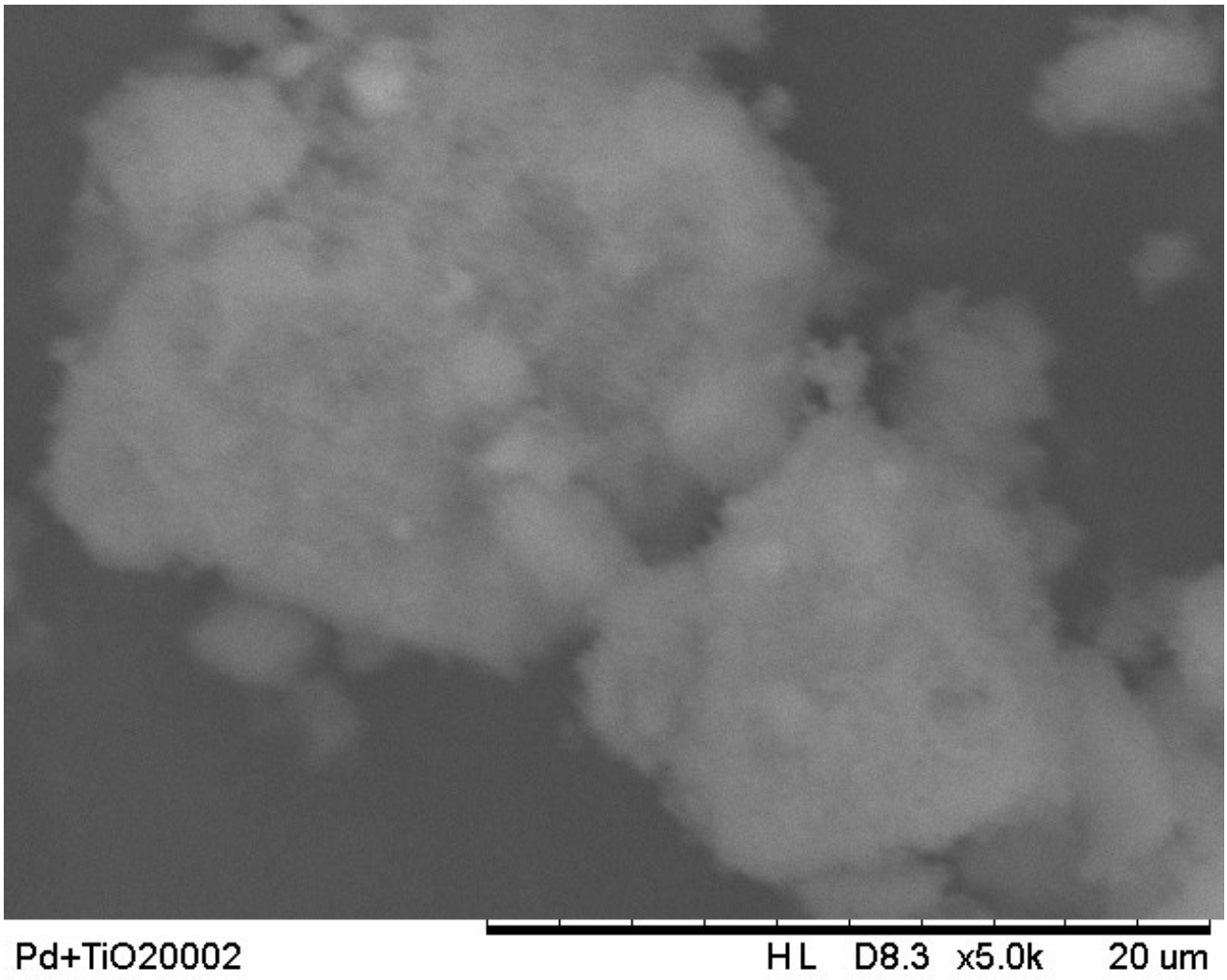


Figura 6. Immagine SEM del catalizzatore Pd/TiO_2. Ingrandimento 5000x.

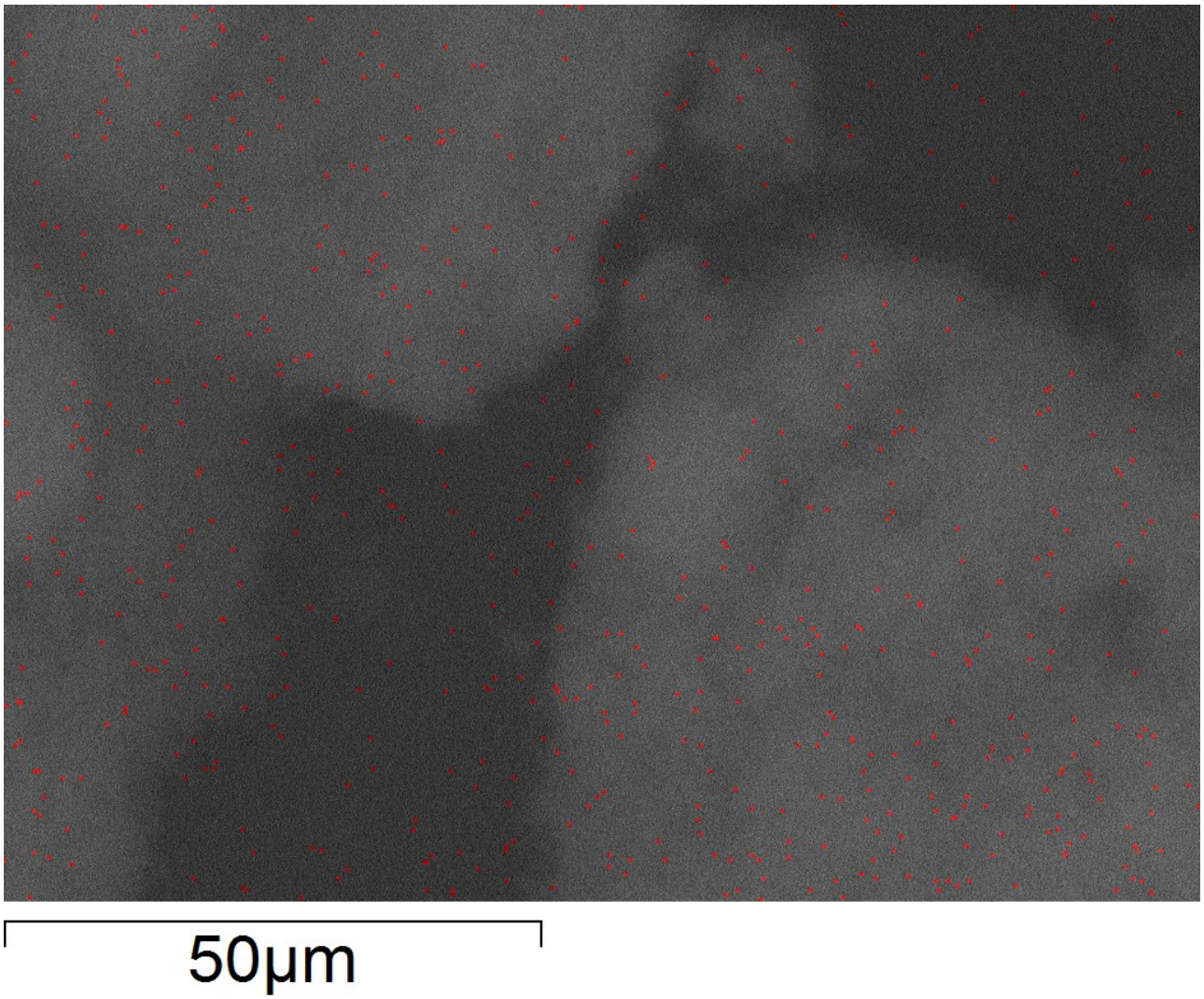


Figura 7. Immagine EDX della mappatura del palladio nel campione Pd/TiO_2.

3.3.2 Analisi SEM-EDS del catalizzatore Pd/Al_2O_3

Le analisi SEM del catalizzatore Pd/Al_2O_3 sono state effettuate in precedenza dal gruppo di ricerca in cui è stata svolta questa tesi [34].

In Figura 8 si osserva una granulometria delle particelle di allumina non uniforme, con diametro delle particelle compreso tra 30 e 80 μm.

La struttura dell'allumina risulta costituita da piccole particelle sferiche, o prossime alla sfericità, unite tra loro.

Rispetto alla titania, l'allumina è caratterizzata da una dimensione media delle particelle più elevata; inoltre, dal punto di vista morfologico, le particelle di allumina assumono forma (quasi) sferica e più regolare [34].

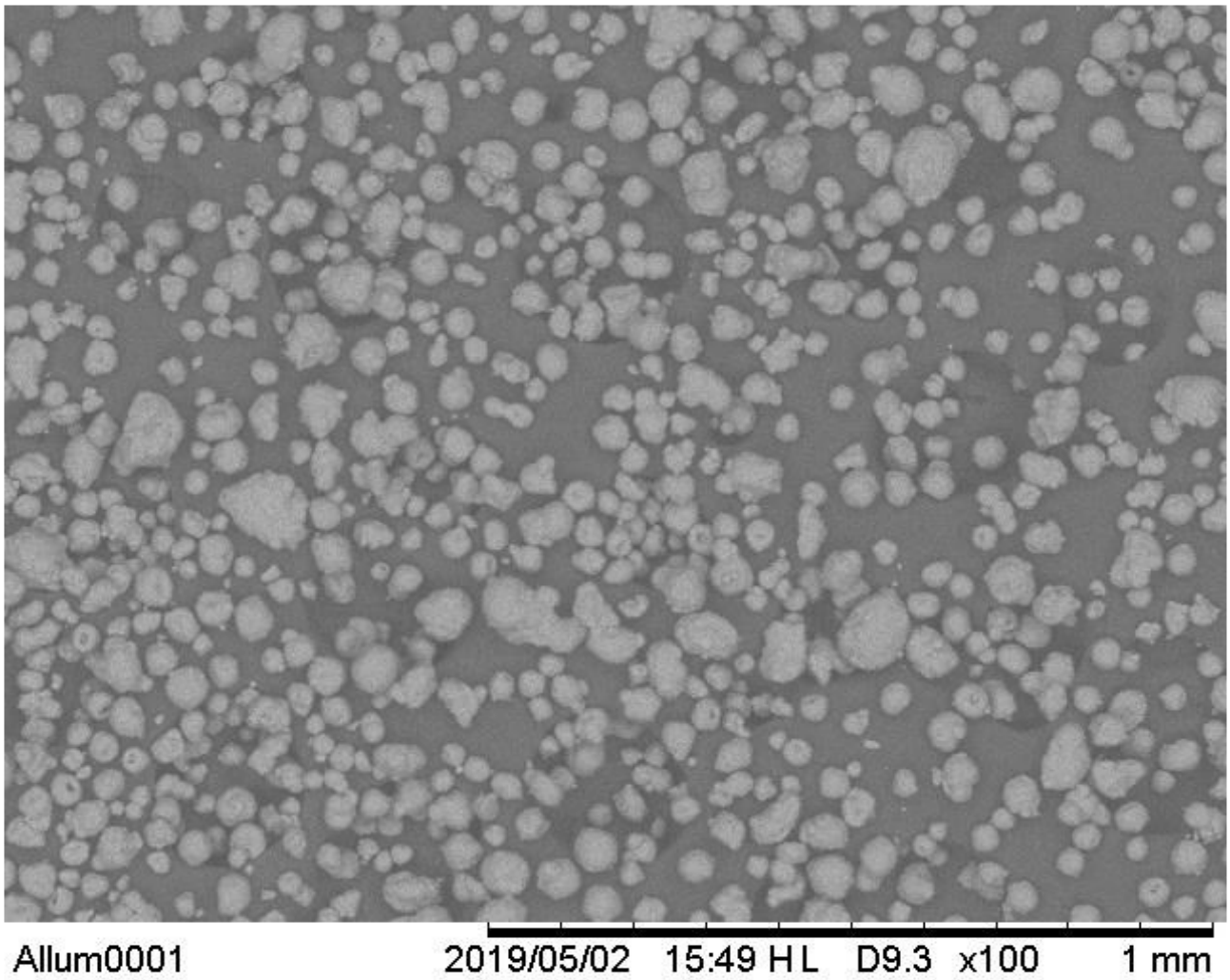


Figura 8. Immagine SEM del catalizzatore Pd/Al_2O_3. Ingrandimento 100x.

Dalle immagini SEM in Figura 9 e 10 ad ingrandimento 1000x e 4000x, risultano distinguibili i centri metallici (bianco) rispetto al supporto catalitico (grigio). La distribuzione delle dimensioni del palladio sulla matrice di allumina non è omogenea e si individuano delle zone più densamente popolate rispetto ad altre.

I centri metallici non appaiono lisci e sferici ma con una struttura irregolare, con dimensione media dei centri metallici di palladio tra 4 μm e 12 μm [34].

La taglia media risulta pertanto maggiore delle particelle di palladio nel catalizzatore Pd/TiO_2, la cui dimensione non è stata determinata per ragioni strumentali.

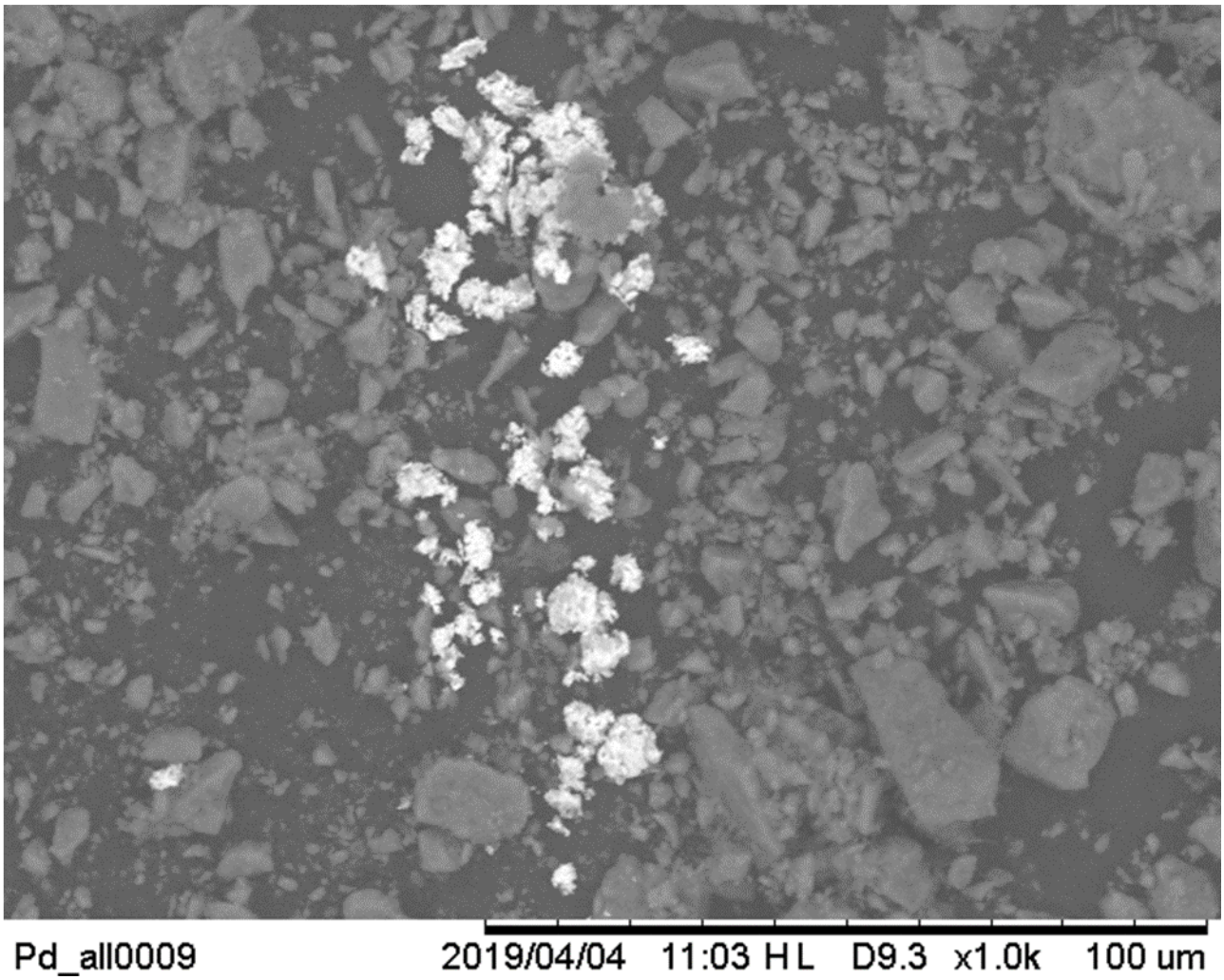


Figura 9. Immagine SEM del catalizzatore Pd/Al_2O_3. Ingrandimento 1000x.

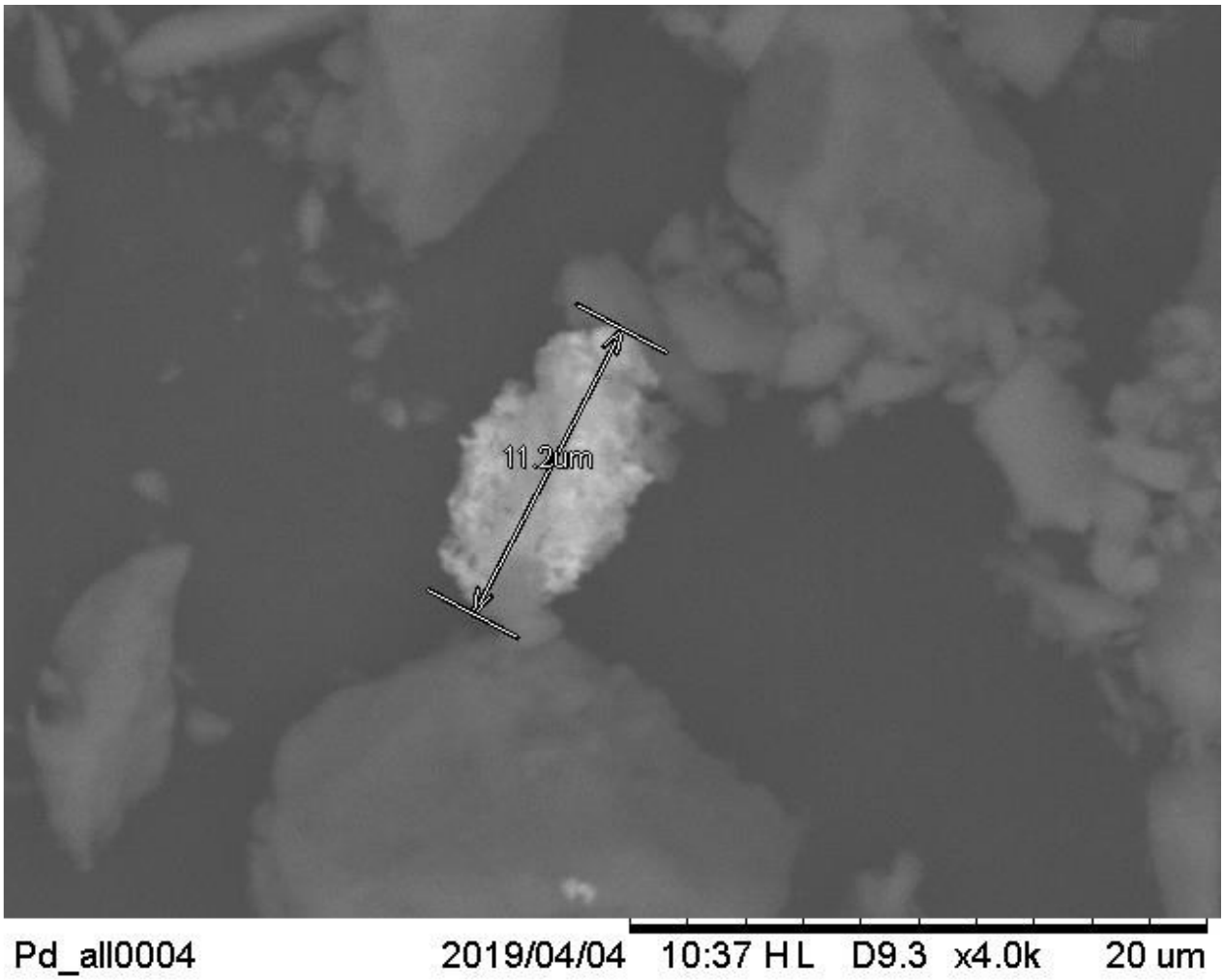
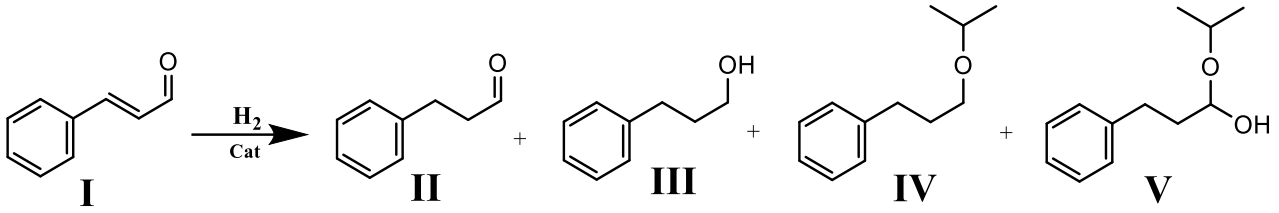


Figura 10. Immagine SEM del catalizzatore Pd/Al_2O_3. Ingrandimento 4000x.

3.4 Prove catalitiche

Per valutare le prestazioni dei sistemi catalitici di sintesi è necessario eseguire delle prove sperimentali su molecole contenenti gruppi funzionali potenzialmente reattivi. Nel caso specifico di questa tesi, sono stati scelti due substrati come modello, su cui effettuare reazioni di idrogenazione: (E)-cinnamaldeide e acido levulinico.

3.4.1 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide



(E)-cinnamaldeide 3-fenilpropanale 3-fenilpropanolo isopropil 3-fenilpropil etere emiacetale

La (E)-cinnamaldeide (aldeide cinnamica o ((2E)-3-fenilpropen-2-ale) è un composto aldeidico α,β-insaturo di notevole interesse industriale nell'ambito della chimica fine, i cui prodotti di idrogenazione risultano interessanti intermedi per la produzione di fragranze, aromi e principi attivi farmaceutici [36].

La cinnamaldeide, estraibile dall'olio di cannella e responsabile del suo tipico aroma dolciastro e pungente, deve la propria reattività alla presenza di un gruppo aldeidico (C=O) e di un gruppo olefinico (C=C) ad esso coniugato. Queste diverse funzionalità rendono la cinnamaldeide un ottimo substrato modello per studiare, in base al metallo e al supporto impiegato, l'attività e la selettività del sistema catalitico.

Da letteratura si evince che i catalizzatori di palladio e di rodio siano noti per l'elevata attività e selettività, favorendo l'idrogenazione del doppio legame C=C rispetto al doppio legame C=O dal punto di vista cinetico e termodinamico [37]. In particolare, con questi metalli nobili risulta preferito l'adsorbimento e l'attivazione del doppio legame olefinico, diversamente dai catalizzatori di Pt, Ir e Ru in cui si forma cinnamil alcol a causa dell'attivazione del gruppo aldeidico.

Pertanto, i prodotti attesi nelle prove di idrogenazione catalitica sono il 3-fenilpropanale (**II**) (o idrocinnamaldeide), derivante dalla riduzione del doppio legame C=C e, in misura minore, il 3-fenilpropanolo (**III**) (o idrocinnamil alcol) per riduzione seguente del doppio legame C=O [37].

Altri prodotti secondari possibili, entrambi ottenibili in presenza di un supporto con proprietà acide superficiali, sono l'isopropil 3-fenilpropil etere (**IV**), prodotto di eterificazione riduttiva tra il 3-fenilpropanale e il 2-propanolo, e l'emiacetale (**V**), formatosi per reazione tra il 3-fenilpropanale e il 2-propanolo, usato come solvente della reazione.

Infatti, in entrambi i casi, è fondamentale l'interazione del 3-fenilpropanale con i siti acidi di Lewis presenti sulla superficie del supporto, favorendo l'addizione nucleofila dell'alcol sul gruppo carbonilico dell'aldeide. Si suppone che l'emiacetale non converta ad acetale per ragioni di ingombro sterico, tale da impedire l'attacco nucleofilo di un'altra molecola di 2-propanolo [35, 38, 39].

3.4.1.1 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%)

Tabella 8. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/Al_2O_3 (0.24%)** a tempo di reazione 1 h.

Prova	S/Pd moli	p(H_2) MPa	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	1000/1	0.2	73	85	15	/	/
1*	"	"	68	80	15	3	2
1^2*	"	"	67	92	6	1	1
1^3*	"	"	40	94	/	5	1
2	2000/1	0.2	34	95	5	/	/
3	2000/1	0.5	48	71	4	3	22
4	2000/1	1.0	100	70	28	1	1
4*	"	"	100	74	23	1	2
4^2*	"	"	79	87	10	1	2

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; t = 1 h.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Le prove di idrogenazione della cinnamaldeide con il catalizzatore Pd/Al_2O_3 (0.24%) sono riportate in Tabella 8.
Per eseguire un primo screening del catalizzatore, è stata eseguita una prima prova (**1**) impiegando un rapporto molare substrato/metallo di 1000/1, 0.2 MPa di idrogeno, alla temperatura di 40 °C e protraendo la reazione per 1 h. A queste condizioni, si ottiene una conversione del substrato del 73%, con l'idrogenazione principale del doppio legame C=C e una minor selettività per l'idrogenazione del C=O.
Procedendo con le prove di riciclo (prove **1***, **1^2***, **1^3*** di Tabella 8), il catalizzatore diviene progressivamente meno attivo, fino a una marcata riduzione con il terzo riutilizzo. In corrispondenza a queste prove si osserva un aumento di selettività per il 3-fenilpropanale (**II**) e una diminuzione della selettività per il 3-fenilpropanolo (**III**); si osserva anche la formazione dell'etere (**IV**) e dell'emiacetale (**V**), per la presenza di siti acidi di Lewis sul supporto.
Allo scopo di impiegare una minor quantità di catalizzatore, si è eseguita una prova nelle condizioni della precedente reazione, con un rapporto molare substrato/palladio di 2000/1 (prova **2** di Tabella 8). La selettività per l'aldeide satura (**II**) risulta incrementata ma la conversione risulta solo del 34%. In conseguenza a ciò, si è cercato di ottimizzare le condizioni di reazione, aumentando la pressione di idrogeno a 0.5 e 1.0 MPa. L'effetto è un aumento di conversione nella prova **3** al 48%, con una diminuzione della selettività per il 3-fenilpropanale, dovuta principalmente a un'elevata formazione dell'emiacetale (**V**). Raddoppiando la pressione di idrogeno nella prova **4**, la reazione va a completezza e si formano principalmente l'aldeide satura (70%) e il 3-fenilpropanolo (28%). In una prima prova di riciclo l'attività catalitica viene mantenuta (prova **4***) mentre nel secondo riciclo (prova **4^2***) la conversione subisce un decremento (79%), evidenziando però un aumento progressivo della selettività per il 3-fenilpropanale (**II**), a discapito del 3-fenilpropanolo (**III**).

Tabella 9. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/Al_2O_3 (0.24%)** in condizioni più blande.

Prova	S/Pd moli	$p(H_2)$ Mpa	t(h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	2000/1	0.2	6	100	77	20	1	2
2	2000/1	0.1	6	100	78	15	1	6
2*	"	"	"	100	80	12	1	7
2^2*	"	"	"	100	83	14	1	2
2^3*	"	"	"	51	92	6	/	2
3	5000/1	0.2	6	46	96	3	/	1
3*	"	"	"	45	95	4	/	1
3^2*	"	"	"	37	98	/	/	2
4	5000/1	0.2	22	100	83	15	/	2
4*	"	"	"	100	82	13	1	4
4^2*	"	"	"	69	90	/	1	9

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.

Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C.

*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Cercando di lavorare nelle condizioni più blande possibili ma ottenendo conversioni elevate, una prima reazione è stata condotta sempre a 0.2 MPa di idrogeno a 40 °C e con un rapporto molare substrato/Pd 2000/1 ma si è protratto la reazione per 6 h. Come mostrato in Tabella 9, la conversione risulta totale, con formazione principale del prodotto 3-fenilpropanale (**II**).

Dato l'interessante risultato della prova **1**, si è provato a dimezzare la pressione di idrogeno. A dimostrazione dell'elevata attività del catalizzatore Pd/Al_2O_3, anche con 0.1 MPa di idrogeno la conversione del substrato è totale (prova **2** di Tabella 9), confermata anche dalle prove **2*** e **2^2***, per poi però dimezzarsi nella reazione **2^3***.

Allo stesso scopo di ottimizzare le condizioni di reazione, si è ridotta la quantità di catalizzatore impiegando un rapporto molare substrato/metallo di 5000/1. Dopo 6 h di reazione (prova **3** di Tabella 9) la conversione risulta bassa (46%), anche se con maggior selettività verso il 3-fenilpropanale (**II**). Prolungare la prova a 22 h (prova **4** di Tabella 9), comporta la conversione completa della cinnamaldeide, che si mantiene anche nella prima prova di riciclo (**4***). Come era però da aspettarsi, la conversione crolla al 69% nella seconda prova di riciclo (**4^2***). In ogni caso, la selettività risulta sempre fortemente a favore del 3-fenilpropanale (**II**).

Studio dell'effetto del solvente nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/Al_2O_3 (0.24%)

Tabella 10. Studio dei solventi nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/Al_2O_3 (0.24%)**.

Prova	Solvente	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	2-propanolo	73	85	15	/	/
1*	"	68	80	15	3	2
1^2*	"	67	92	6	1	1
1^3*	"	40	94	/	5	1
2	MTBE	71	93	7	/	/
2*	"	46	95	5	/	/
3	isoottano	94	88	12	/	/
3*	"	55	95	5	/	/
4	CPME	83	99	1	/	/
4*	"	75	99	1	/	/
4^2*	"	60	97	3	/	/

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.

Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); rapporto molare substrato/Pd di 1000/1; 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa; t= 1 h.

*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione

Sono state effettuate delle prove di idrogenazione della cinnamaldeide catalizzata da Pd/Al_2O_3 in differenti solventi; i risultati sono riportati in Tabella 10.

Adottando le condizioni di reazione di 40 °C, 0.2 MPa, 1 h e rapporto molare substrato/palladio di 1000/1, sono state confrontate le performance catalitiche in 2-propanolo, metil terbutil etere (MTBE), 2,2,4-trimetilpentano (isoottano) e ciclopentil metil etere (CPME).

Il 2-propanolo è un solvente polare protico in cui la cinnamaldeide ha buona solubilità e favorisce l'interazione tra il substrato e il catalizzatore. Oltre alla conversione del 73% e la buona stabilità al riciclo a cui si è già accennato nel paragrafo 3.4.1.1, il prodotto 3-fenilpropanale (**II**) tende a reagire con il solvente stesso a formare l'emiacetale corrispondente (**V**), sebbene in queste condizioni in bassa percentuale; allo stesso modo, come atteso, si è osservato il prodotto di eterificazione riduttiva per reazione con il solvente, l'isopropil 3-fenilpropil etere (**IV**).

Se si impiegano solventi non alcolici, non si hanno queste reazioni secondarie e conseguentemente aumenta la selettività per il 3-fenilpropanale (**II**).

In particolare, in un solvente meno polare come il MTBE (prova **2** di Tabella 10) si osserva una conversione simile del 71% ma la conversione si riduce significativamente dopo il primo riciclo (**2***). Allo stesso modo, nella prova **3** con isoottano la conversione risulta del 94% ma scende al 55% nella prova **3***.

Il solvente CPME sembra il miglior compromesso, come solvente alternativo al 2-propanolo: selettività quasi totale per il 3-fenilpropanale e conversione maggiore all'83% (prova **4** di Tabella 10), così come discreta stabilità alle prove di riciclo (**4***, **4^2***).

Il CPME è però un solvente poco vantaggioso dal punto di vista economico, se si rapporta il costo di mercato (prezzo CPME di 129 €/L mentre 2-propanolo di 57 €/L) [35]. Per questo motivo è stato deciso di utilizzare il 2-propanolo per tutte le prove di idrogenazione.

3.4.1.2 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/TiO_2 (0.18%)

Tabella 11. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/TiO_2 (0.18%)**.

Prova	S/Pd moli	T(°C)	t(h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	1000/1	30	1	95	78	/	1	21
1*	"	"	"	95	85	/	2	13
1^{2}*	"	"	"	96	89	/	2	9
1^{3}*	"	"	"	96	90	/	1	9
1^{4}*	"	"	"	95	95	/	1	4
1^{5}*	"	"	"	95	96	/	2	2
2	1000/1	40	1	100	63	/	4	33
2*	"	"	"	100	76	/	1	23
2^{2}*	"	"	"	100	93	/	1	6
2^{3}*	"	"	"	100	92	/	1	7
2^{4}*	"	"	"	100	91	/	1	8
2^{5}*	"	"	"	100	94	/	1	5
3	2000/1	60	1	100	52	/	5	43
3*	"	"	"	100	65	/	4	31
3^{2}*	"	"	"	93	92	/	/	8
3^{3}*	"	"	"	99	96	/	1	3
3^{4}*	"	"	"	99	97	/	1	2
3^{5}*	"	"	"	65	96	/	1	3
4	2000/1	40	1	100	66	8	6	20
4*	"	"	"	100	52	6	3	39
4^{2}*	"	"	"	48	90	6	3	1
5	2000/1	30	1	91	78	/	1	21
5*	"	"	"	84	90	/	1	9
5^{2}*	"	"	"	50	95	/	/	5
6	2000/1	20	1	37	83	/	5	12

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL; $p(H_2)$ = 0.2 Mpa.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

In Tabella 11 si mostrano i risultati ottenuti nell'idrogenazione della cinnamaldeide, catalizzata da Pd/TiO_2 (0.18%).

Alle condizioni di reazione di 30 °C, 0.2 MPa, 1 h di reazione e rapporto molare substrato/palladio di 1000/1, il catalizzatore ha consentito una conversione del 95%, con selettività principale per il 3-fenilpropanale (78%) (prova **1** di Tabella 11); a causa dell'acidità di Lewis del supporto catalitico, si ha la formazione anche dell'emiacetale (**V**) (21%) e del prodotto di eterificazione (**IV**) (1%). Il catalizzatore risulta altamente stabile nelle prove di riciclo (**1***, $\mathbf{1^{2}*}$, $\mathbf{1^{3}*}$, $\mathbf{1^{4}*}$, $\mathbf{1^{5}*}$), rimanendo invariata la conversione del substrato. La selettività risulta però maggiormente spostata, in modo progressivo, verso il 3-fenilpropanale (**II**): si suppone che ogni prova di riciclo eseguita comporti una perdita di acidità della titania, riducendo così la formazione dell'emiacetale (**V**).

L'aumento della temperatura a 40 °C nella prova **2** consente di convertire completamente la cinnamaldeide. I prodotti di idrogenazione sono i medesimi delle prove sopra discusse, con riduzione della selettività (63% di 3-fenilpropanale, 4% di etere e 33% di emiacetale). Le prove di riciclo **2***, $\mathbf{2^{2}*}$, $\mathbf{2^{3}*}$, $\mathbf{2^{4}*}$ e $\mathbf{2^{5}*}$ hanno confermato l'invariata attività del catalizzatore che si mantiene addirittura per quattro ricicli consecutivi. Anche in questo caso si suppone la progressiva perdita di acidità del supporto, con conseguente maggiore selettività verso l'aldeide satura (**II**).

Considerati i risultati promettenti alle condizioni descritte, si è provato a ridurre il quantitativo di catalizzatore utilizzando un rapporto molare substrato/metallo di 2000/1. Data la bassa quantità di catalizzatore la prima prova è stata effettuata alla temperatura di 60 °C e non 40 °C come le precedenti, sempre però a 0.2 MPa di idrogeno e mantenendo il tempo di reazione di 1 h (prova **3** di Tabella 11). In queste condizioni la conversione è completa e rimane sempre elevata per quattro ricicli consecutivi, abbassandosi poi al 65% al quinto riciclo (prova $\mathbf{3^{5}*}$ di Tabella 11). La selettività è sempre a favore del 3-fenilpropanale (**II**) ma nelle prime due prove si osserva anche la formazione di quantità elevate dell'emiacetale (**V**) dovuta all'acidità di TiO_2.

Dati i buoni risultati ottenuti si è pensato di mantenere le condizioni di reazione ma di abbassare gradualmente la temperatura. Una prima prova effettuata a 40 °C porta ancora ad una conversione completa che si mantiene anche in una prova di riciclo per calare però al 48% nel secondo riciclo (prove **4**, **4*** $\mathbf{4^{2}*}$ di Tabella 11). Anche in questo caso si osserva un aumento di selettività verso l'aldeide satura (**II**) ed una minore formazione dell'emiacetale (**V**) all'aumentare del numero di ricicli del catalizzatore. Un'ulteriore diminuzione della temperatura a 30 °C porta sempre a conversioni elevate (prove **5**, **5*** e $\mathbf{5^{2}*}$ di Tabella 11) ma effettuando la reazione a 20 °C la conversione è solo del 37% (prova **6** di tabella 11).

Come illustrato in Figura 11, in cui si riportano la conversione e la selettività percentuale all'aumentare della temperatura, si osserva un aumento della conversione ma anche un incremento nella formazione dell'emiacetale (**V**) per reazione tra il 3-fenilpropanale (**II**) formato ed il solvente di reazione.

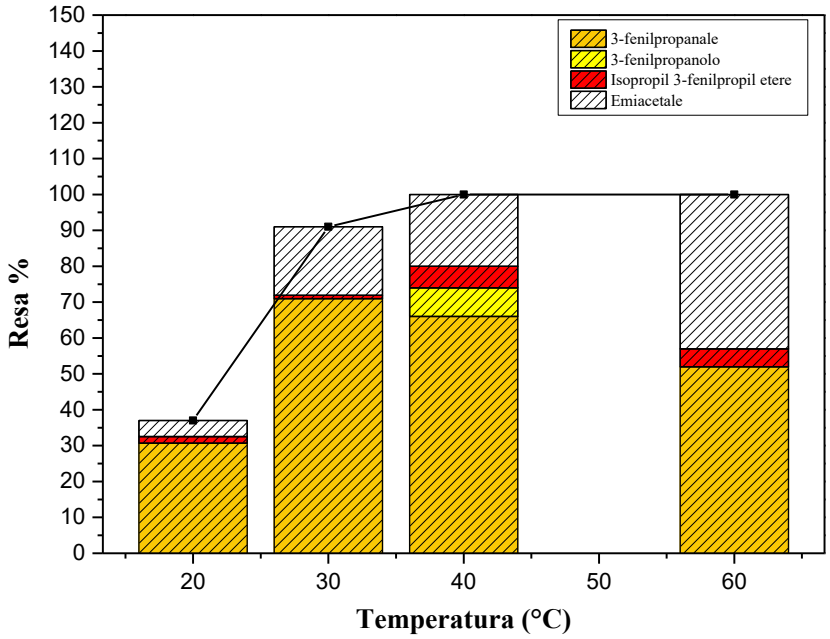


Figura 11. Effetto della temperatura su conversione % e selettività nell'idrogenazione della cinnamaldeide catalizzata da Pd/TiO_2 (0.18%).

Tabella 12. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/TiO_2 (0.18%)** a pressioni, tempi e rapporti molari substrato/Pd variabili.

Prova	S/Pd moli	T(°C)	$p(H_2)$ MPa	t(h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	2000/1	40	0.1	1	100	56	4	4	36
1*	"	"	"	"	100	65	6	3	26
1^2*	"	"	"	"	60	81	/	3	16
2	5000/1	40	0.2	1	93	80	/	2	18
2*	"	"	"	"	78	88	/	2	10
2^2*	"	"	"	"	20	93	/	1	6
3	5000/1	40	0.2	3	100	34	10	4	52
3*	"	"	"	"	74	70	/	3	27
3^2*	"	"	"	"	27	90	/	6	4

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.

Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL.

*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Data l'elevata attività del catalizzatore supportato su TiO_2, si è provato a ottimizzare ulteriormente la reazione, dimezzando la pressione a 0.1 MPa (prova **1** di Tabella 12). Anche in queste condizioni di reazione, la conversione risulta del 100% sia nel primo utilizzo che nella prima prova di riciclo, riducendosi però al 60% nella seconda prova di riciclo (prova **1²*** di Tabella 12).

Nel tentativo di impiegare un quantitativo inferiore di catalizzatore rispetto alla prova 1, si è adottato un rapporto molare substrato/metallo di 5000/1 (prova **2** di Tabella 12). Lavorando alla pressione di 0.2 MPa di idrogeno e mantenendo il tempo di reazione a 1 h, la conversione non è più completa, anche se molto alta (93%), con una selettività maggiore per il 3-fenilpropanale (**II**), poiché non si forma a queste condizioni 3-fenilpropanolo (**IV**). Prolungando quest'ultima reazione da 1 a 3 h (prova **3** di Tabella 12), si ottiene dunque una conversione del 100% ma il prodotto principale di reazione è l'emiacetale (**V**), con assenza però del 3-fenilpropanolo (**IV**). Le prove di riciclo **3*** e **3²***, così come osservato nelle prove **2*** e **2²***, mostrano una rapida riduzione della conversione, molto probabilmente dovuta sia alla riduzione dell'attività del catalizzatore dopo riutilizzo per un avvelenamento dovuto a cause accidentali e/o contatto con ossigeno, sia alla perdita di catalizzatore nella fase di recupero dello stesso. Data la bassa quantità di catalizzatore impiegato, anche una piccola perdita percentuale può avere un effetto marcato sull'andamento della reazione.

Studio dell'effetto del solvente nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/TiO_2 (0.18%)

Tabella 13. Studio dei solventi nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/TiO_2 (0.18%)**.

Prova	Solvente	Conversione (%)	II(%) Selettività (%)	III(%) Selettività (%)	IV(%) Selettività (%)	V(%) Selettività (%)
1	2-propanolo	93	80	/	2	18
2	MTBE	9	100	/	/	/
3	isoottano	3	100	/	/	/
4	CPME	16	100	/	/	/

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); rapporto molare substrato/Pd di 5000/1; 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa; t= 1 h.

Sono state effettuate delle prove di idrogenazione della cinnamaldeide catalizzate da Pd/TiO_2 in 2-propanolo, metil terbutil etere (MTBE), 2,2,4-trimetilpentano (isoottano) e ciclopentil metil etere (CPME): i risultati sono riportati in Tabella 13.
Per il confronto delle performance catalitiche sono state impiegate le seguenti condizioni di reazione: 40 °C, 0.2 MPa di idrogeno, 1 h e rapporto molare substrato/palladio di 5000/1.
Come si può osservare, con il catalizzatore Pd/TiO_2 in 2-propanolo (prova **1** di Tabella 13) si ottengono conversioni più elevate rispetto agli altri solventi provati.
Se in MTBE (prova **2**), isoottano (prova **3**) e CPME (prova **4**) la selettività è del 100% per il 3-fenilpropanale (**II**), in 2-propanolo (prova **1**) si ferma all'80%, formandosi nel solvente alcolico anche un 2% di isopropil 3-fenilpropil etere (**IV)** e un 18% di emiacetale (**V**).

3.4.1.3 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/ZrO_2 (0.21%)

Tabella 14. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/ZrO_2 (0.21%)**.

Prova	S/Pd moli	t(h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	1000/1	1	18	96	/	4	/
2	2000/1	1	13	87	/	10	3
3	2000/1	6	56	90	/	7	3
4	2000/1	22	100	67	32	/	1
4*	"	"	84	78	12	/	10
4^2*	"	"	50	92	/	3	5

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.

Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa.

*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Le prove di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide con Pd/ZrO_2 (0.21%) sono riportate in Tabella 14.

Alle condizioni di temperatura e pressione impiegate (40 °C e 0.2 MPa), il catalizzatore risulta poco attivo a bassi tempi di reazione (prove **1** e **2** di Tabella 14), con una buona selettività verso il 3-fenilpropanale (**II**).

Per cercare di aumentare la conversione, impiegando un rapporto substrato/catalizzatore di 2000/1, si è aumentato il tempo di reazione a 6 h (prova **3**) e 22 h (prova **4**), rispettivamente.

In quest'ultimo caso, la reazione va a completezza, con una diminuzione però della selettività a causa dell'ulteriore idrogenazione del C=O aldeidico, a formare il 3-fenilpropanolo (**III**). In una prima prova di riciclo si ottiene sempre una conversione alta (84%) (prova **4***) ma dopo due prove di riciclo la conversione si dimezza (prova **4^2***).

Si è deciso di non indagare ulteriormente il catalizzatore supportato su zirconia poiché, rispetto ai catalizzatori Pd/Al_2O_3 e Pd/TiO_2, risulta decisamente meno attivo.

3.4.1.4 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/SiO_2 (0.37%)

Tabella 15. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Pd/SiO_2 (0.37%)**.

Prova	S/Pd moli	t(h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	1000/1	1	33	100	/	/	/
2	2000/1	1	17	93	/	5	2
3	2000/1	6	41	100	/	/	/
4	2000/1	22	100	85	13	/	2
4*	"	"	46	96	/	/	4

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Infine, è stata valutata l'attività del catalizzatore a base di Pd utilizzando come supporto SiO_2. Le prove di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzate da Pd/SiO_2 (0.21%) sono riportate in Tabella 15.
Il catalizzatore Pd/SiO_2 richiede lunghi tempi di reazione per ottenere una conversione totale del reagente, sebbene a un'ora di reazione (prove **1** e **2** di Tabella 15) la conversione sia poco maggiore rispetto a quanto ottenuto con Pd/ZrO_2, mentre di poco minore a tempi più prolungati (prove **3** e **4** di Tabella 15).
Rispetto al catalizzatore Pd/ZrO_2 si osserva però una maggior selettività verso il 3-fenilpropanale (**II**), in particolare confrontando le rispettive prove con rapporto substrato/catalizzatore di 2000/1, a 22 h, 40 °C e 0.2 MPa. Questa differenza è plausibilmente ascrivibile al tipo di supporto impiegato, considerato che la zirconia possiede anche proprietà acide, mentre la silice è generalmente un materiale neutro.

Si è deciso comunque di non indagare ulteriormente il catalizzatore supportato su silice poiché, rispetto ai catalizzatori Pd/Al_2O_3 e Pd/TiO_2, risulta meno attivo.

3.4.1.5 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%)

Tabella 16. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Rh/Al_2O_3 (0.18%)**.

Prova	S/Rh moli	T(°C)	p(H_2) MPa	t (h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	2000/1	40	0.2	1	6	100	/	/	/
2	2000/1	40	0.2	22	26	99	/	/	1
3	1000/1	40	0.2	1	37	100	/	/	/
4	1000/1	40	0.2	6	71	100	/	/	/
5	1000/1	40	0.2	22	100	100	/	/	/
5*	"	"	"	"	100	99	/	/	1
5^2*	"	"	"	"	41	98	/	/	2
6	1000/1	60	0.2	6	72	99	/	/	1
7	1000/1	40	0.5	6	82	100	/	/	/
7*	"	"	"	"	57	99	/	/	1
8	1000/1	40	1.0	6	100	100	/	/	/
8*	"	"	"	"	83	99	/	/	1

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Dopo aver testato vari catalizzatori a base di Pd, abbiamo ritenuto interessante valutare l'attività anche di due catalizzatori a base di Rh, in particolare Rh/Al_2O_3 (0.18% Rh) e Rh/TiO_2 (0.15% Rh) per confrontarli con i due catalizzatori a base di Pd che avevano dato i migliori risultati.

In Tabella 16, si riportano le performance catalitiche del catalizzatore Rh/Al_2O_3 nell'idrogenazione della cinnamaldeide.

Il seguente catalizzatore risulta sempre quasi completamente selettivo per il legame C=C, con formazione dell'aldeide satura (**II**); infatti, non si è riscontrata in alcuna reazione una selettività maggiore del 2% per l'emiacetale (**V**), senza alcuna formazione del prodotto di idrogenazione del legame C=O e del prodotto di eterificazione.

Adottando le stesse condizioni di reazione impiegate con i catalizzatori di palladio, si è eseguito un primo screening impiegando un rapporto molare substrato/metallo di 2000/1, a 40 °C, 0.2 MPa di idrogeno e 1 h di reazione.
La conversione del 6% nella prova **1** ha mostrato una minore attività del catalizzatore rispetto a quelli a base di palladio testati. Da questa prima prova, sono stati ottimizzati i parametri di reazione, al fine di ottenere una conversione completa. Protraendo la reazione a 22 h (prova **2** di Tabella 16), la conversione risulta ugualmente bassa al 26%; per questa ragione, si è ricorso a un quantitativo maggiore di catalizzatore, utilizzando un rapporto molare substrato/metallo di 1000/1. L'effetto sulla conversione è stato inizialmente modesto, dando una conversione del 37% dopo 1 h di reazione (prova **3**

di Tabella 16), ma dopo 6 h la conversione è arrivata al 71% (prova **4** di Tabella 16) e solo dopo 22 h la conversione è stata completa (prova **5** di Tabella 16). Dal riciclo di quest'ultima prova **5***, si può affermare che il catalizzatore risulta ugualmente performante, ma la conversione scende al 41% dopo ulteriore utilizzo nella prova **5^2***.

A seguito dell'interessante risultato ottenuto, sono state eseguite delle prove a 6 h, variando però la temperatura e/o la pressione di idrogeno. Facendo un confronto con la prova **4** l'aumento della temperatura da 40 a 60 °C (prova **6** di Tabella 16) non comporta un sostanziale aumento della conversione; l'aumento progressivo della pressione da 0.2 a 0.5 MPa (prova **7**) invece comporta un incremento della conversione all'82% e, lavorando ad una pressione ancora maggiore di 1.0 MPa (prova **8** di Tabella 16), la conversione raggiunge il 100%. In questi ultimi due casi sono state eseguite le rispettive prove di riciclo (prove **7*** e **8***): l'attività del catalizzatore diminuisce sensibilmente, portando a conversioni minori, mantenendo però praticamente invariata la selettività. È interessante notare che il catalizzatore a base di Rh è sì decisamente meno attivo del corrispondente catalizzatore a base di Pd ma mostra una selettività verso il 3-fenilpropanale (**II**) molto superiore, con la formazione dell'emiacetale (**V**) in quantità praticamente trascurabili.

3.4.1.6 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide catalizzata da Rh/TiO_2 (0.15%)

Tabella 17. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Rh/TiO_2 (0.15%)**.

Prova	$p(H_2)$ MPa	t(h)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	0.2	6	40	76	/	1	23
2	0.2	22	77	70	/	3	27
2*	"	"	77	72	/	1	27
2^2*	"	"	77	78	/	1	21
2^3*	"	"	22	74	/	2	23
3	1.0	22	81	7	/	6	87
3*	"	"	72	26	/	7	67
3^2*	"	"	16	51	/	5	44
4	2.0	22	100	48	/	3	49
4*	"	"	80	44	/	5	51
4^2*	"	"	25	46	/	4	50

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); rapporto molare substrato/Rh= 1000/1; 2-propanolo= 6 mL; T = 40 °C.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

La prova **1** è stata eseguita per un confronto con il catalizzatore Rh/Al_2O_3, nelle medesime condizioni di reazione (rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1, 40 °C, 0.2 MPa di idrogeno e 6 h di reazione): il catalizzatore Rh/TiO_2 mostra

prestazioni inferiori in termini di conversione e selettività. Infatti, il reagente di partenza risulta convertito al 40%, rispetto al 71% con Rh/Al_2O_3 e vi è una selettività minore per il 3-fenilpropanale (**II**), data la formazione del 23% di emiacetale (**V**) (oltre all'1% di isopropil 3-fenilpropil etere (**IV**)).

Prolungando la reazione a 22 h (prova **2** di Tabella 17), la conversione aumenta al 77% e si mantiene inalterata in due prove di riciclo (prove **2*** e $\mathbf{2^2}$*****) per poi però scendere drasticamente al 22% al terzo riciclo (prova $\mathbf{2^3}$*****). È interessante notare che la selettività non subisce variazioni passando dalla prima prova ai ricicli successivi.

Si è deciso perciò di aumentare progressivamente la pressione di idrogeno da 0.2 a 1.0 MPa, con un aumento però non particolarmente rilevante di conversione (dal 77 all'81%) (prova **3** di Tabella 17); l'aumento di pressione porta però ad un netto aumento di formazione dell'emiacetale (**V**) (selettività dell'87%).

Raddoppiando ulteriormente la pressione a 2.0 MPa, si ottiene una conversione totale della cinnamaldeide (prova **4** di Tabella 17). In questo caso il prodotto (**II**) e il prodotto (**V**) si formano quasi in egual misura, con una selettività della reazione molto bassa.

Tabella 18 Idrogenazione catalitica della (E)-cinnamaldeide catalizzata da **Rh/TiO_2 (0.15%)** a temperature diverse.

Prova	T(°C)	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
1	20	64	90	/	/	10
2	40	70	66	9	1	24
3	60	70	12	/	5	83
4	80	100	7	/	8	85

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); rapporto molare substrato/Rh= 1000/1; 2-propanolo= 6 mL; $p(H_2)$ = 1.0 MPa; t = 6 h.

A questo punto risultava interessante vedere l'influenza della temperatura mantenendo costanti gli altri parametri di reazione: rapporto molare substrato/Rh = 1000/1, $p(H_2)$ = 1.0 MPa, t = 6 h. Come riportato anche in Figura 12, si può osservare un aumento della resa % all'aumentare della temperatura, più spiccato passando da 60 a 80 °C, raggiungendo una conversione completa. L'aumento della selettività per l'emiacetale (**V**), riscontrato a temperature ≥ 60 °C si può spiegare ammettendo che, anche se dal punto di vista termodinamico l'aumento della temperatura tende a spostare l'equilibrio della reazione verso la decomposizione dell'emiacetale, si suppone prevalga il fattore cinetico, determinando un aumento di velocità della reazione di formazione dell'emiacetale (**V**).

L'aumento della temperatura porta anche ad un aumento della selettività per il prodotto (**IV**) di eterificazione tra il 3-fenilpropanale e il 2-propanolo.

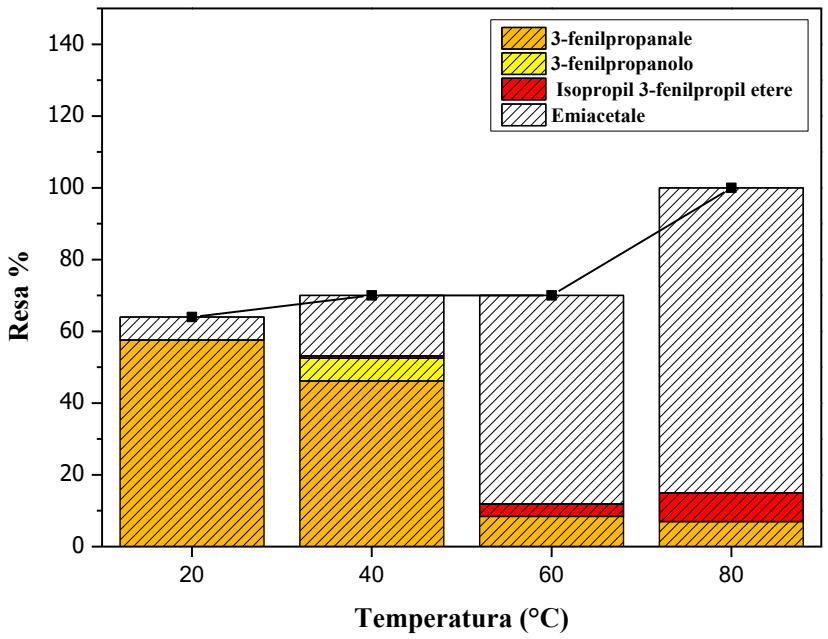


Figura 12. Effetto della temperatura su resa e selettività nell'idrogenazione della cinnamaldeide catalizzata da Rh/TiO_2 (0.15%).

Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide: confronto con catalizzatori commerciali

Tabella 19. Confronto delle attività di catalizzatori palladio-supportati, di sintesi e commerciali, per l'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide.

Cat.	Conversione (%)	II(%)	III(%)	IV(%)	V(%)
Pd/ZrO_2 (0.21%)	18	96	/	4	/
Pd/SiO_2 (0.37%)	33	100	/	/	/
Pd/TiO_2 (0.18%)	100	63	/	4	33
1°R	100	76	/	1	23
2°R	100	93	/	1	6
3°R	100	92	/	1	7
Pd/Al_2O_3 (0.24%)	73	85	15	/	/
1°R	68	80	15	3	2
2°R	67	92	6	1	1
3°R	40	94	/	5	1
Pd/Al_2O_3 (2%) commerciale	72	100	/	/	/
1°R	66	99	/	/	1

2°R	62	100	/	/	/
3°r	38	100	/	/	/
Pd/C (5%) commerciale	100	62	14	3	21
1°R	100	73	20	1	6
2°R	90	73	4	1	22
3°R	79	76	1	1	22

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.

Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); rapporto molare substrato/Pd=1000/1; 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa; t= 1 h.

R: prova di riciclo del catalizzatore nelle medesime condizioni di reazione.

Sono state effettuate alcune reazioni di idrogenazione utilizzando anche catalizzatori eterogenei a base di Pd commercialmente disponibili ed abbiamo confrontato le loro attività con quelle dei catalizzatori da noi sintetizzati. Tutte le prove sono state effettuate nelle stesse condizioni di reazione: T = 40 °C, $p(H_2)$ = 0.2 MPa, t = 1 h, substrato/Pd (rapporto molare) = 1000/1. Dai dati riportati in Tabella 19, si può osservare che Pd/ZrO_2 e Pd/SiO_2 presentano un'elevata selettività verso il 3-fenilpropanale (**II**) ma non sono particolarmente attivi; invece, i catalizzatori Pd/Al_2O_3 e Pd/TiO_2 risultano i migliori tra quelli di sintesi.

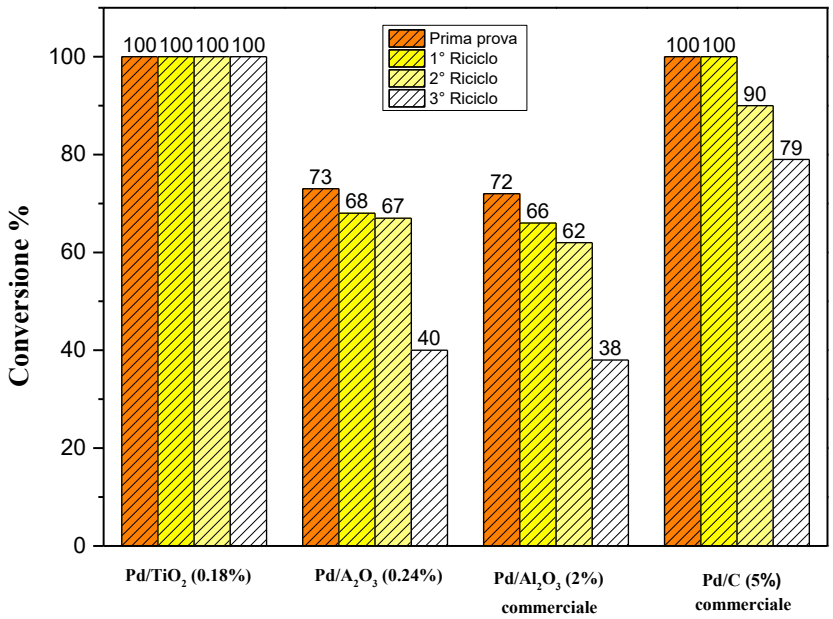


Figura 13. Istogramma di confronto tra catalizzatori di sintesi Pd/TiO_2 (0.18%) e Pd/Al_2O_3 (0.24%) e i catalizzatori commerciali Pd/Al_2O_3 (2%) e Pd/C (5%).

Come anche illustrato in Figura 13, Pd/Al_2O_3 (0.24%) di sintesi e Pd/Al_2O_3 (2%) commerciale mostrano un'attività del tutto paragonabile ma ciò che li distingue è la diversa selettività verso il 3-fenilpropanale (**II**). Infatti, il catalizzatore commerciale risulta più selettivo rispetto al nostro catalizzatore di sintesi (100% vs 85% nella prima prova).

Il catalizzatore a basso contenuto di metallo Pd/TiO_2 risulta invece il migliore poiché conduce a una conversione completa del substrato, mantenuta anche in tutte le prove di riciclo eseguite. Si può dunque affermare la maggior attività rispetto sia ai catalizzatori di sintesi che a quelli commerciali testati. Il catalizzatore commercialmente disponibile che ha dato i migliori risultati è stato Pd/C (5%) ma rispetto a Pd/TiO_2 mostra una perdita di attività a partire dal secondo riciclo ed una minore selettività in generale.

Tabella 20. Confronto fra le attività del catalizzatore di sintesi Pd/TiO_2 (0.18%) e del catalizzatore commerciale Pd/C (5%) nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide.

Cat.	S/Pd moli	t(h)	Conversione (%)	II(%) selettività	III(%) selettività	IV(%) selettività	V(%) selettività
Pd/TiO_2 (0.18%)	1000/1	1	100	63	/	4	33
"	5000/1	3	100	34	10	4	52
Pd/C (5%) commerciale	1000/1	1	100	62	14	3	21
"	5000/1	3	61	70	/	2	28

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa; t= 3 h.

Dato che le conversioni più elevate erano state ottenute con i due catalizzatori Pd/TiO_2 e Pd/C, rispettivamente, abbiamo voluto confrontare le loro attività anche lavorando con un alto rapporto molare substrato/Pd. Come riportato in Tabella 20, se si confronta il catalizzatore Pd/TiO_2 (0.18%) con Pd/C (5%) commerciale a rapporti molari substrato/metallo di 5000/1, risulta maggiormente evidente la miglior attività del catalizzatore di sintesi. La reazione catalizzata da Pd/TiO_2., in queste condizioni di reazione, tende però maggiormente alla formazione dell'emiacetale (**V**).

Tabella 21. Confronto delle attività di catalizzatori rodio-supportati, di sintesi e commerciali, per l'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide.

Cat.	Conversione (%)	II Selettività (%)	III Selettività (%)	IV Selettività (%)	V Selettività (%)
Rh/Al_2O_3 (0.18%)	71	100	/	/	/
Rh/TiO_2 (0.15%)	40	76	/	1	23
Rh/Al_2O_3 (5%) commerciale	25	93	7	/	/
Rh/C (5%) commerciale	13	36	/	/	64

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Cinnamaldeide= 0.25 g (1.89 mmol); rapporto molare substrato/Rh=1000/1; 2-propanolo= 6 mL; T= 40 °C; $p(H_2)$ = 0.2 MPa; t= 6 h.

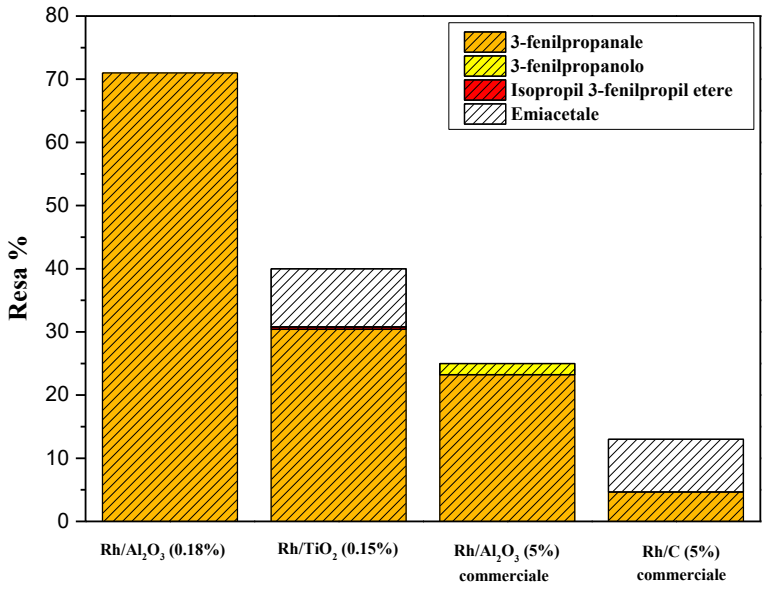


Figura 14. Istogramma di confronto tra catalizzatori di sintesi Rh/TiO_2 (0.15%) e Rh/Al_2O_3 (0.18%) e commerciali Rh/Al_2O_3 (5%) e Rh/C (5%).

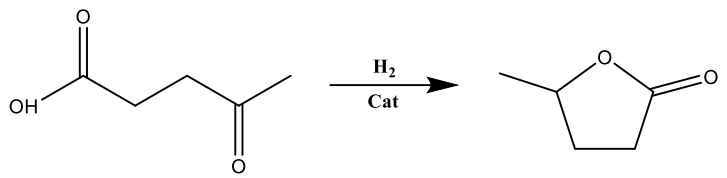
Come riportato in Tabella 21 e illustrato in Figura 14, alle condizioni di reazione stabilite (T = 40 °C; $p(H_2)$ = 0.2 MPa; t = 6 h), il catalizzatore di sintesi di rodio supportato su allumina mostra prestazioni migliori in termini di resa e selettività rispetto a quello supportato su titania nell'idrogenazione della cinnamaldeide.

Utilizzando il catalizzatore Rh/Al_2O_3 di sintesi, si ottiene una conversione del 71% e viene idrogenato esclusivamente il doppio legame C=C mentre con Rh/TiO_2 la conversione si ferma al 40%, e si osserva anche la presenza di una buona percentuale di emiacetale (**V**), formatosi a causa dell'acidità della titania.

I due catalizzatori di sintesi risultano comunque più attivi rispetto a quelli commerciali Rh/Al_2O_3 (5%) e Rh/C (5%). La ragione di queste migliori performance catalitiche è molto probabilmente ascrivibile a una miglior dispersione della fase attiva, sia in ragione del diverso metodo di sintesi che del tipo di supporto scelto.

In particolare, Rh/Al_2O_3 commerciale, risulta anche meno selettivo di quello di sintesi, data anche la concomitante idrogenazione, se pur in bassa percentuale, del gruppo C=O. Il catalizzatore commerciale Rh/C ha dato le peggiori prestazioni, dando una bassa conversione ed una scarsa selettività, con la formazione preferenziale dell'emiacetale (**V**).

3.4.2 Idrogenazione dell'acido levulinico



VI Acido levulinico (LA) **VII** γ-valerolattone

L'acido levulinico (LA), anche noto come acido 4-ossopentanoico, acido γ-cheto valerico o anche acido 3-acetilpropionico, è un acido grasso a catena corta di formula bruta $C_5H_8O_3$. L'importanza di tale composto è stata riconosciuta dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti nel 2004, risultando inserito tra i dodici *building block* più importanti derivati da biomassa lignocellulosica [40, 41]. La sua reattività è da ricondursi alla presenza del gruppo carbossilico e del gruppo chetonico all'interno della sua struttura, motivo per cui viene impiegato in reazioni chimiche di esterificazione, redox, sostituzione e polimerizzazione [42].

L'acido levulinico assume un ruolo cruciale come molecola di partenza, venendo convertito in molteplici derivati di notevole interesse quali solventi e biocarburanti, nell'industria farmaceutica e dei polimeri, solo per citare alcune tra le più importanti applicazioni nell'industria chimica [40, 43].

Si propone dunque come intermedio per prodotti tipicamente di raffineria da fonti fossili, tra cui figurano il γ-valerolattone (GVL), l'angelica lattone (AN), l'acido 4-idrossipentanoico (HPA), l'acido pentanoico, il 2-metil tetraidrofurano (2-MTHF) e gli esteri levulinati.

Uno dei prodotti più interessanti ricavabili dall'idrogenazione catalitica dell'acido levulinico è il γ-valerolattone, impiegato come solvente, additivo di benzine e in modo vario in altri settori [44].

La via sintetica più attendibile, alle condizioni di temperatura e acidità impiegate sperimentalmente, si basa sull'idrogenazione del gruppo chetonico C=O dell'acido levulinico, a cui segue lo step di esterificazione intramolecolare, ciclizzando a γ-valerolattone [45]. A tale scopo, è necessario l'impiego di un catalizzatore bifunzionale, che includa dunque siti metallici per l'idrogenazione e siti acidi per favorire la disidratazione.

Tra gli studi di idrogenazione di LA a GVL si evidenzia l'elevata efficienza catalitica di sistemi a base di rutenio, anche a confronto con metalli non nobili (Ni, Co, Cu, Fe) e metalli nobili (Pd, Pt) [46, 47, 48]; in letteratura si riportano catalizzatori eterogenei supportati su carbone [46,49], ZrO_2 [50], γ-Al_2O_3 [51] e TiO_2 [43].

Considerando ricerche anche su catalizzatori di rodio [42, 52, 53] e l'importanza delle proprietà acide del supporto catalitico nello step di disidratazione [46], si è deciso di focalizzare l'attenzione sulle performance dei catalizzatori Rh/Al_2O_3 e Rh/TiO_2. Inoltre, data la solubilità del substrato in composti polari, si è impiegato come mezzo di reazione il 2-propanolo. Abbiamo però effettuato anche delle prove esplorative utilizzando i nostri catalizzatori a base di Pd, in particolare Pd/Al_2O_3 e Pd/TiO_2.

3.4.2.1 Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%) e Pd/TiO_2 (0.18%)

Tabella 22. Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da **Pd/Al_2O_3 (0.24%)**.

Prova	S/Pd moli	t(h)	Conversione (%)	VII Selettività (%)
1	500/1	6	7	100
2	500/1	22	8	100
3	1000/1	22	6	100

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Acido levulinico= 0.125 g (1.07 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 80 °C; p(H_2)= 2.0 MPa.

Tabella 23. Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da **Pd/TiO_2 (0.18%)**.

Prova	S/Pd moli	t(h)	Conversione (%)	VII Selettività (%)
1	500/1	6	7	100
2	500/1	22	8	100
3	1000/1	22	4	100

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Acido levulinico= 0.125 g (1.07 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T= 80 °C; p(H_2)= 2.0 MPa.

Si riportano in Tabella 22 e Tabella 23 le prove di idrogenazione dell'acido levulinico catalizzate da Pd/Al_2O_3 e Pd/TiO_2, con rapporto molare substrato/metallo di 500/1 e 1000/1, alla temperatura di 80 °C e pressione di 2.0 MPa, per 6 e 22 h di reazione.

Come atteso da precedenti lavori di tesi [42], i catalizzatori di palladio non risultano particolarmente attivi nell'idrogenazione del doppio legame chetonico: le conversioni risultano molto basse, nonostante le spinte condizioni di reazione impiegate.

3.4.2.2 Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%)

Tabella 24. Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da **Rh/Al_2O_3 (0.18%)**.

Prova	T(°C)	p(H_2) MPa	t(h)	Conversione (%)	VII Selettività (%)
1	80	2.0	6	99	100
1*	"	"	"	92	100
1^2*	"	"	"	88	100
1^3*	"	"	"	87	100
1^4*	"	"	"	65	100
2	80	1.0	6	98	100
2*	"	"	"	98	100
2^2*	"	"	"	77	100
2^3*	"	"	"	55	100
3	80	0.5	6	99	100
3*	"	"	"	80	100
3^2*	"	"	"	64	100
4	60	0.5	6	86	100
4*	"	"	"	52	100
5	80	0.2	6	78	100
5*	"	"	"	36	100
6	80	0.2	22	99	100
6*	"	"	"	100	100
6^2*	"	"	"	93	100
6^3*	"	"	"	44	100

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Acido levulinico= 0.125 g (1.07 mmol); rapporto molare substrato/Rh = 500/1; 2-propanolo= 6 mL.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Si riportano in Tabella 24 i risultati ottenuti dalle prove di idrogenazione dell'acido levulinico catalizzate da Rh/γ-Al_2O_3.

Da quanto noto da altri lavori di tesi in cui si impiegavano differenti catalizzatori a base di rodio [42], si è deciso di idrogenare il gruppo chetonico dell'acido levulinico in condizioni di reazione più spinte rispetto a quanto effettuato con la cinnamaldeide.

La prima reazione (prova **1** di Tabella 24) ha stabilito le condizioni di riferimento: rapporto molare substrato/metallo di 500/1, temperatura di 80 °C, 2.0 MPa di pressione di idrogeno e 6 h di tempo di reazione. L'acido levulinico risulta quasi completamente convertito in γ-valerolattone, unico prodotto di reazione, e la sua attività risulta quasi inalterata fino al terzo riciclo (prove **1***, **1^2***, **1^3***), per poi diminuire maggiormente al quarto riciclo (prova **1^4***).

Dati i risultati interessanti ottenuti, si è proseguito investigando il ruolo della pressione, riducendola progressivamente e mantenendo costanti gli altri parametri. Poiché alla pressione di H_2 di 1.0 MPa (prova **2** di Tabella 24) e 0.5 MPa (prova **3** di Tabella 24) la reazione procede quasi a completezza anche in queste condizioni, si è provato allora a ridurre la temperatura a 60 °C (prova **4**) ma si è constatato una riduzione della conversione all'86%.

Nella reazione **5** si è invece diminuito ulteriormente la pressione di idrogeno da 0.5 a 0.2 MPa, ma la conversione subisce un decremento al 78%.

Di conseguenza, nella prova **6** si è compensata la minore pressione con un aumento del tempo di reazione da 6 a 22 h, riportando la conversione a un valore praticamente totale. In queste condizioni l'attività catalitica rimane molto alta in due prove di riciclo e solo al terzo riciclo si ha un brusco calo di conversione (44%) (prova **6^3***).

Tabella 25. Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da **Rh/Al_2O_3 (0.18%)** a minore concentrazione di catalizzatore.

Prova	S/Pd moli	t(h)	Conversione (%)	VII Selettività (%)
1	1000/1	6	80	100
1*	"	"	45	100
2	1000/1	22	91	100
2*	"	"	45	100

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Acido levulinico= 0.125 g (1.07 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T = 80 °C; $p(H_2)$ = 2.0 MPa.
*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Dati i buoni risultati ottenuti è stato deciso di effettuare alcune prove adottando le stesse condizioni di reazione della prova 1 di Tabella 24 (di 80 °C, 2.0 MPa di pressione di idrogeno e 6 h di tempo di reazione) ma diminuendo la quantità di catalizzatore: l'effetto di utilizzare un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1 porta però a una conversione dell'80% (prova **1** di Tabella 25).
Si osserva che protrarre quest'ultima reazione da 6 a 22 h non risulta sufficiente a compensare completamente la ridotta quantità di catalizzatore, poiché la conversione aumenta solo al 91% (prova **2** di Tabella 25).
L'impiego di una quantità minore di catalizzatore si riflette in una minore attività catalitica nelle prove di riciclo. Molto probabilmente, l'avvelenamento per cause accidentali del catalizzatore e/o una perdita di questo durante il suo recupero, anche se in misura infinitesima, gioca un ruolo determinante sulla sua attività.

3.4.2.3 Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da Rh/TiO_2 (0.15%)

Tabella 26. Idrogenazione dell'acido levulinico catalizzata da **Rh/TiO_2 (0.15%)**.

Prova	S/Pd moli	$p(H_2)$ MPa	t(h)	Conversione (%)	VII Selettività (%)
1	500/1	0.2	6	21	100
2	500/1	1.0	6	56	100
2*	"	"	"	49	100
2^2*	"	"	"	22	100
3	500/1	2.0	6	100	100
3*	"	"	"	94	100
3^2*	"	"	"	54	100
3^3*	"	"	"	34	100
4	1000/1	2.0	6	35	100
5	1000/1	2.0	22	100	100
5*	"	"	"	45	100

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.

Acido levulinico= 0.125 g (1.07 mmol); 2-propanolo= 6 mL; T = 80 °C.

*: prova di riciclo del catalizzatore alle medesime condizioni di reazione.

Si riportano in Tabella 26 i risultati ottenuti nell'idrogenazione dell'acido levulinico in presenza del catalizzatore Rh/TiO_2. In un primo momento si è deciso di indagare l'attività catalitica nelle medesime condizioni impiegate con il catalizzatore Rh/Al_2O_3, con un rapporto molare substrato/metallo di 500/1, a 80 °C, 0.2 MPa di idrogeno e per un tempo di reazione di 6 h.

Come si evince dalla prova **1**, il catalizzatore risulta completamente selettivo per il γ-valerolattone ma con bassa resa del prodotto (21%).

In conseguenza a ciò, si è valutato l'effetto dell'aumento della pressione di idrogeno a 1.0 MPa (prova **2** di Tabella 26) e 2.0 MPa (prova **3** di Tabella 26), con il risultato di un aumento rispettivo della conversione al 56 e 100%.

Come osservato nelle prove **2** e **3**, il catalizzatore perde di attività dalla seconda prova di riciclo, con circa il dimezzarsi della conversione.

Si è provato inoltre a impiegare una minor quantità di catalizzatore, impiegando un rapporto molare substrato/metallo di 1000/1, ma ciò comporta una diminuzione della conversione al 35% (prova **4** di Tabella 26). Se però quest'ultima reazione viene protratta per 22 h, si ottiene una conversione del 100% a γ-valerolattone (prova **5** di Tabella 26). L'utilizzo del catalizzatore in una prova di riciclo mostra una forte perdita di attività, dando solo una resa del 45% (prova **5*** di Tabella 26).

Idrogenazione dell'acido levulinico: confronto con catalizzatori commerciali

Tabella 27. Confronto delle attività di catalizzatori rodio-supportati, di sintesi e commerciali, per l'idrogenazione dell'acido levulinico.

Cat.	Conversione (%)	VII Selettività (%)
Rh/Al_2O_3 (0.18%)	78	100
Rh/TiO_2 (0.15%)	21	100
Rh/Al_2O_3 (5%) commerciale	61	100
Rh/C (5%) commerciale	34	100

Risultati ottenuti per via gas cromatografica: i picchi ottenuti sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione mentre la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno. Si riportano la conversione % e la selettività % per i vari prodotti di reazione.
Acido levulinico= 0.125 g (1.07 mmol); rapporto molare substrato/Rh di 500/1; 2-propanolo= 6 mL; T=80 °C; $p(H_2)$= 0.2 MPa; t= 6 h.

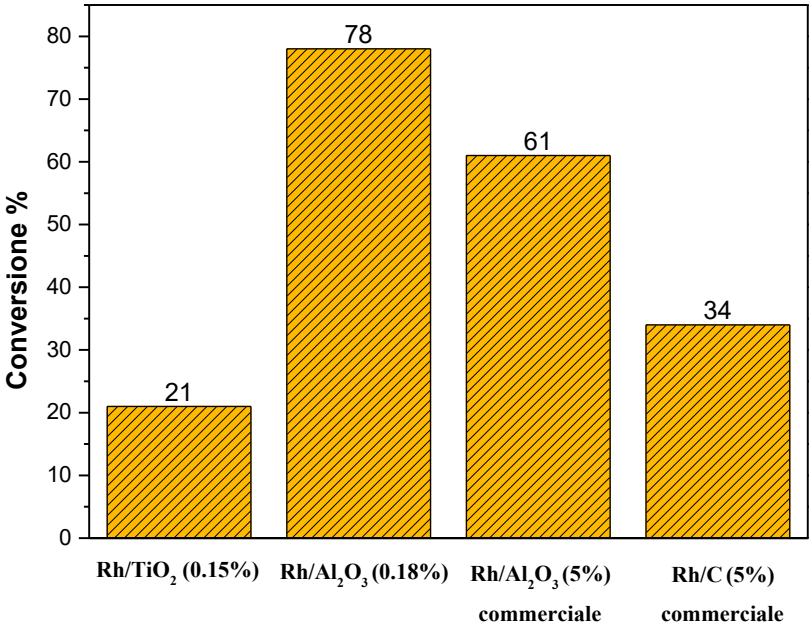


Figura 15. Istogramma di confronto tra catalizzatori di sintesi Rh/TiO_2 (0.15%) e Rh/Al_2O_3 (0.18%) e commerciali Rh/Al_2O_3 (5%) e Rh/C (5%).

In Tabella 27 e in Figura 15 si riporta una prova di idrogenazione dell'acido levulinico, di confronto utilizzando i nostri catalizzatori di sintesi e catalizzatori commerciali, operando con un rapporto molare substrato/rodio di 500/1 e nelle medesime condizioni operative (80 °C, 0.2 MPa e 6 h). I catalizzatori di rodio impiegati si sono rivelati sistemi estremamente selettivi verso il γ-valerolattone: l'assenza di sottoprodotti indesiderati come l'acido 4-idrossipentanoico o

altri prodotti di idrogenazione successiva, è un aspetto cruciale che semplifica notevolmente il processo di purificazione del γ-valerolattone.

Il catalizzatore Rh/Al_2O_3 (0.18%) di sintesi risulta il più performante, maggiore del Rh/Al_2O_3 (5%) commerciale (conversione del 78% vs 61%). A parità di supporto, si ipotizza questa differenza sia dovuta alla diversa modalità di sintesi del catalizzatore: una miglior dispersione della fase attiva, in modo più uniforme, grazie alla metodologia *one-pot*. Inoltre, anche il differente tipo di allumina utilizzata può avere un effetto significativo, influenzando l'attività catalitica.

Il catalizzatore Rh/TiO_2 di sintesi risulta invece il catalizzatore meno attivo nelle condizioni di reazione adottate.
Per quanto il contenuto di metallo attivo sia molto simile a quello di Rh/Al_2O_3 di sintesi, l'impiego di un supporto diverso può comportare una minor dispersione del metallo quindi minore area superficiale.
Allo stesso modo si presume sia correlata la bassa conversione nel prodotto, impiegando il catalizzatore Rh/C (5%) commerciale.

CAPITOLO 4

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si è concentrato sullo studio di catalizzatori eterogenei a basso contenuto di palladio e di rodio per reazioni di idrogenazione. L'obiettivo primario era valutare l'efficacia di nuovi catalizzatori contraddistinti da differenti ossidi metallici come supporto: Pd/Al_2O_3 (Pd 0.24% w/w), Pd/TiO_2 (Pd 0.18% w/w), Pd/ZrO_2 (Pd 0.21% w/w), Pd/SiO_2 (Pd 0.37% w/w), Rh/Al_2O_3 (Rh 0.18% w/w) e Rh/TiO_2 (Rh 0.15% w/w).

La sintesi dei catalizzatori mediante metodologia *one-pot*, molto vantaggiosa per l'assenza dei processi di calcinazione e attivazione tradizionalmente previsti, si è rivelata efficace nell'introduzione della fase attiva in bassa percentuale su differenti supporti, quali allumina, titania, zirconia e silice.

La caratterizzazione mediante spettrometria di emissione atomica (MP-AES), ha confermato la presenza di metallo sul supporto e ne ha consentito la quantificazione.

L'analisi SEM-EDS ha attestato una distribuzione omogenea delle particelle di palladio nel catalizzatore Pd/TiO_2, mentre si è constatata una minor dispersione della fase attiva sul supporto in Pd/Al_2O_3.

Le prestazioni catalitiche sono state testate su substrati modello contenenti legami insaturi C=C e/o C=O, quali la (E)-cinnamaldeide e l'acido levulinico.

Nell'idrogenazione di un composto α,β-insaturo, la (E)-cinnamaldeide, il palladio si è dimostrato un ottimo catalizzatore per la riduzione del doppio legame C=C, con formazione principale dell'aldeide satura 3-fenilpropanale. I catalizzatori di sintesi, Pd/ZrO_2 e Pd/SiO_2 non sono risultati particolarmente attivi ma a destare maggiore interesse sono stati Pd/Al_2O_3 e in particolar modo Pd/TiO_2. Questi ultimi hanno portato a conversioni elevate, nonostante le condizioni blande di pressione e temperatura (0.1-1 MPa e 30-60 °C).
Se il catalizzatore supportato su allumina ha condotto a risultati confrontabili con il catalizzatore commerciale Pd/Al_2O_3 (Pd 2% w/w), il catalizzatore supportato su diossido di titanio si è contraddistinto per avere un'attività superiore, non solo rispetto al catalizzatore Pd/Al_2O_3 (Pd 2% w/w), ma anche rispetto all'altro catalizzatore commerciale testato, Pd/C (Pd 5% w/w). L'impiego della titania come supporto garantisce stabilità alle prove di riciclo e consente conversioni totali, anche con elevati rapporti molari substrato/metallo (ad esempio fino a 5000/1, alle condizioni di reazione di 40 °C, 0.2 MPa, 3 h).
Le proprietà acide del supporto influenzano la selettività, osservabile in modo più spiccato nel caso della titania: tali condizioni favoriscono le reazioni secondarie di formazione dell'isopropil 3-fenilpropil etere e soprattutto dell'emiacetale, per reazione tra il prodotto 2-fenilpropanale e il solvente 2-propanolo.

Dallo studio dell'effetto del solvente di reazione, si è confermato l'impiego di un solvente polare protico come il 2-propanolo; per il catalizzatore Pd/Al_2O_3 è risultato idoneo anche il CPME, solvente green ma poco conveniente sotto l'aspetto del costo.

Anche i catalizzatori eterogenei di rodio si sono rivelati in grado di catalizzare la reazione di idrogenazione ma in condizioni più spinte per ottenere conversioni complete. In particolare, il rodio supportato su diossido titanio è risultato più attivo rispetto ai catalizzatori commerciali Rh/Al_2O_3 (5%) e Rh/C (5%), ma il supporto acido influisce nella

formazione anche dell'emiacetale. Il catalizzatore Rh/Al_2O_3 da noi preparato risulta invece maggiormente attivo e permette l'idrogenazione del doppio legame C=C, con selettività per il 3-fenilpropanale superiori al 98%.

Nelle prove di idrogenazione dell'acido levulinico, i catalizzatori supportati a base di palladio, seppur nelle condizioni relativamente spinte a cui sono stati testati (80 °C, 2 MPa), non sono risultati attivi nell'idrogenazione del doppio legame C=O chetonico.

I catalizzatori eterogenei di rodio, Rh/TiO_2 e Rh/Al_2O_3, sono risultati invece maggiormente performanti, anche rispetto ai catalizzatori commerciali Rh/Al_2O_3 (Rh 5% w/w) e Rh/C (Rh 5% w/w). In particolare, la maggiore attività è stata riscontrata con il catalizzatore supportato su allumina. La caratteristica principale di questi sistemi è la totale selettività per il prodotto di idrogenazione γ-valerolattone, impiegato come carburante, intermedio di sintesi e solvente green di grandi potenzialità.

I risultati di questa tesi rappresentano dunque un passo avanti nella progettazione di catalizzatori sostenibili, data la sintesi di catalizzatori altamente performanti e stabili, utilizzando quantità minime di metalli preziosi. Questo approccio non solo ha un impatto economico positivo, ma riduce anche la dipendenza da risorse rare e costose, allineandosi con i principi della chimica verde e delle tecnologie sostenibili.

Tra le prospettive future si propone di:

- Eseguire ulteriori caratterizzazioni dei nuovi catalizzatori mediante analisi XANES ed EXAFS.
- Effettuare prove catalitiche su altri substrati modello, per studiare la versatilità dei catalizzatori sintetizzati nell'idrogenazione di differenti gruppi funzionali, così come la capacità di catalizzare reazioni differenti (ad esempio ossidazioni o idroformilazioni).
- Sintesi di nuovi catalizzatori eterogenei mediante metodologia *one-pot*, con la possibilità di provare altri supporti catalitici ampiamente impiegati in industria, come ad esempio la magnetite.

CAPITOLO 5

Parte Sperimentale

5.1 Reagenti e solventi impiegati

- Acido levulinico, 98% (Sigma-Aldrich)
- Acido cloridrico 36% (Sigma-Aldrich)
- Acido nitrico 65% (Sigma-Aldrich)
- Acqua MilliQ
- Alcol cinnamico, 98% (Sigma-Aldrich);
- Azoto molecolare (SIAD)
- Ciclopentil metil etere (Zeon Corporation's Organic Synthesis)
- (E)-cinnamaldeide, 99% (Sigma-Aldrich)
- Cloruro di palladio ($PdCl_2$) (Janssen)
- Dietil etere (Sigma-Aldrich)
- 3-Fenilpropanolo (Sigma-Aldrich)
- Idrogeno molecolare (SIAD)
- Metil ter-butiletere (Fluka)
- 2-Propanolo (Sigma-Aldrich)
- Standard di rodio per AES (Aldrich); 986 µg/mL di rodio in 5 wt. % HCl; d=1.025 g/mL
- Standard di palladio per AES (Fluka); 1000 mg/l ± 4mg/L
- Toluene (Sigma-Aldrich)
- Tricloruro di rodio (III) triidrato ($RhCl_3 \cdot 3H_2O$) (Sigma-Aldrich)
- 2,2,4-trimetilpentano, >99% (Sigma-Aldrich)
- Triottil ammina (Sigma-Aldrich)
- γ-valerolattone (Sigma-Aldrich)

- Pd/Al_2O_3 (2%) (M12155) (Johnshon Mattey)
- Pd/C (5%) 1238L (Chimet)
- Rh/Al_2O_3 (5%) (Sigma-Aldrich)
- Rh/C (5%) (Sigma-Aldrich)

- Diossido di titanio, P25 (Evonik)
- Diossido di Zirconio (Sigma-Aldrich)
- Allumina (Tipo 49) (Chimet)

  Supporto caratterizzato dalle seguenti proprietà, riportate nella scheda tecnica del prodotto:

  Area superficiale specifica (BET): 115 m^2/g

  Contenuto di acqua in peso: 0.32%

Volume dei pori: 0.47 cm^3/g

- Diossido di silicio, F22 (Merck)

5.1.1 Catalizzatori di sintesi

- Catalizzatore $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$; 0.24% in peso di Palladio
- Catalizzatore Pd/TiO_2; 0.18% in peso di Palladio
- Catalizzatore Pd/ZrO_2; 0.21% in peso di Palladio
- Catalizzatore Pd/SiO_2; 0.37% in peso di Palladio
- Catalizzatore $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$; 0.18% in peso di Rodio
- Catalizzatore Rh/TiO_2; 0.15% in peso di Rodio

5.2 Metodi analitici impiegati

5.2.1 Analisi MP-AES

La determinazione quantitativa di palladio e di rodio nei catalizzatori di sintesi è stata eseguita mediante analisi di emissione atomica.

Lo strumento è uno spettrometro ad emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES), Agilent Technologies 4210; è caratterizzato da una sorgente di eccitazione ad alta temperatura, quale un plasma ad azoto, indotto da microonde.

5.2.2 Analisi SEM-EDS

L'analisi SEM-EDS ha consentito lo studio morfologico ed elementare del catalizzatore.

Le immagini sono state ottenute utilizzando uno strumento Hitachi Tabletop Microscope TM3000 accoppiato con microsonda EDX con software SwiftED3000.

Il campione è stato collocato nel portacampioni in metallo e fissato con scotch conduttore; successivamente è stato inserito all'interno della camera del SEM. L'energia del fascio di elettroni incidente sulla superficie è stata impostata a 15 KeV.

5.2.3 Analisi gas cromatografiche

Le analisi gascromatografiche sono state effettuate sulla miscela di reazione, al fine di determinare qualitativamente e quantitativamente i prodotti ottenuti nelle reazioni di idrogenazione.

È stato impiegato un gascromatografo Agilent 6850, dotato di una colonna HP-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μm) e rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID).

Per le analisi dei prodotti di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide sono stati impiegate le seguenti condizioni:

Temperatura iniziale	100 °C
Tempo iniziale	5 min
Rampa di riscaldamento	10 °C/min fino a 280 °C
Temperatura iniettore	250 °C
Pressione iniettore	0.606 bar
Flusso d'azoto (gas carrier):	1.5 mL/min

Per le analisi dei prodotti di idrogenazione dell'acido levulinico sono state impiegate le seguenti condizioni:

Temperatura iniziale	80 °C
Tempo iniziale	10 min
Rampa di riscaldamento	10 °C/min fino a 250 °C
Temperatura iniettore	250 °C
Pressione iniettore	0.606 bar
Flusso d'azoto (gas carrier):	1.5 mL/min

5.2.4 Analisi GC-MS

L'analisi qualitativa dei prodotti di reazione è stata eseguita con lo strumento Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, provvisto di colonna capillare HP-5 (DBS: lunghezza 30 m, diametro 0.25 mm, spessore film 0.25 μm).

La programmata di temperatura è la medesima adottata in gas cromatografia, rispettivamente per i prodotti di idrogenazione di (E)-cinnamaldeide e acido levulinico (5.2.2).

Le altre condizioni di lavoro dello strumento sono le seguenti:

Flusso elio (gas carrier)	1 mL/min
Mass Range	50-500 u.m.a.
Voltaggio ionizzazione	70 eV
Temperatura d'interfaccia	280 °C
Temperatura sorgente	200 °C

5.2.5 Autoclave

Procedura generale per reazioni in autoclave

Le reazioni di idrogenazione prevedono l'impiego di autoclavi di acciaio con capacità di 150 mL, costituite da un corpo dotato di una camicia esterna e da una testa munita di due rubinetti e di un manometro da 250 bar.

In un provettone di vetro da 50 mL si introducono i reagenti, il catalizzatore e il solvente; il tutto è mantenuto in atmosfera inerte di azoto e sotto agitazione mediante un'ancoretta magnetica.

Si colloca il provettone, chiuso da un tappo forato in vetro, all'interno dell'autoclave: si congiungono testa e corpo dell'autoclave mediante l'uso di sei viti filettate, la cui tenuta è assicurata da un anello di Viton che funge da guarnizione.

Si introducono i gas e si mantiene la temperatura di reazione costante mediante circolazione di glicole etilenico nella camicia di coibentazione, ricorrendo a un termostato Haake DC 30.

Al termine della reazione, si raffredda il reattore e si sfiata dai gas, prima di recuperare la miscela ottenuta.

5.3 Preparazione dei catalizzatori

5.3.1 Catalizzatore Pd/γ-Al_2O_3 (0.24%)

In un provettone da autoclave munito di ancoretta magnetica, in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti 13 mg (0.0735 mmol) di $PdCl_2$, 10 mL di ciclopentil metil etere (CPME), 110 µL (0.252 mmol) di triottil ammina (TOA) e 2.5 g di Al_2O_3. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 4 atm di H_2. L'autoclave viene dunque termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione si filtra, sotto atmosfera di azoto, il solido ottenuto su gooch e si lava con CPME e dietil etere. Si asciuga sottovuoto e si raccoglie il catalizzatore.

5.3.2 Catalizzatore Pd/TiO_2 (0.18%)

In un provettone da autoclave munito di ancoretta magnetica, in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti 13 mg (0.0735 mmol) di $PdCl_2$, 30 mL di CPME, 110 µL (0.252 mmol) di TOA e 2.5 g di TiO_2. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 4 atm di H_2. L'autoclave viene dunque termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione si filtra, sotto atmosfera di azoto, il solido ottenuto su gooch e si lava con CPME e dietil etere. Si asciuga sottovuoto e si raccoglie il catalizzatore.

5.3.3 Catalizzatore Pd/ZrO_2 (0.21%)

In un provettone da autoclave munito di ancoretta magnetica, in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti 13 mg (0.0735 mmol) di $PdCl_2$, 10 mL di CPME, 110 µL (0.252 mmol) di TOA e 2.5 g di ZrO_2. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 4 atm di H_2. L'autoclave viene dunque

termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione il solido ottenuto viene trasferito in un pallone da 100 ml utilizzando dietil etere e poi recuperato mediante evaporatore rotante.

5.3.4 Catalizzatore Pd/SiO_2 (0.37%)

In un provettone da autoclave munito di ancoretta magnetica, in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti 13 mg (0.0735 mmol) di $PdCl_2$, 10 mL di CPME, 110 µL (0.252 mmol) di TOA e 2.5 g di SiO_2. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 4 atm di H_2. L'autoclave viene dunque termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione si filtra, sotto atmosfera di azoto, il solido ottenuto su gooch e si lava con CPME e dietil etere. Si asciuga sottovuoto e si raccoglie il catalizzatore.

5.3.5 Catalizzatore Rh/γ-Al_2O_3 (0.18%)

In un provettone da autoclave, munito di ancoretta magnetica e in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti 12.5 mg (0.0475 mmol) di $RhCl_3$•$3H_2O$, 10 mL di CPME, 110 µL (0.252 mmol) di TOA e 2.5 g di Al_2O_3. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 5 atm di H_2. L'autoclave viene dunque termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione si filtra, sotto atmosfera di azoto, il solido ottenuto su gooch e si lava con CPME e dietil etere. Si asciuga sottovuoto e si raccoglie il catalizzatore.

5.3.6 Catalizzatore Rh/TiO_2 (0.15%)

In un provettone da autoclave, munito di ancoretta magnetica e in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti 12.5 mg (0.0475 mmol) di $RhCl_3$•$3H_2O$, 30 mL di CPME, 110 µL (0.252 mmol) di TOA e 2.5 g di TiO_2. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 5 atm di H_2. L'autoclave viene dunque termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione si filtra, sotto atmosfera di azoto, il solido ottenuto su gooch e si lava con CPME e dietil etere. Si asciuga sottovuoto e si raccoglie il catalizzatore.

5.4 Riattivazione catalizzatore

In un provettone da autoclave, munito di ancoretta magnetica e in atmosfera inerte di N_2, vengono introdotti il catalizzatore e 10 mL di CPME. Successivamente, il provettone viene inserito in autoclave, mantenendo il flusso di azoto, e l'autoclave viene caricata con 5 atm di H_2. L'autoclave viene dunque termostatata a 25 °C, con bagno a glicole etilenico e si mantiene sotto agitazione per 24 h. Al termine della reazione si filtra, sotto atmosfera di azoto, il solido ottenuto su gooch e si lava con CPME e dietil etere. Si asciuga sottovuoto e si raccoglie il catalizzatore.

5.5 Purificazione reagenti

5.5.1 Distillazione (E)-cinnamaldeide

Si distilla il substrato a 125 °C con un apparato per distillazione in condizioni di pressione ridotta (20 mm Hg). Il tempo di eluizione al GC della cinnamaldeide, nelle condizioni adottate e sopra riportate, risulta di 9.2 min.

5.5.2 Distillazione acido levulinico

Si distilla il substrato a 91 °C, con un apparato per distillazione in condizioni di pressione ridotta (20 mm Hg). Il tempo di eluizione al GC dell'acido levulinico, nelle condizioni adottate e sopra riportate risulta di circa 9.0 min.

5.6 Reazioni di idrogenazione

5.6.1 Idrogenazione catalitica della (E)-cinnamaldeide: procedura generale

Si conduce la reazione in un provettone da 50 mL con tappo forato, munito di ancoretta magnetica e posto sotto atmosfera inerte di azoto; si introducono il substrato cinnamaldeide (1.9 mmol), il catalizzatore nella quantità desiderata (vedi Tabelle 8, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21) e 6 mL di 2-propanolo (o altro solvente, vedi Tabelle 10 e 13). Successivamente, il provettone viene collocato all'interno dell'autoclave e si carica con idrogeno, protraendo la reazione per il tempo e la temperatura stabiliti (vedi Tabelle 8, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21). Al termine, si raffredda l'autoclave a temperatura ambiente e si sfiata dal gas.

La miscela viene dunque centrifugata e con pipetta si preleva il surnatante da sottoporre ad analisi GC.

GC-MS m/z 3-fenilpropanale (**II**): 134 $[M]^+$; 105 $[M\text{-}CHO]^+$; 91 $[M\text{-}C_2H_3O]^+$; 78 $[M\text{-}C_3H_4O]^+$.
GC-MS m/z 3-fenilpropanolo (**III**): 136 $[M]^+$; 118 $[M\text{-}H_2O]^+$; 105 $[M\text{-}CH_3O]^+$; 91 $[M\text{-}C_2H_5O]^+$; 77 $[M\text{-}C_3H_7O]^+$.
GC-MS m/z isopropil 3-fenilpropil etere (**IV**): 178 $[M]^+$; 163 $[M\text{-}CH_3]^+$; 118 $[M\text{-}C_3H_8O]^+$; 105 $[M\text{-}C_4H_9O]$; 91 $[M\text{-}C_5H_3O]^+$.
GC-MS m/z emiacetale (**V**): 194 $[M]^+$; 176 $[M\text{-}H_2O]^+$; 135 $[M\text{-}C_3H_7O]^+$; 117 $[M\text{-}C_3H_9O_2]^+$; 105 $[M\text{-}C_4H_9O_2]^+$; 91 $[M\text{-}C_5H_{11}O_2]^+$, 89 $[M\text{-}C_8H_9]^+$.

5.6.2 Idrogenazione catalitica dell'acido levulinico: procedura generale

Si conduce la reazione in un provettone da 50 mL con tappo forato, munito di ancoretta magnetica e posto sotto atmosfera inerte di azoto; si introducono il substrato acido levulinico (1.1 mmol), il catalizzatore nella quantità desiderata e 6 mL di 2-propanolo (vedi Tabelle 22, 23, 24, 25, 26, 27). Si colloca il provettone all'interno dell'autoclave e si introduce l'idrogeno, protraendo la reazione alle condizioni di tempo e temperatura stabiliti (vedi Tabelle 22, 23, 24, 25, 26, 27). Al termine, si raffredda l'autoclave a temperatura ambiente e si sfiata dal gas. La miscela viene dunque centrifugata e con pipetta si preleva il surnatante da sottoporre analisi GC.

GC-MS m/z acido levulinico (**VI**): 116 $[M]^+$; 98 $[M\text{-}H_2O]^+$; 73 $[M\text{-}C_2H_3O]^+$; 43 $[M\text{-}C_3H_5O_2]^+$; 28 $[M\text{-}C_3H_4O_3]^+$.
GC-MS m/z γ-valerolattone (**VII**): 100 $[M]^+$; 85 $[M\text{-}CH_3]^+$; 71 $[M\text{-}C_2H_5]^+$; 56 $[M\text{-}C_2H_4O]^+$.

5.6.3 Procedura generale di riciclo del catalizzatore

Per il riciclo del catalizzatore, questo viene recuperato dalla reazione eseguita e si riutilizza in un'ulteriore prova di idrogenazione, alle medesime condizioni di reazione.
Il catalizzatore viene separato mediante centrifugazione (5000 rpm per 15 minuti): il surnatante viene rimosso con una pipetta Pasteur, mentre il solido depositato sul fondo viene recuperato con 2-propanolo e aggiunto a una soluzione di substrato fresco disciolto in 2-propanolo.

CAPITOLO 6

Bibliografia

[1] F. Cavani, G. Centi, M. Di Serio, I. Rossetti, A. Salvini, G. Strukul. *Fondamenti Di Chimica Industriale* (Ed. 1). Zanichelli, Bologna, **2022**.

[2] T. F. G. G. Cova, A. A. C. C. Pais, J. S. Seixas de Melo. Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: Procedure and details. *Sci. Rep., 7*, **2017**, 6806-6809.

[3] J. J. Bozell. *Chemicals and Materials from Renewable Resources.* American Chemical Society, Washington, DC, **2001**.

[4] A. Zecchina, S. Califano. *The development of catalysis: A history of key processes and personas in catalytic science and technology*. John Wiley & Sons, New York, **2017**.

[5] P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green chemistry: Theory and practice*. Oxford University Press, Oxford, **2000**.

[6] V. Smil. Detonator of the population explosion. *Nature, 400*, **1999**, 415-415.

[7] G. Rothenberg. *Catalysis concepts and green applications* (Ed. 2). Wiley-VCH, Weinheim, 2017.

[8] X. Yang. An experimental investigation on the deactivation and regeneration of a steam reforming catalyst. *Renew. Energy, 112*, **2017**, 17–24.

[9] A. Sanna, D. Openshaw, P. Oghotomo, G. Bagnato. Steam reforming of methane: State of the art and novel technologies. *React. Chem. Eng., 1*, **2025**, 1963–1977.

[10] P. Atkins, J. De Paula, J. Keeler. *Chimica fisica* (Ed. 6). Zanichelli, Bologna, **2020**.

[11] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.

[12] C. Perego, P. Villa. Catalyst preparation methods. *Catal. Today, 34*, **1997**, 281–305.

[13] J. M. Thomas, W. J. Thomas. *Principles and practice of heterogeneous catalysis* (Ed. 2). Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.

[14] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina. Catalyst characterization: Characterization techniques. *Catal. Today, 34*, **1997**, 307–327.

[15] S. Bagheri, S. B. Abd Hamid, N. Muhd Julkapli, A. Vorontsov. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *Sci. World J., 2014*, **2014**, 1–21.

[16] M. Trueba, S. P. Trasatti. γ-Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *Eur. J. Inorg. Chem., 2005*, **2005**, 3393–3403.

[17] N. Scotti, F. Bossola, F. Zaccheria, N. Ravasio. Copper–Zirconia catalysts: Powerful multifunctional catalytic tools to approach sustainable processes. *Catalysts, 10*, **2020**, 1-21.

[18] X. Yu, C. T. Williams. Recent advances in the applications of mesoporous silica in heterogeneous catalysis. *Catal. Sci. Technol., 12*, **2022**, 5765–5794.

[19] M. Bortoluzzi. *Chimica degli elementi di transizione e della serie dei lantanidi*. Libreria Progetto, Padova, **2021**.

[20] A. Zapf, M. Beller. Fine chemical synthesis with homogeneous palladium catalysts: Examples, status and trends. *Top. Catal., 19*, **2002**, 101–109.

[21] M. Markovič, P. Lopatka, T. Gracza, P. Koóš. Recent applications of continuous flow in homogeneous palladium catalysis. *Synthesis, 52*, **2020**, 3511–3529.

[22] J. Jose, D. E. Jose, T. V. Mathew. Advances in Wacker oxidation: From palladium to first-row transition metal catalysts. *J. Organomet. Chem., 1032*, **2025**, 1-20.

[23] Y. Monguchi, H. Sajiki, T. Ichikawa. Recent development of palladium-supported catalysts for chemoselective hydrogenation. *Chem. Pharm. Bull., 65*, **2017**, 2–9.

[24] J. Wheng. Palladium-catalyzed olefin isomerization reactions. *Eng. Technol. Trends, 3*, **2025**, 51–59.

[25] S. Bhaduri, D. Mukesh. *Homogeneous catalysis: Mechanisms and industrial applications*. John Wiley & Sons, New York, **2000.**

[26] G. J. Hutchings, R. P. K. Wells, J. E. Bailie. Heterogeneous catalytic hydrogenation. *Sci. Prog., 82*, **1999**, 233–250.

[27] B. E. Nieuwenhuys, J. Siera, R. M. Wolf, F. C. M. J. M. van Delft. Composition and properties of platinum-rhodium alloy surfaces. *ISIJ Int., 29*, **1989**, 550–559.

[28] R. Jiang, H. Wang, L. Liu, B. Geng, X. Chu, Y. Shi, X. Wang, S. Song, H. Zhang. Recent progress of Rh-based three-way catalysts. *Smart Mol., 2*, **2024**, 1-19.

[29] S. Nishimura. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*. John Wiley & Sons, New York, **2001**.

[30] R. A. Van Santen. *Modern heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.

[31] O. Piccolo, I. Arčon, G. Das, G. Aquilanti, A. Prai, S. Paganelli, M. Facchin, V. Beghetto. Synthesis of helional by hydrodechlorination reaction in the presence of mono- and bimetallic catalysts supported on alumina. *Catalysts, 14*, **2024**, 1-11.

[32] O. Piccolo, A. Verrazzani. U.S. Patent 7087548, **2006**.

[33] S. Paganelli, R. Tassini, V. D. Rathod, B. Onida, S. Fiorilli, O. Piccolo. Low rhodium content smart catalyst for hydrogenation and hydroformylation reactions. *Catal. Lett., 151*, **2021**, 1508–1521.

[34] N. Pajer. *Tesi di laurea magistrale.* Università Ca' Foscari di Venezia, **2019**.

[35] Catalogo Sigma-Aldrich.

[36] C. D'Acunzi. *Tesi di laurea magistrale*. Università Ca' Foscari di Venezia, **2024**.

[37] A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot. Selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation of group-VIII metals supported on graphite and carbon. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot (Editori). Elsevier, *41*, **1988**, 171–178.

[38] K. N. Patil, P. Manikanta, P. M. Srinivasappa, A. H. Jadhav, B. M. Nagaraja. State-of-the-art and perspectives in transition metal-based heterogeneous catalysis for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Environ. Chem. Eng., 11*, **2023**, 1-31.

[39] M. Pitínová, I. Danylo, A. Shafiq, T. Hartman, M. Khover, B. Sevemez, L. Koláčný, M. Veselý. Graphene oxide-supported metal catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde: Impact of metal choice and support structure. *Catalysts, 15*, **2025**, 1-27.

[40] M. Signoretto, S. Taghavi, E. Ghedini, F. Menegazzo. Catalytic production of levulinic acid (LA) from actual biomass. *Molecules, 24*, **2019**, 1-20.

[41] T. Werpy, G. Petersen. *Top value added chemicals from biomass. Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. U.S. Department of Energy, **2004**, 1-76.

[42] E. Brugnera. *Tesi di laurea magistrale.* Università Ca' Foscari di Venezia, **2023**.

[43] Z. Ruiz-Bernal, E. G. Tane, J. Sánchez-Lozano, J. M. Rives-López, M. C. Román-Martínez, M. A. Lillo-Ródenas. The relevant role of TiO_2 for enhancing the Ru/TiO_2-catalyzed conversion of levulinic acid to γ-valerolactone. *Catal. Today, 458*, **2025**, 1-15.

[44] N. Massimi. *Tesi di laurea magistrale.* Università Ca' Foscari di Venezia, **2022**.

[45] Q. Yuan, H. H. van de Bovenkamp, Z. Zhang, A. S. Piskun, S. Sami, R. W. A. Havenith, H. J. Heeres, P. J. Deuss. Mechanistic investigations into the catalytic levulinic acid hydrogenation, insight in H/D exchange pathways, and a synthetic route to d8-γ-valerolactone. *ACS Catal., 11*, **2021**, 10467–10477.

[46] Z. Ruiz-Bernal, M. A. Lillo-Ródenas, M. C. Román-Martínez. Ru catalysts supported on commercial and biomass-derived activated carbons for the transformation of levulinic acid into γ-valerolactone under mild conditions. *Catalysts, 11*, **2021**, 1-16.

[47] P. P. Upare, J.-M. Lee, D. W. Hwang, S. B. Halligudi, Y. K. Hwang, J.-S. Chang. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts. *J. Ind. Eng. Chem., 17*, **2011**, 287–292.

[48] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Appl. Catal., B, 179*, **2015**, 292–304.

[49] I. Obregon, I. Gandarias, M. G. Al-Shaal, C. Mevissen, P. L. Arias, R. Palkovits. The role of the hydrogen source on the selective production of γ-valerolactone and 2-methyltetrahydrofuran from levulinic acid. *ChemSusChem, 9*, **2016**, 2488–2495.

[50] J. Ftouni, H. C. Genuino, A. Muñoz-Murillo, P. C. A. Bruijnincx, B. M. Weckhuysen. Influence of sulfuric acid on the performance of ruthenium-based catalysts in the liquid-phase hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone. *ChemSusChem, 10*, **2017**, 2891–2896.

[51] J. Tan, J. Cui, G. Ding, T. Deng, Y. Zhu, Y. Li. Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst. *Catal. Sci. Technol., 7*, **2016**, 1469–1475.

[52] K. Anjali, N. J. Venkatesha, J. Christopher, A. Sakthivel. Rhodium porphyrin molecule-based catalysts for the hydrogenation of biomass derived levulinic acid to biofuel additive γ-valerolactone. *New J. Chem., 44*, **2020**, 1164–1175.

[53] M. Li, G. Li, N. Li, A. Wang, W. Dong, X. Wang, Y. Cong. Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to 1,4-pentanediol. *Chem. Commun., 50*, **2014**, 1414–1416.