

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE



TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**CATALIZZATORI BIFUNZIONALI A BASE DI METALLI
SUPPORTATI SU RESINE PS-DVB SOLFONATE PER
L'IDROGENOLISI DEL GLICEROLO A PROPANDIOLO**

RELATORE: PROF. MARCO ZECCA

CONTRORELATORE: PROF. CLAUDIO TONIOLO

LAUREANDO: SIMONE MAGNANI

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

Alla mia Famiglia

*“Se un uomo parte da certezze,
terminerà con dubbi;
ma se si contenta di cominciare con dubbi,
terminerà con certezze”*

Francis Bacon

Indice

1 Introduzione	1
1.1 Risorse energetiche e bioenergie	1
1.2 Biodiesel	3
1.3 Transesterificazione	5
1.4 Valorizzazione del glicerolo	8
1.5 Idrogenolisi: stato dell'arte	10
1.6 Polimeri funzionali reticolati	13
1.7 Strategia Template Control Synthesis	16
2 Scopo della Tesi	19
3 Risultati e discussione	21
3.1 Caratterizzazione resine	21
3.2 Risultati delle metallazione	23
3.3 Risultati delle prove di idrogenolisi	25
4 Conclusioni	33
5 Parte Sperimentale	35
5.1 Strumentazione ed apparecchiatura utilizzata	35
5.2 Solventi	35
5.3 Trattamento preliminare della resina Amberlyst 70	36
5.4 Trattamento preliminare della resina Lewatit K1221	37
5.5 Trattamento preliminare della resina Purolite MN502	37
5.6 Procedura generale di sintesi dei catalizzatori resina-metallo	38
5.7 Sintesi dei catalizzatori resina/metallo (Ni, Co, Fe, Cu, Pt)	39
5.8 Sintesi dei catalizzatori resina/Ru	40

5.9 Sintesi dei catalizzatori resina/Pd	41
5.10 Preparazione di catalizzatori resina/metallo con particelle di 100-180 μm	41
5.11 Pre-trattamento con idrazina dei catalizzatori A70/Cu, A70/Ni, A70/Fe, A70/Co e K1221/Cu	42
5.12 Sintesi di catalizzatori resina-metallo (K1221 Cu, Ni, Ru) pre-ridotti, mediante aggancio di ioni idrazonio al supporto polimerico	42
5.13 Pre-riduzione di K1221/Cu con H_2 in autoclave	43
5.14 Prospetto riassuntivo dei catalizzatori sintetizzati	44
5.15 Preparazione delle soluzioni glicerolo/acqua utilizzate nei test di idrogenolisi	45
5.16 Procedura sviluppata per le prove di idrogenolisi del glicerolo	45
5.17 Analisi Gas cromatografiche	50
Appendice	55
Bibliografia	65
Ringraziamenti	69

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Risorse energetiche e bioenergie

Una delle sfide principali per i prossimi decenni sarà l'utilizzo di energia, a prezzo appetibile, da fonti rinnovabili. Attualmente il consumo energetico annuale è di circa 11Gt di petrolio equivalente[1] ed è stimato che arrivi nel 2050 a circa 16.5 Gt, se i consumi resteranno nella media attuale, o a 28 Gt se le richieste dei paesi poveri saranno paragonabili alla media dei consumo europei [2]. Di questi 11 Gt circa 4 derivano da petrolio, 3 da carbone, 2.5 da gas naturale, 0.7 da nucleare e idroelettrico (Figura 1.1)[1].

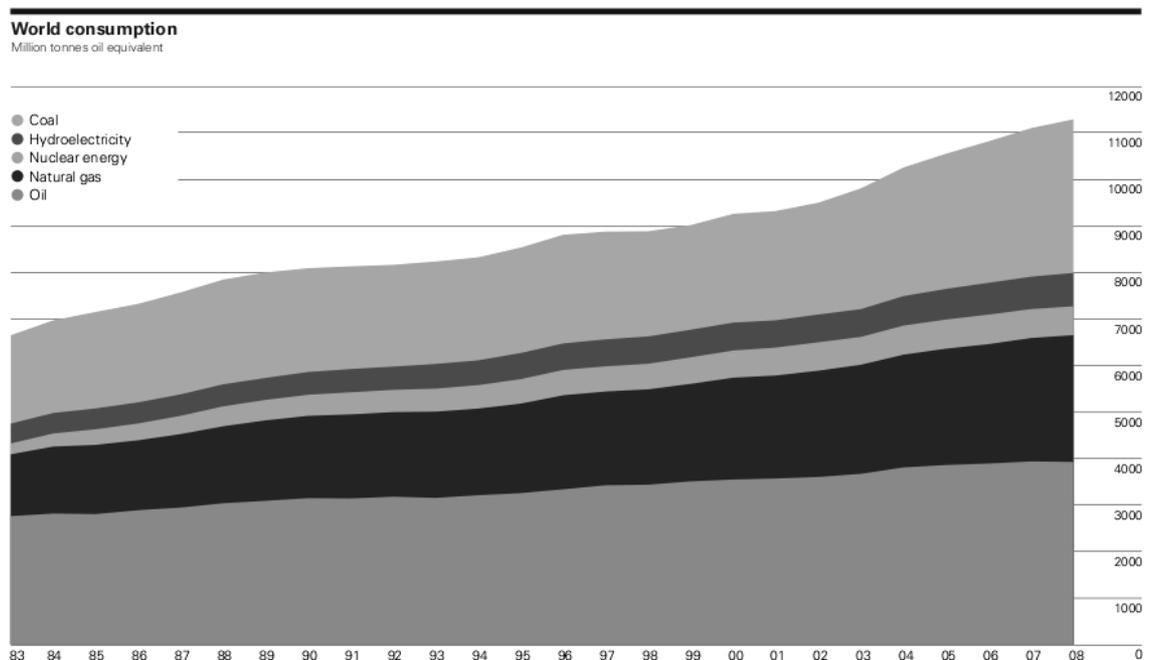


Figura 1.1 Consumo energetico mondiale di energia nel periodo 1983-2008

Da questo quadro emerge che oltre l'85% delle principali fonti energetiche provengono da combustibile fossile non rinnovabile. Si osserva che negli ultimi anni il consumo annuale di petrolio si è stabilizzato e, contemporaneamente, si è registrato un incremento dell'impiego di gas naturale e di carbone. Secondo alcuni studiosi, in base alla teoria del geofisico Hubbert sull'evoluzione temporale della produzione di una qualsiasi risorsa minerale o fonte fossile esauribile, il massimo della produzione mondiale di petrolio è attesa nel periodo 2006-2020 [3]. Detto ciò, è chiaro che si andrà verso un aumento del costo dell'energia causato dal calo della produzione e dall'aumento della domanda. A questo si aggiungono il problema dell'effetto serra, causato dal consumo dei combustibili fossili, e l'impegno dei Paesi ad aderire al protocollo di Kyoto per la riduzione delle emissioni di CO₂. Per soddisfare appieno la futura richiesta energetica è necessario intraprendere una politica che integri con fonti rinnovabili il fabbisogno energetico. In questo senso, l'Unione Europea ha imposto che una quota dei carburanti per autotrazione provenga da biomassa. Nel 2003 l'Unione Europea ha fissato come obiettivo di raggiungere una soglia del 5% entro il 2005. Oggi con il pacchetto clima 20-20-20 [4] si vuole arrivare entro il 2020 a una quota di energie rinnovabile pari al 20% e del 10% per l'energia destinata all'autotrazione. Come si può ben notare si parla di quote via via crescenti, difatti è impensabile, con le attuali tecnologie, sostituire *in toto* con fonti rinnovabile un tale fabbisogno energetico. Infatti, per quanto riguarda il gasolio per autotrazione, il consumo mondiale è di circa 0.8 Gt/anno.

Nel campo dell'autotrazione, possibili fonti rinnovabili sono il biodiesel e il bioetanolo. Il bioetanolo viene prodotto dalla fermentazione di colture cerealicole e zuccherine (mais, canna da zucchero, ecc.). Al momento il processo di produzione dell'etanolo usa più combustibili fossili e costa sostanzialmente di più di quanto non sia il vero valore energetico dell'etanolo nel mercato. Per questi motivi la sua diffusione è limitata, e solo alcuni Paesi puntano su questa fonte di energia rinnovabile. Tra questi il Brasile, poiché può sfruttare gli scarti della lavorazione della canna da zucchero, di cui è il primo produttore mondiale [5].

1.2 Biodiesel

Per biodiesel si intende una miscela di acidi grassi transesterificati ai rispettivi esteri metilici, indicati con l'acronimo FAME (Fatty Acid Methyl Ester). Gli acidi grassi sono presenti in natura sotto forma di trigliceridi e vengono solitamente impiegati nell'ambito della produzione del biodiesel quelli di origine vegetale. Le colture maggiormente utilizzate sono la colza, la soia e il girasole. Recentemente è stata inoltre considerata la possibilità di ottenere biodiesel da oli alimentari esausti (i quali contengono tuttavia una quantità elevata di acidi grassi liberi, con relativi problemi di saponificazione durante la transesterificazione base-catalizzata), caffè e, con ottimi risultati, da alghe.

Con caratteristiche molto simili al gasolio (diesel tradizionale), il biodiesel non richiede importanti modifiche ai motori e presenta numerosi vantaggi quali:

- biocompatibilità
- assenza di zolfo
- assenza di idrocarburi aromatici
- maggior numero di cetano

Tuttavia, il potere calorifico del biodiesel è di 38 MJ/kg contro 42 MJ/kg del gasolio [6]: per questo motivo i consumi incrementano di circa il 10% e, conseguentemente, le emissioni di NO_x.

Trattandosi di combustibile proveniente da fonte rinnovabile, il biocarburante riduce drasticamente l'emissione dell'anidride carbonica : infatti la CO₂ prodotta durante la combustione era stata precedentemente assorbita dalla pianta (come fonte di carbonio) durante la crescita. Globalmente non si può, però, considerare il processo totalmente privo di emissioni di biossido di carbonio (il cosiddetto “Ciclo 0”) poiché nel processo bisogna tener conto dell'energia proveniente da fonti convenzionali necessaria per la coltivazione, la lavorazione ed il trasporto della biomassa.

La produzione di biodiesel nella UE è di circa 8'000'000 t/anno [7].

EU and Member States' Biodiesel Production ('000 t)

Source: EBB

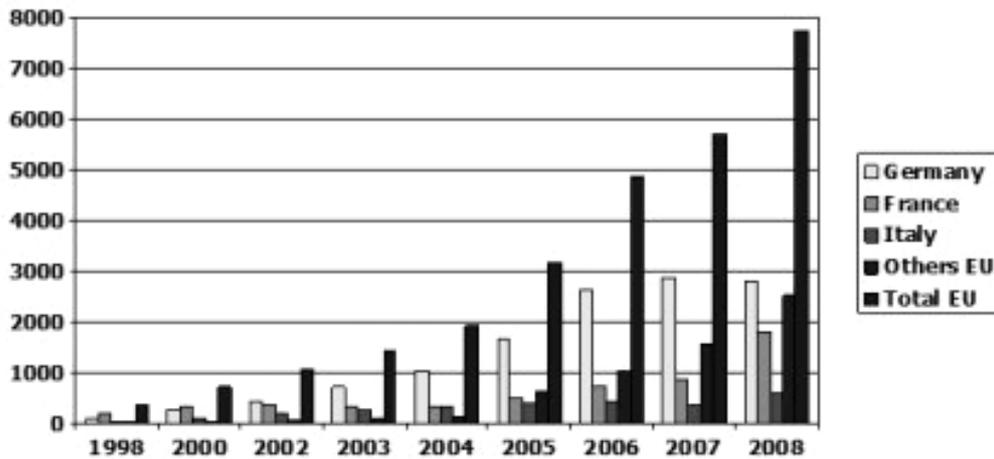


Figura 1.2 Produzione biodiesel in Europa [7]

Come si può ben notare, nonostante l'incremento annuo del 20% circa, siamo ben lontani dal sostituire completamente combustibile fossile con biomasse. Inoltre, aumentare in modo significativo la produzione di biodiesel può provocare alcuni problemi da non sottovalutare. In primis, la conversione di colture cerealicole a soia e colza, coltivate in modo intensivo, provocherebbe l'impoverimento dei suoli. Inoltre, non è disponibile la quantità di terreno coltivabile necessaria per soddisfare la richiesta di biomasse prevedibile e si dovrà ricorrere alla conversione delle colture alimentari e al disboscamento. Come conseguenza, si registrerà un aumento del prezzo dei generi alimentari di prima necessità come pane e pasta [5]. Alla luce di queste considerazioni, la produzione di biodiesel da alghe appare molto promettente, poiché hanno un contenuto oleoso nettamente superiore a soia e colza e non richiedono l'impiego di terreno agricolo per la loro coltivazione.

1.3 Transesterificazione

Il processo di transesterificazione è molto semplice ed economico in quanto avviene tramite catalisi basica utilizzando idrossido (o metossido) di potassio. Dapprima gli oli vengono raffinati per eliminare le sostanze gommose (lecitine) e deacidificati per eliminare gli acidi liberi, che comportano la formazione di saponi ed il consumo del catalizzatore. La reazione viene condotta in un reattore batch a 55°C con metanolo, in eccesso del 30% rispetto alla quantità stechiometrica, e KOH. Dopo circa due ore la conversione è completa e si prosegue con la separazione dei prodotti. La soluzione di glicerolo-metanolo è più pesante e viene estratta dal fondo. Il metanolo viene recuperato e riusato nel successivo batch. La rimanente sospensione contenente biodiesel, metanolo e glicerolo-metanolo viene distillata per recuperare il restante metanolo, lavata e centrifugata per eliminare tutto il glicerolo. Il prodotto finale deve essere costituito almeno dal 96.5% di esteri e il contenuto di glicerolo non può essere superiore ai 200 ppm [8]. È possibile condurre la reazione anche con catalisi acida, risolvendo il problema della saponificazione degli acidi liberi, ma la resa è minore.

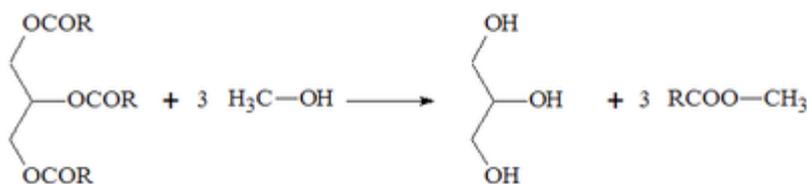
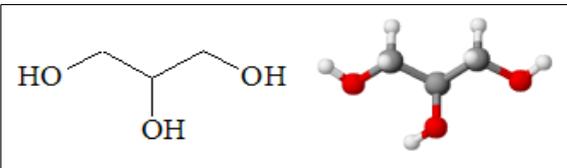


Figura 1.3 Reazione di transesterificazione dei trigliceridi con metanolo

Qualunque sia la fonte degli acidi grassi il problema principale, per quanto riguarda l'economicità del processo, è la grande quantità di glicerolo che si ottiene come co-prodotto: ogni 100 kg di biodiesel si producono 10 kg di glicerolo. Attualmente il mercato annuale statunitense ed europeo di questa “commodity” si aggira sui 960'000 t/anno [8] e segna un incremento annuale di circa il 3%. Il glicerolo (1,2,3-propantriolo) è un liquido viscoso dolce, privo di colore e odore. Grazie alla presenza di tre gruppi idrossilici è completamente solubile in acqua e alcol, meno in solventi come eteri e diossano, e insolubile in idrocarburi. Se anidro ha un peso specifico di 1.261 g ml⁻¹, fonde a 18.2°C e bolle a 290°C, temperatura alla quale inizia a decomporre.

Tabella 1.1 Proprietà chimico-fisiche del glicerolo

	
Nome IUPAC	1,2,3-propantriolo
CAS	56-81-5
Massa molecolare (u)	92.1
Densità (g ml⁻¹ c.s.)	1.26
Solubilità in acqua	Completa a 293 K
Temperatura di fusione (K)	291
Temperatura di ebollizione (K)	>560 con decomposizione

Per le sue proprietà chimico-fisiche è largamente utilizzato e attualmente si contano oltre 1500 usi soprattutto nel campo della cosmesi, industria farmaceutica, alimentare e nei polimeri.

Alcuni esempi di applicazioni sono:

- preparazione di resine alchiliche e polioli
- additivo per coloranti e aromi alimentari (grazie al potere solvatante)
- additivo per conferire fluidità e corpo a prodotti alimentari
- lubrificante e umettante (assorbitore di acqua)
- produzione del tabacco (filtri),
- sintesi di polimeri (polieteri)

Anche i derivati del glicerolo sono molto utilizzati; i più noti sono:

- nitroglicerina
- acetine, prodotte per esterificazione del glicerolo con acido acetico
- gliceridi, mono e di esteri usati nell'industria alimentare come emulsionanti
- poligliceroli, eteri usati come plastificanti, lubrificanti e additivi alimentari

Riassumendo, l'assorbimento del glicerolo nel mercato è così suddiviso (Figura 1.4):

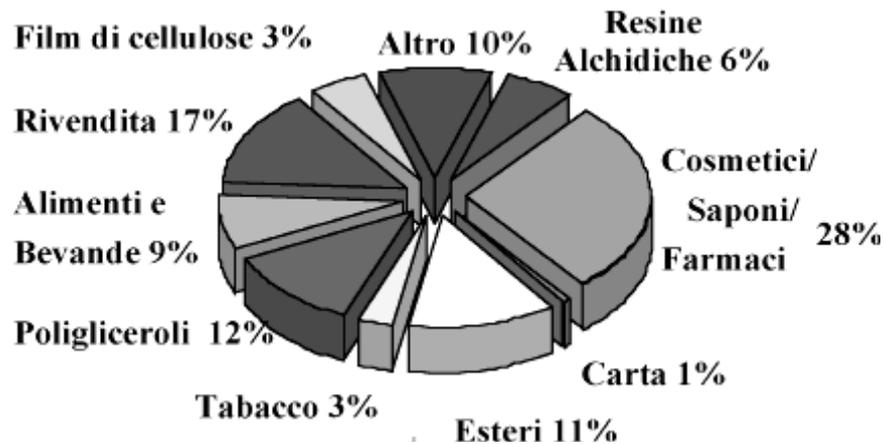


Figura 1.4 Mercato glicerolo

Attualmente il mercato del glicerolo è saturo. Inoltre quello ottenuto dalla transesterificazione contiene metanolo, sali, acidi liberi, mono-, di-, e trigliceridi. Per essere utilizzato, soprattutto in ambito alimentare, il glicerolo deve essere purificato, ma questa operazione richiede ulteriori costi che rendono non conveniente il suo impiego. D'altra parte, in mancanza di un possibile utilizzo, il glicerolo prodotto mediante transesterificazione dei trigliceridi deve essere considerato come uno scarto del processo e quindi smaltito, con i relativi costi.

Considerando questi aspetti, il processo di sintesi del biodiesel non è ancora economicamente sostenibile e richiede un supporto finanziario pubblico. Per rendere vantaggioso dal punto di vista economico il processo di transesterificazione dei trigliceridi risulta necessario trasformare il glicerolo, attualmente scarto di produzione, in un prodotto ad alto valore aggiunto.

1.4 Valorizzazione del glicerolo

Le possibili forme di valorizzazione sono molteplici ed includono l'ossidazione, la gassificazione, la carbonatazione e l'idrogenolisi.

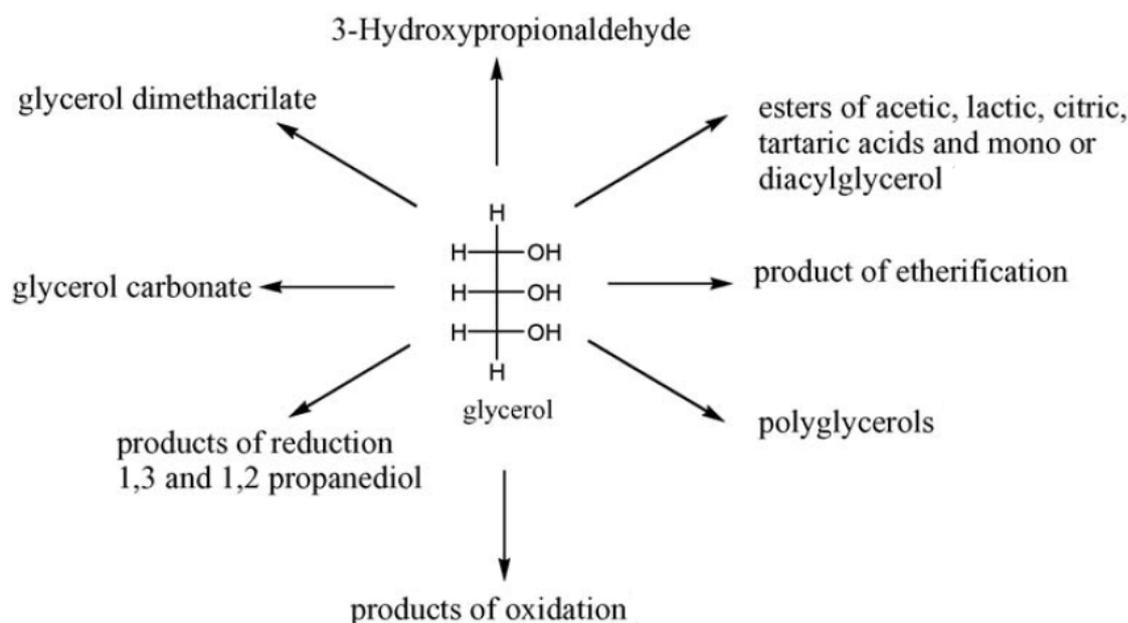


Figura 1.5 Possibile valorizzazione del glicerolo [9]

Dall'ossidazione [7] si ottengono prodotti largamente utilizzati come:

- **1,3 di-idrossiacetone** usato come agente abbronzante;
- **l'acido glicerico** nella forma enantiomerica D è un agente anticirrosi;
- **l'acido mesossalico** ha un potenziale uso come agente complessante, come precursore nella sintesi organica e recentemente ha mostrato una certa attività come agente anti-HIV;
- **l'acido idrossipiruvico** è un componente aromatico nel formaggio ed è stato usato per la sincronizzazione della maturazione della frutta.

Attraverso la gassificazione [10] si ottiene gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$), largamente utilizzato nell'industria chimica come materia prima per importanti commodities come, ad esempio, il metanolo.

Un altro prodotto è il glicerol carbonato, liquido protico polare. Essendo non tossico e

alto bollente è usato come solvente nella sintesi dell'acetato di cellulosa, nylon, nitrocellulosa e poliacrilonitrile. Grazie alla presenza di due gruppi funzionali gioca un ruolo chiave come monomero, additivo o intermedio; inoltre viene utilizzato come biolubrificante grazie alla sua aderenza alle superfici metalliche e alla resistenza all'ossidazione, idrolisi e alla pressione. Può essere preparato per sintesi diretta tra glicerolo e dimetil carbonato in presenza di lipasi, per reazione tra glicerolo e urea formando glicerol uretano come intermedio, o per reazione tra glicerolo e CO₂ con catalisi acida. [8, 9, 11]

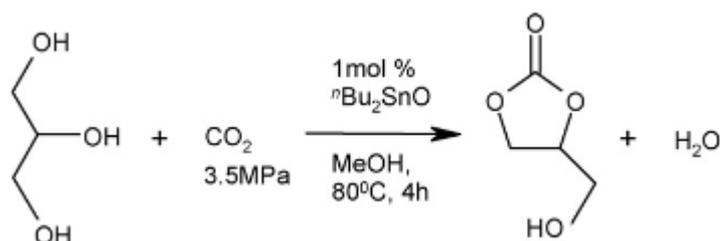


Figura 1.6 Reazione sintesi glicerolo carbonato da glicerolo e CO₂

La trasformazione più appetibile è, attualmente, *l'idrogenolisi*, che consiste nella sequenza di una reazione di disidratazione e di una riduzione. Il prodotto principale che si ottiene è l'1,2-propandiolo, “commodity” chimica con una produzione mondiale annua di 1.36 milioni di tonnellate. L'1,2-propandiolo, industrialmente prodotto a partire dall'ossido di propilene, è un liquido chirale, trasparente ed incolore, viscoso, dolce, igroscopico e completamente miscibile in acqua, acetone e cloroformio. L'intermedio, isolabile, che si forma durante la reazione di idrogenolisi è l'acetolo, monomero utilizzato nell'industria dei polioli (Figura 1.7). Altri prodotti della reazione sono 1,3-propandiolo e il glicole etilenico entrambi largamente utilizzati come monomeri per poliesteri.

Per queste sue caratteristiche, 1,2-propandiolo viene largamente utilizzato come:

- solvente in molti farmaci il cui principio attivo è insolubile in acqua;
- emulsionante e addensante nell'industria alimentare;
- umettante nell'industria alimentare (E1520)
- nella macchina del fumo negli spettacoli;

- regolatore di umidità (es. sigari);
- monomero per polimeri;
- agente antigelo;
- sostituto al glicole etilenico negli impianti di raffreddamento.

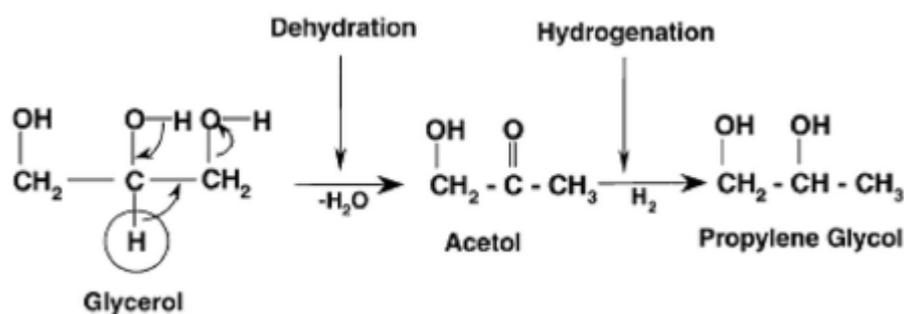


Figura 1.7 Meccanismo di reazione idrogenolisi del glicerolo a 1,2-propandiolo

1.5 Idrogenolisi: stato dell'arte

I primi studi di base e brevetti sulla riduzione selettiva (idrogenolisi) del glicerolo risalgono ai primi anni novanta [12, 13] e sono accomunati da condizioni operative piuttosto drastiche: infatti la temperatura varia tra i 200 e i 350 °C mentre la pressione tra i 100 e i 300 bar. Queste condizioni richiedono apparecchiature costose e aumentano il costo di processo. I catalizzatori utilizzati sono nanoparticelle metalli di transizione come rame, zinco e rutenio supportati su ossidi inorganici; in qualche caso è stata inoltre studiata la fermentazione biocatalitica [14]. Tuttavia, con tutti questi sistemi sono state ottenute selettività limitate. Inoltre, questi processi utilizzano soluzioni acquose al 10-30% in peso di glicerolo, richiedendo così, in caso di implementazione del processo su scala industriale, la manipolazione di grandi volumi, con conseguente aumento dei costi di conduzione dell'impianto. Solo una decina di anni dopo si osservano i primi risultati interessanti: il gruppo di Suppes ottiene risultati migliori utilizzando condizioni operative più blande: 200°C e 13.8 bar [15]. Il gruppo studia il decorso della reazione utilizzando diversi sistemi catalitici, come Ru/C, Pd/C, nickel Raney, rame; i risultati migliori si ottengono con la cromite rameica (Tabella 1.2), che verrà impiegata come sistema di riferimento per studiare l'effetto delle condizioni di reazione quali

temperatura, pressione, quantità d'acqua e quantità di catalizzatore.

Tabella 1.2 Risultati gruppo Suppes

Catalizzatore	Conversione (%)	Selettività 1,2-PD (%)
5% Ru/C	43.7	40.0
5% Ru/Al ₂ O ₃	23.1	59.7
5% Pd/C	5	72.0
5% Pt/C	34.6	82.7
10% Pd/C	8.9	48.3
20% Pd/C	11.2	57.1
Nichel Raney	49.5	52.7
Rame Raney	48.9	69.1
Copper	53	39.8
Cromite rameica	54.8	85
Ni/C	39.8	68.6
Ni/SiO ₂ Al ₂ O ₃	45.1	64.5

Inoltre il gruppo studia il meccanismo di reazione, smentendo l'ipotesi di Montassier [16], secondo la quale la reazione avveniva attraverso un equilibrio cheto-enolico con la formazione della gliceraldeide e confermando che la reazione avviene in due stadi: il primo è una disidratazione *acido-catalizzata*, che porta alla formazione di acetolo, seguita dalla riduzione *metallo-catalizzata*.

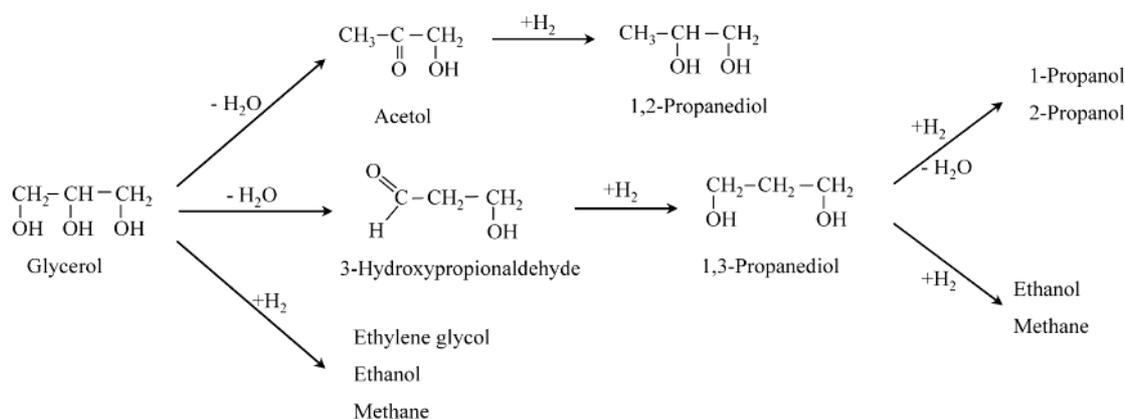


Figura 1.8 Meccanismo di reazione idrogenolisi del glicerolo [17]

Chiarito il meccanismo della reazione, il gruppo di Tomishige [17] cerca di mettere a

punto sistemi catalitici basati sulla miscela fisica di un catalizzatore eterogeneo di rutenio (catalisi metallica) e resine di scambio ionico (catalisi acida). Per quanto riguarda la catalisi metallica, studia sistemi di Ru/C a varie percentuali di metallo, mentre come catalizzatore acido utilizza il materiale Amberlyst A15, resina scambiatrice cationica con un potere di scambio pari a 4.7 mmol/g. Dopo un pretrattamento dei catalizzatori a 300°C in flusso di Ar, la reazione viene condotta per 10 ore in un'autoclave in acciaio da 70 ml, usando 20 ml di una soluzione di glicerolo acqua al 20% in peso. La temperatura viene fissata a 220°C e la pressione di idrogeno è di 80 bar. Le quantità di catalizzatore utilizzate sono 150 mg di catalizzatore di rutenio e 300 mg di Amberlyst. I risultati sono elencati in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 Risultati gruppo Tomishige

Catalizzatore	Precursore	Pretrattamento	Conversione (%)	Selettività 1,2-PD (%)
Ru3 /C(I)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	nessuno	2.4	69.6
Ru5/C(I)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	0	4.7	59.4
Ru10/C(I)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	nessuno	3.6	65.5
Ru5/C(I)	Ru(acac) ₃	0	3.7	32.9
Ru5/C(I)	RuCl ₃	nessuno	0.3	24
Ru3/C(I)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	0	9.5	75.8
Ru5/C(I)	Ru(NO)(NO₃)₃	573 K, Ar	21.3	76.7
Ru10/C(I)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	0	18.1	46.8
RU5/C(I)	RuCl ₃	573 K, Ar	5.2	73.8

Per il gruppo di Tomishige il risultato migliore, 21.3% di conversione con una selettività del 76.7% a 1,2-propandiolo, si ottiene utilizzando un sistema catalitico, pretrattato, di rutenio supportato su carbone, 5% in peso di metallo. Nonostante i risultati siano inferiori, in termini di conversione, rispetto a quelli ottenuti da Suppes, il lavoro del gruppo di Tomishige risulta interessante perché maggiormente applicabile, in prospettiva, in ambito tecnologico: infatti la temperatura del processo è inferiore e, poiché solo una frazione del sistema catalitico è presente sotto forma di polvere sottile, la manipolazione e il recupero del catalizzatore risultano più agevoli. Di contro, l'unico

svantaggio di questo sistema è l'utilizzo di una pressione maggiore.

Risultati molto interessanti sono stati ottenuti anche mediante catalizzatori bifunzionali (quindi non miscele di due catalizzatori di diversa funzionalità, come nel caso degli studi di Tomishige). In particolare Balaraju et al. [18] hanno ottenuto una selettività a 1,2-propandiolo, a una conversione del 37 % di glicerolo, pari al 92 %, a 20 bar e 200 °C con un catalizzatore Cu/ZnO, mentre A. Alhanash et al. [19] con un catalizzatore Ru/CsPW (CsPW = cesio idrogeno polifosfotungstato, $Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$) hanno ottenuto una selettività del 96 % allo stesso prodotto, con una conversione di glicerolo del 21 %, a 5 bar e 150 °C. Tuttavia, nel caso di supporti acidi basati su resine organiche non risulta che sia stato ancora sviluppato alcun sistema bifunzionale.

1.6 Polimeri funzionali reticolati

Le resine funzionali sono polimeri reticolati, costituiti da catene macromolecolari chimicamente interconnesse tra loro da legami covalenti o da legami idrogeno, o aggrovigliate in un fitto intreccio delle loro stesse catene polimeriche (reticolazione fisica).

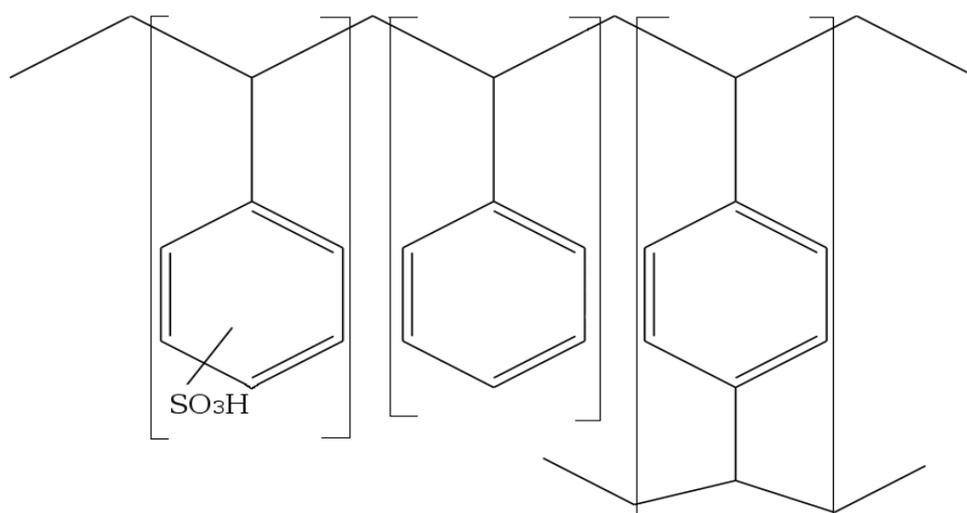


Figura 1.9 Resina PS-DVB solfonata

Al reticolo polimerico sono legati, inoltre alcuni gruppi funzionali che rendono questi

materiali in grado di esercitare un'azione chimica. I polimeri funzionali reticolati sono solitamente composti da tre monomeri: uno con funzione strutturale, un secondo con funzione reticolante e un terzo recante gruppi pendenti (ad esempio $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$) preposti allo svolgimento di determinate funzioni chimiche, come lo scambio ionico o catalisi acida [20, 28].

Una peculiarità di questi sistemi è che quando sono posti a contatto con opportuni liquidi subiscono un fenomeno di rigonfiamento, a seguito del quale si osservano profonde modifiche strutturali (Figura 1.10).

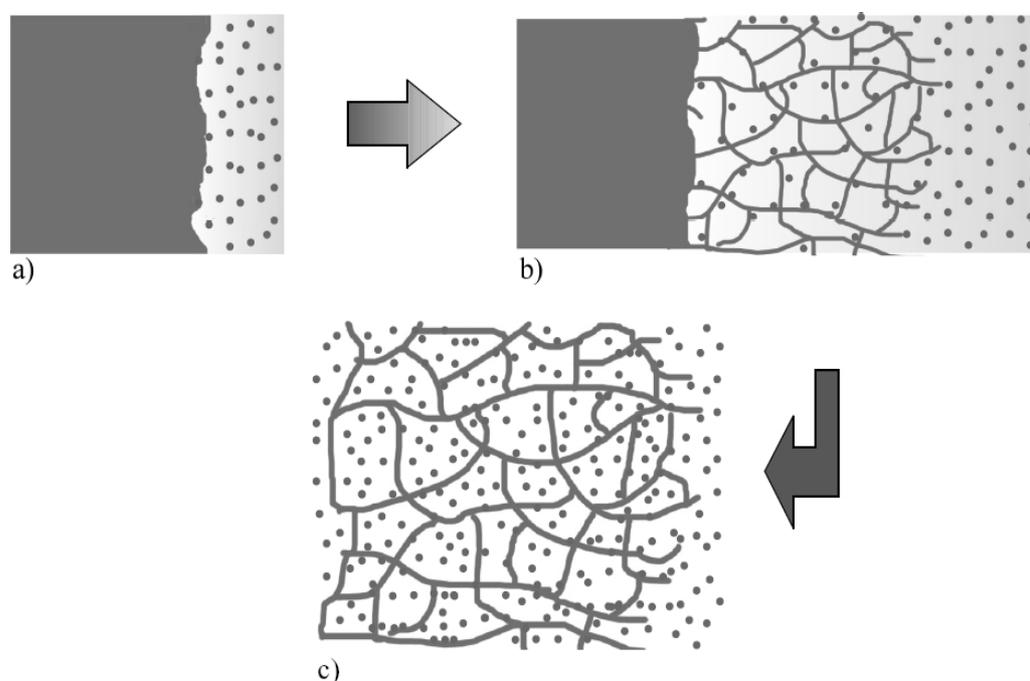


Figura 1.10 a) la solvatazione delle catene polimerica inizia alla periferia della particella di resina; b) una pressione osmotica richiama molecole di solvente verso l'interno della particella di resina; c) la solvatazione delle catene polimeriche è completa: la particella è completamente rigonfiata.

Il fenomeno di rigonfiamento si può interpretare, su basi termodinamiche, come un processo di “diluizione” delle catene polimeriche che costituiscono il reticolo. La diluizione risulta favorita entropicamente e può venir inibita o esaltata dal contributo entalpico collegato alla solvatazione delle catene stesse. L'espansione del polimero rigonfiato è dovuta alla pressione osmotica esercitata su ogni particella di resina e cessa quando viene controbilanciata dalle forze elastiche che si instaurano nel momento

dell'allargamento delle maglie formate dalle catene polimeriche. Il grado di rigonfiamento dipende da parametri quali la natura lipofila o idrofila dei monomeri, dal grado di reticolazione e dalla natura del solvente.

Le resine funzionali vengono classificate in microporose o di tipo gel e in macroporose o macroreticolari [21]. Le resine di tipo gel sono caratterizzate da un basso tenore di reticolante (2-8%), e una porosità limitata allo stato secco, ma aumentano notevolmente la nanoporosità allo stato rigonfiato, condizione di lavoro per questi materiali. Le resine macroreticolari sono caratterizzate da un grado di reticolazione maggiore e possiedono già una porosità su scala micrometrica allo stato secco detta "macroporosità". Inoltre manifestano una certa porosità di tipo gel allo stato rigonfiato che però è localizzata esclusivamente sugli strati superficiali dei noduli fra cui si sviluppano i macropori permanenti (vedi Figura 1.11).

Sulla base di considerazioni morfologiche, esiste un'ulteriore categoria di resine funzionali: le resine iperreticolate [22, 23]. Questi materiali vengono ottenuti creando nuove reticolazioni in resine stirene-divinilbenzene, sia di tipo gel che macroporose. Il processo avviene mediante clorometilazione di alcuni anelli fenilici della matrice macroreticolare e successiva reazione di Friedel-Crafts tra questi gruppi e altri anelli benzenici vicini, in presenza di $AlCl_3$. Questo processo permette di introdurre nel reticolo polimerico un elevato numero di reticolazioni anche, in media, una per ogni anello benzenico. Dal punto di vista morfologico, la post-reticolazione del materiale tende ad irrigidire la matrice polimerica e a creare una porosità permanente di dimensione nanometrica. Le resine iperreticolate sono state utilizzate in questi ultimi decenni in molte applicazioni, incluse la cromatografia liquida [24], tecniche di separazione [25], crescita di nanoparticelle metalliche [26, 27].

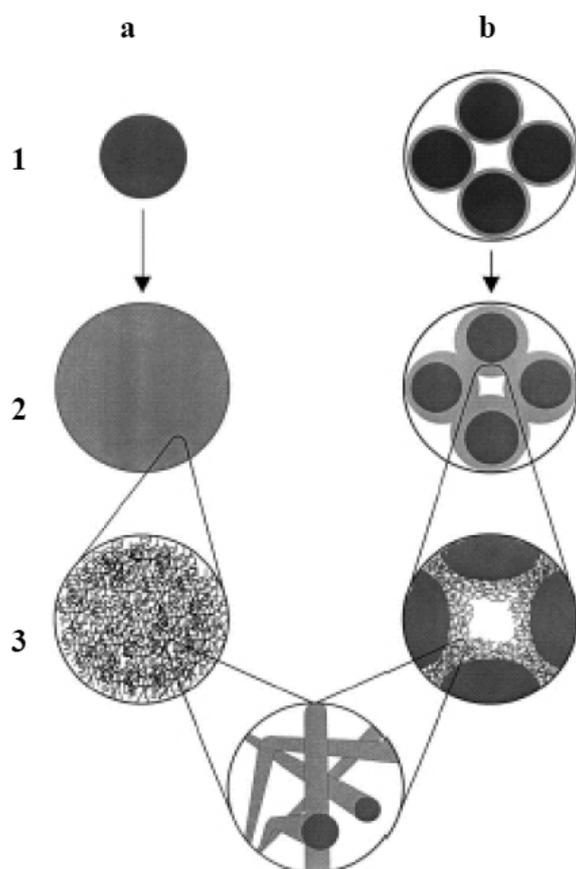


Figura 1.11 Rappresentazione schematica su scala micrometrica e nanometrica della morfologia di resine di tipo gel(a) e macroporose (b) [28]. Le figure a1) e b1) sono sezioni di un elemento di volume sferico del diametro di ca. 3 mm, allo stato secco. Le figure a2) e b2) rappresentano le stesse sezioni dopo il rigonfiamento. La figura a2) è ancora un'entità compatta e non è ancora presente alcuna porosità su questa scala. La figura b2) mostra le pareti dei macropori durante il rigonfiamento. Le figure a3) e b3) rappresentano la porosità su scala nanometrica sviluppata dal rigonfiamento

1.7 Strategia Template Control Synthesis

La presenza di un gruppo funzionale ha reso molto vasto l'uso di queste resine come scambiatori di ioni, per esempio nell'addolcimento delle acque, e nella catalisi eterogenea come acidi forti o supporti per nanocluster metallici.

In anni recenti, è stato osservato in questi Laboratori che la scelta oculata di resine funzionali di controllata nanoporosità consente l'ottenimento di cluster di diversi metalli di dimensioni controllate sulla scala dei nanometri. Questa tecnica è chiamata con l'acronimo TCS: "Template Control Synthesis"[29] e gli stadi fondamentali per una

buona riuscita di questo sistema catalitico sono:

- rigonfiamento matrice polimerica
- aggancio metallo per scambio ionico
- riduzione metallo

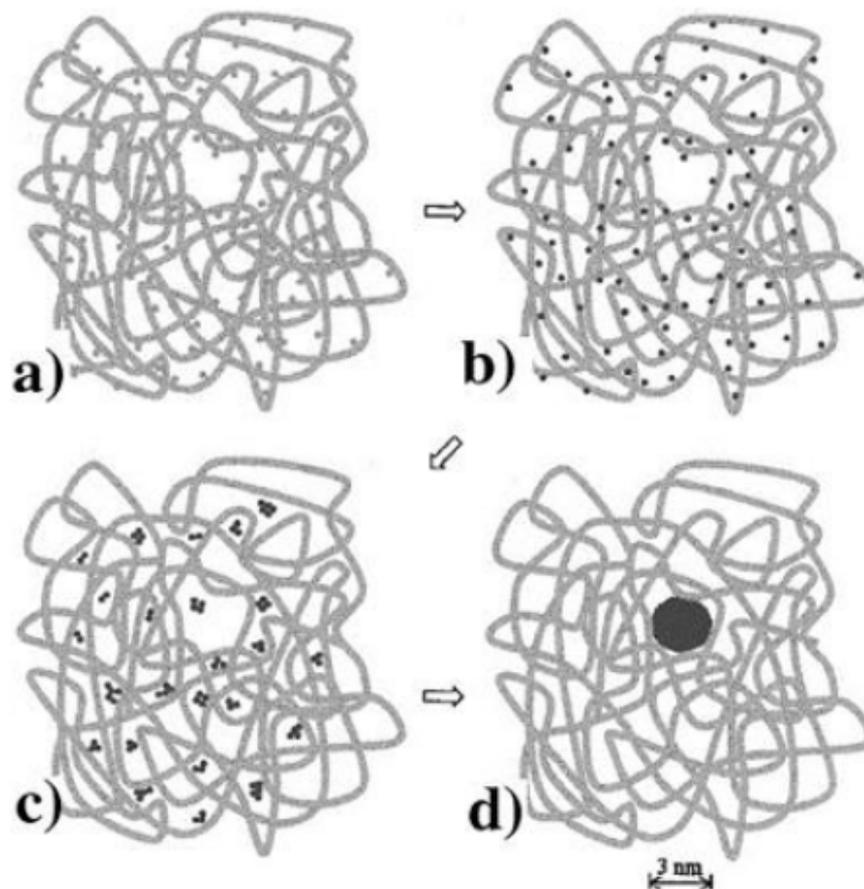


Figura 1.12 Stadi del template control synthesis

Come rappresentato in Figura 1.12, il reticolo macromolecolare è rappresentato dall'intreccio di catene polimeriche distribuite in modo casuale. Le catene polimeriche sono interconnesse da brevi catene reticolanti (non mostrate in figura). La figura rappresenta una sezione bidimensionale di materiale, di ca. 20 nm di diametro. a) Pd^{II} è agganciato omogeneamente all'interno della struttura polimerica mediante coordinazione metallica o scambio ionico; b) Pd^{II} viene ridotto a Pd⁰ mediante l'utilizzo di un opportuno agente riducente (NaBH₄_{aq}, H₂, alcoli, ecc.); c) atomi di Pd⁰ cominciano ad aggregare; d) si è formato un singolo nanocluster di circa 3 nm che viene “bloccato” all'interno della maglia più grande presente in questa “sezione” di reticolo polimerico.

Capitolo 2

Scopo della Tesi

Alla luce del continuo aumento della produzione di biodiesel, con conseguente necessità di valorizzare il glicerolo ottenuto come sotto-prodotto da tale processo, lo scopo di questa Tesi è la sintesi e la valutazione preliminare di sistemi metallici supportati su resine acide per l'idrogenolisi catalitica del glicerolo. Dagli studi in letteratura [17], è emerso che il processo prevede la promozione di due reazioni diverse: nel primo stadio di disidratazione è richiesto un catalizzatore acido, mentre nel secondo è necessario un catalizzatore metallico per l'idrogenazione dell'acetolo.

Mentre nell'ambito di materiali completamente inorganici sono già stati effettuati alcuni tentativi, peraltro con risultati interessanti, di sviluppo di catalizzatori bifunzionali [30, 31], nell'ambito delle applicazioni catalitiche delle resine funzionali organiche ci si è finora limitati all'uso di una miscela fisica di due catalizzatori [17], che esplicano separatamente le due funzioni. In questo lavoro di Tesi si studieranno sistemi metallo-supportati aventi una duplice funzione catalitica: lo stesso catalizzatore presenterà sia funzione acida che metallica. Questo approccio risulta vantaggioso sia per quanto riguarda la manipolazione sia in fase di recupero del catalizzatore a fine reazione. In linea di principio, per questo tipo di sistema è inoltre possibile ipotizzare un effetto cooperativo tra le due diverse funzioni catalitiche: la presenza di nanoparticelle metalliche nelle immediate vicinanze dei siti acidi può favorire l'idrogenazione dell'intermedio (acetolo), prima che si reidrati a glicerolo.

Il progetto di Tesi si divide in tre parti, che prevedono rispettivamente lo sviluppo di una opportuna metodologia di analisi dei prodotti della reazione d'idrogenolisi mediante analisi gascromatografica, la sintesi dei sistemi catalitici metallici supportati su resine recanti funzioni acide e la verifica delle prestazioni di tali materiali nella promozione della reazione di idrogenolisi del glicerolo. In particolare, per quanto riguarda la

preparazione dei catalizzatori, si utilizzeranno resine acide, sia di tipo gel che macroreticolate, e diversi centri metallici potenzialmente attivi in reazioni di idrogenazione, quali rutenio, palladio, platino, ferro, rame, cobalto e nichel.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione resine

In questo lavoro sono state utilizzate tre resine commerciali, aventi come caratteristica comune di essere polistireni reticolati con divinilbenzene e aventi gruppi acidi solfonici. Il grado di reticolazione è molto importante, infatti oltre a determinare la struttura della resina che potrà essere di tipo gel, macroporosa o iper-reticolata ha conseguenze sulla porosità, area superficiale, diffusione dei solventi oltre che sulla capacità di rigonfiarsi. L'Amberlyst A70 è una resina scambiatrice acida macroporosa, le cui caratteristiche tecniche dichiarate dal produttore Rohm & Haas sono riportate nella Tabella 3.1 sottostante.

Tabella 3.1 Caratteristiche Amberlyst A70

Amberlyst A70	
<i>Apparenza fisica</i>	Sfere marrone scuro
<i>Tipologia</i>	Macroporosa
<i>Diametro sfere</i>	0.50 mm
<i>Concentrazione siti acidi</i>	> 0.9 mol/l > 2.55 mol/Kg
<i>Capacità di trattenere umidità</i>	53-59 %
<i>Area superficiale</i>	36 m ² /g
<i>Temperatura limite</i>	190°C

Questo materiale appare particolarmente appropriato all'applicazione nell'idrogenolisi, grazie alla sua elevata stabilità termica, superiore a quella della resina A15 usata da

Tomishige (temperatura limite 120 °C), che nel sistema studiato da Tomishige era stata peraltro usata ben al di sopra del suo limite (200 °C).

La resina Lewatit K1221 è una resina scambiatrice acida di tipo gel, le cui caratteristiche tecniche dichiarate dalla Bayer sono riportate nella Tabella 3.2 sottostante.

Tabella 3.2 Caratteristica Lewatit K1221

Lewatit K1221	
<i>Apparenza fisica</i>	Sfere marroni traslucide
<i>Tipologia</i>	Gel
<i>Diametro sfere</i>	0.50-0.62 mm
<i>Concentrazione siti acidi</i>	> 1.2 mol/l > 1.58 mol/Kg
<i>Capacità di trattenere umidità</i>	65-69 %
<i>Area superficiale</i>	n.d. ^a
<i>Temperatura limite</i>	130°C

^a non disponibile: dato non riportato nelle schede tecniche

La MN502 è una resina scambiatrice acida iper-reticolata, le caratteristiche tecniche dichiarate dalla Purolite sono riportate nella tabella sottostante (Tabella 3.3).

Tabella 3.3 Caratteristica Purolite MN502

Purolite MN502	
<i>Apparenza fisica</i>	Sfere nere
<i>Tipologia</i>	Ipereticolata
<i>Diametro sfere</i>	0.50 mm
<i>Concentrazione siti acidi</i>	> 0.9 mol/l > 2.15 mol/Kg
<i>Capacità di trattenere umidità</i>	52-57 %
<i>Area superficiale</i>	700 m ² /g
<i>Temperatura limite</i>	120°C

Come si può osservare le tre resine differiscono principalmente per morfologia e acidità che varia dai 1.58 mol/kg della K1221 ai 2.55 mol/kg della A70. Si noti tuttavia la

elevata ritenzione di acqua da parte di queste resine, attorno al 50%, perché queste caratteristiche si riferiscono alla resina secca. Vista l'igroscopicità, è importante lavorare seguendo una metodologia di essiccamento standard, al fine di rendere il più possibile riproducibili e confrontabili i risultati. Le temperature di utilizzo nelle prove catalitiche sono entro i valori limite indicati dai produttori per l'Amberlyst, mentre per le altre resine si è al limite, ma per tests di breve durata non si dovrebbe incorrere in problemi di decomposizione.

3.2 Risultati delle metallazione

Come illustrato nel paragrafo 5.6, l'incorporamento del metallo nel supporto catalitico avviene per scambio ionico. Per determinare la quantità di metallo entrata nel supporto possiamo adottare due tecniche: la prima prevede la mineralizzazione della resina e l'analisi all'ICP; nella seconda si determina la quantità di metallo rimasto nella soluzione di metallazione tramite ICP e per differenza se ne stima la quantità entrata. Dato che la mineralizzazione dei supporti prevede condizioni drastiche, soluzioni di acidi forti a riflusso, e che in questo caso non esistono secondari di sottrazione del metallo dalla soluzione, si è deciso di quantificare il metallo scambiato per differenza. In questo modo l'unica accortezza è di recuperare quantitativamente le acque di metallazione, e portarle a volume noto mantenendo il pH acido, mediante aggiunta di di HCl.

Nella Tabella 3.4 sottostante sono elencati i sistemi catalitici sintetizzati, la quantità (mg) di metallo trovata all'analisi ICP, la percentuale di metallo entrata, la quantità (mg) di metallo incorporata, la massa di di resina (g) e la percentuale in peso di metallo nel supporto. Per le preparazioni #5, #6, #7 non sono state effettuate le analisi poiché è risultato che il complesso precursore utilizzato, $[M(NH_3)_4]^{2+}$, per rilascio di ammoniaca in seguito alla riduzione avvelenava il catalizzatore neutralizzando i siti acidi.

Tabella 3.4 Sistemi catalitici sintetizzati

Catalizzatore	mg metallo acque	% metallo entrato	mg metallo incorporato	g resina	% metallo
#1 A70/Co	0.65	99.14	75.31	3.0048	2.51
#2 A70/Fe	0.55	99.27	74.55	3.0030	2.48
#3 A70/Ni	0.76	99.01	74.87	3.0065	2.49
#4 A70/Cu	0.21	99.72	75.99	3.0040	2.53
#5 A70/Pd	nd	nd	nd	3.0336	nd
#6 A70/Pd	nd	nd	nd	3.0247	nd
#7 A70/Pt	nd	nd	nd	3.0281	nd
#8 A70/Ru	7.34	90.65	71.11	3.0196	2.35
#9 K1221/Ru	5.94	92.43	72.51	3.0098	2.41
#10 K1221/Cu	0.05	99.91	56.09	2.0600	2.72
#11 K1221/Ni	0.12	99.77	52.16	2.0463	2.55
#12 A70/Pd	0.37	99.29	52.01	2.0085	2.59
#13 K1221/Pd	4.43	91.51	47.72	2.0389	2.34
#14 K1221/Ru	24.81	50.34	25.14	2.0336	1.24
#15 K1221/Ru	0.06	99.88	48.09	2.0255	2.37
#16 K1221/Ru	0.13	99.73	48.05	2.0073	2.39
#17 A70/Ru	0.08	99.83	48.08	2.0255	2.37
#18 K1221/Cu	0.02	99.73	5.81	0.2250	2.58
#19 K1221/Ni	0.01	99.89	5.63	0.2235	2.52
#20 K1221/Ru	0.03	99.46	5.59	0.2221	2.52
#21 MN502/Ru	0.01	99.96	32.09	1.3014	2.47

Come si può osservare, la maggior parte dei complessi utilizzati hanno reagito quantitativamente, con rese di incorporamento superiori al 99%, portando così a materiali contenuti circa il 2.5% in peso di metallo. Solo con RuCl₃ l'incorporamento è risultato solo del 90%. Ciò è imputabile alla sua scarsa solubilità in acqua e molto probabilmente alla relativa lentezza di formazione di specie cationiche, come l'esaaquione, in soluzione. Il tentativo di accelerare l'idrolisi dei leganti cloro in ambiente acido, mediante l'aggiunta di HNO₃ alla soluzione di RuCl₃ non si è rivelato efficace: a fronte

di una maggiore solubilizzazione del complesso non è seguito un buon incorporamento del metallo che è caduto al 50%. Al contrario il rutenio nitrosil nitrato, $[\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{NO})]$, disponibile commercialmente in soluzione acquosa di HNO_3 , si è dimostrato un ottimo precursore, con uno scambio maggiore del 99.5% su base metallica.

3.3 Risultati delle prove di idrogenolisi

I risultati delle prove con esito positivo sono raccolti nella Tabella 3.5 sottostante. Solo i supporti contenenti rutenio hanno dimostrato attività catalitica, mentre gli altri metalli hanno dato esito negativo indifferentemente dalla resina utilizzata. I metalli non nobili utilizzati sono stati ferro, cobalto, rame e nichel. La mancata attività catalitica dei primi due metalli potrebbe essere causata dalla mancata riduzione, mentre per il rame e il nichel, tipici metalli utilizzati nell'idrogenazione e anche nell'idrogenolisi del glicerolo [15], la causa potrebbe risiedere nella bassa temperatura di conduzione della reazione, limite non superabile a causa della stabilità termica della resina.

In generale, i catalizzatori non sono stati preridotti, ma introdotti nel reattore sotto forma di resine contenenti gli ioni metallici forniti dai precursori. La riduzione del metallo è stata quindi condotta in situ, dato l'ambiente riducente realizzato all'interno del reattore. Chiaramente, mentre per i metalli nobili la riduzione è prevedibilmente facile, non è altrettanto vero per quelli più elettropositivi.

Per quanto riguarda invece l'insuccesso con palladio e platino, metalli tipicamente utilizzati nell'idrogenazione, la causa è principalmente imputabile al tipo di precursori utilizzati: i leganti ammoniacali presenti nel complesso precursore vengono liberati in seguito alla sua riduzione e l'ammoniaca neutralizza i siti acidi della resina; poiché la reazione di idrogenolisi avviene in due stadi, la mancata disidratazione acido-catalizzata impedisce la successiva reazione di idrogenazione metallo-catalizzata. Inoltre non è da escludere (comparazione dati idrogenazione Suppes) che sia necessaria una temperatura di reazione superiore, visto che i migliori catalizzatori di idrogenolisi sono generalmente attivi a temperature non inferiori a 150 °C [15].

In alcuni casi è stata tentata la pre-riduzione dei catalizzatori risultati non attivi, come K1221/Cu e K1221/Ni, e K1221/Ru con idrazina e K1221/Cu con H_2 ma ciò non ha

portato a nessun risultato positivo. Al contrario, la pre-riduzione di un catalizzatore a base di rutenio su K1221 ha portato alla perdita dell'attività in seguito al trattamento con idrazina, mentre la riduzione in autoclave provata sulla A70/Cu ha portato alla degradazione del supporto.

Inoltre, non è mai stato osservato l'acetolo, intermedio dato per isolabile in letteratura [17]. Una possibile causa risiede nel fatto che in queste condizioni se non avviene velocemente la sua idrogenazione si ri-idrata a glicerolo. Ricordiamo che la selettività dei prodotti, a causa della stima non precisa del glicerolo, è stata calcolata come rapporto tra moli prodotto su moli prodotti identificati. Per lo stesso motivo le conversioni indicate tra parentesi indicano la conversione calcolata attraverso le moli dei prodotti quantificati (1,2-PD, 1,3-PD, acetolo, glicole etilenico).

Tabella 3.5 Risultati positivi dei test catalitici

#	Cat.	m_{cat} (g)	T (°C)	P (bar)	H^+/S^a	M/S^a	Conv. ^b (%)	Sel. (%)		
								1,2-PD	1,3-PD	C ₂ H ₆ O ₂
9	K1221/Ru	0.2385	138	90	3.47	0.54	14.9 (12.5)	61.0	38.6	-
11	A70/Ru	0.1446	138	80	3.39	0.33	0.8 (18.5)	45.8	27.7	26.5
15	Ru/C 5% + A70	0.0377 + 0.1430	138	75	3.35	0.17	42 (25)	53.6	20.9	25.5
20	K1221/Ru ^c	0.4870	138	90	7.08	1.11	13.9 (>26)	58.3	21.9	19.8
21	K1221/Ru + K1221	0.2318 + 0.2236	138	90	6.62	0.53	11.5 (13)	61.0	39.0	-
22	Pd/C 10%	0.1336	138	90	-	0.12	0.5 (5)	100	-	-
23	K1221/Ru ^d	0.2311	138	90	3.36	0.26	0 (5)	-	-	-

#	Cat.	m_{cat} (g)	T (°C)	P (bar)	H^+/S^a	M/S^a	Conv. ^b (%)	Sel. (%)		
								1,2- PD	1,3- PD	C ₂ H ₆ O ₂
24	K1221/Ru ^d + K1221	0.2330 + 0.2412	138	90	6.89	0.53	0	-	-	-
27	A70/Ru ^c	0.2836	138	90	6.65	0.65	13 (9)	100	-	-
33	K1221/Ru ^f	0.2248	138	90	3.27	0.51	25 (18)	37	33	30
34	A70/Ru ^f	0.1446	138	90	3.39	0.33	10.5 (17)	43	29	28
35	K1221/Ru ^g	0.2221	138	90	3.23	0.51	0	-	-	-
36	K1221/Ru ^f	0.2221	138	90	3.23	0.51	16 (17)	41	30	29
37	K1221/Ru ^{f,h}	0.2221	138	90	6.46	1.01	24 (32)	39	30	31
38	K1221/Ru ^{f,j}	0.2257	138	90	1.64	0.26	0 (8)	41	30	29
39	K1221/Ru ^f	0.2250	170	90	3.27	0.51	30 (17+altro)	40.5	27.6	31.9

a: mol H⁺/mol S (= glicerolo), %; b: dal bilancio del glicerolo (dal bilancio dei prodotti osservati mediante GC); c: massa doppia di catalizzatore; d: catalizzatore preparato da RuCl₃ disciolto in HNO_{3(aq)}; e: catalizzatore macinato (100-180 μm); f: catalizzatore preparato da [Ru(NO₃)₃(NO)]; g: catalizzatore preridotto con idrazina pre-immobilizzata sulla resina; h: 10 % di glicerolo in acqua; j: 40 % di glicerolo in acqua.

Per quanto concerne il supporto utilizzato, la Lewatit K1221 si è rivelato il supporto migliore. Poiché i dati della tabella precedente sono stati ottenuti tutti in prove della durata di 10 ore, le conversioni osservate riflettono, in prima approssimazione, la produttività media dei catalizzatori in questo arco di tempo. Poiché le prove sono effettuate mantenendo uguale la quantità nominale dei gruppi solfonici, il miglior risultato di questa resina è imputabile alla sua morfologia di tipo gel che garantisce probabilmente una maggiore disponibilità dei siti acidi, grazie all'estesa capacità di

rigonfiamento. Ciò appare dal fatto che il suo contenuto di gruppi solfonici per unità di volume sia maggiore rispetto a quella della resina A70, nonostante il contenuto per unità di massa sia minore. Ciò implica che quando le resine sono rigonfiate tutti (o gran parte de) i gruppi solfonici della K1221 sono chimicamente disponibili. Nella A70, macroreticolare e quindi poco rigonfiabile, la maggior parte dei gruppi solfonici, collocati in zone scarsamente rigonfiabili, restano no disponibili. In linea con questa ipotesi sembra possibile aumentare l'attività dei catalizzatori ottenuti da A70 se li si macina (100-180 μm , prova 27). La macinazione porta ad un aumento di area superficiale dei materiali e quindi all'esposizione ai reagenti di gruppi solfonici non disponibili nella resina integra. Appare inoltre interessante il fatto che il catalizzatore ottenuto da RuCl_3 su A70, macinato, sia completamente selettivo verso l'1,2-propandiolo, anche se il dato dev'essere valutato con cautela, vista la conversione relativamente bassa a cui è stato registrato.

La prima prova effettuata, comunque, è stata la riproduzione degli esperimenti di Tomishige, utilizzando l'A70 anziché l'A15. Tuttavia, la temperatura era di 20°C maggiore e ciò ha avuto come conseguenza una maggiore conversione del glicerolo. Il nostro sistema infatti ha segnato una conversione del 42% contro il 21% di Tomishige, ma con una selettività del 53.6% contro il 76.7%. Va peraltro notato che la temperatura da noi applicata è di 60 °C inferiore rispetto a quella impiegata da Suppes (140 contro 200 °C).

Confrontando le prove 1, 33 e 39 è stato possibile valutare l'effetto della temperatura sulla reazione (Figura 3.1). Queste prove condotte a 95°C, 138°C e 170°C hanno evidenziato come al di sotto dei 100°C la reazione non avvenga, mentre aumentando la temperatura si ha aumento, circa lineare, della conversione del glicerolo. Tuttavia, si può notare che il calcolo della conversione attraverso le moli dei soli prodotti osservati, il bilancio di massa non si chiude, forse per la produzione di prodotti di degradazione non rilevabili nel gas-cromatogramma (per esempio gas, come CO_2 , o alcoli leggeri non risolti dal solvente). Poiché la discrepanza aumenta al crescere della temperatura, è probabile che con questi catalizzatori essa favorisca la formazione dei prodotti non rilevabili.

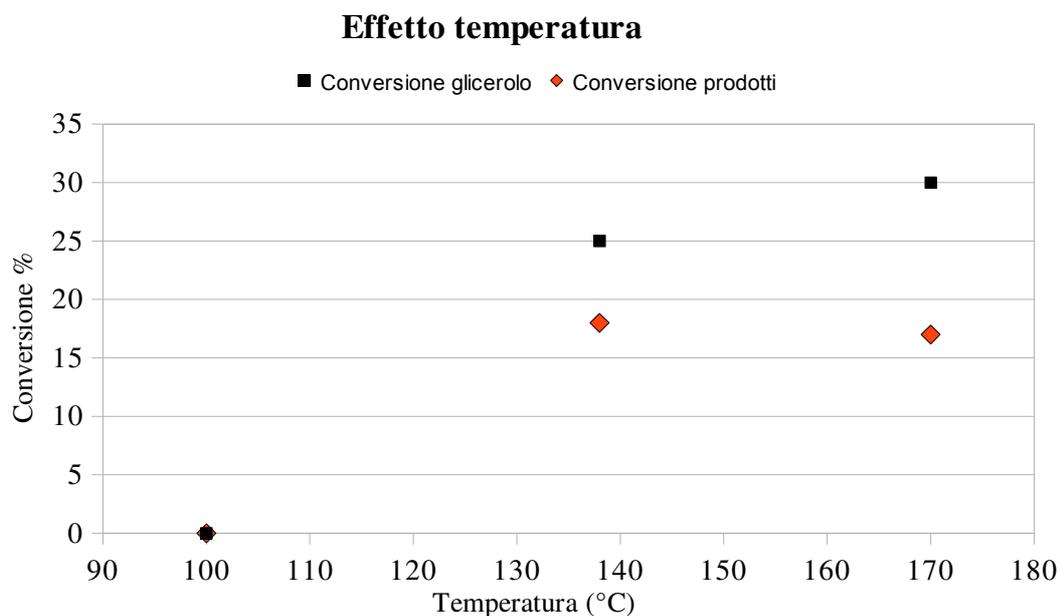


Figura 3.1 Studio effetto della temperatura

Dal confronto delle prove 33, 37 e 38 è stato valutato l'effetto della concentrazione del glicerolo utilizzando catalizzatori di rutenio ottenuti dal precursore nitrosilico (Figura 3.2). Analizzando i dati di conversione emerge che scendendo al 10% di glicerolo in acqua, rispetto alla concentrazione standard del 20 % non si ha alcuna variazione, mentre la conversione si abbassa rapidamente alla concentrazione del 40%. Tuttavia, se si calcola la conversione dal bilancio di massa dei soli prodotti il risultato cambia e assume un andamento lineare. Paradossalmente, però, la conversione calcolata in questo modo risulta maggiore di quella ottenuta direttamente dalla diminuzione della concentrazione di glicerolo rispetto al valore iniziale. Questa circostanza sembra implicare che l'analisi del glicerolo nelle miscele di reazione possa essere affetta da un errore in eccesso, per cui la conversione ottenuta da suo bilancio di massa è talvolta sottostimata.

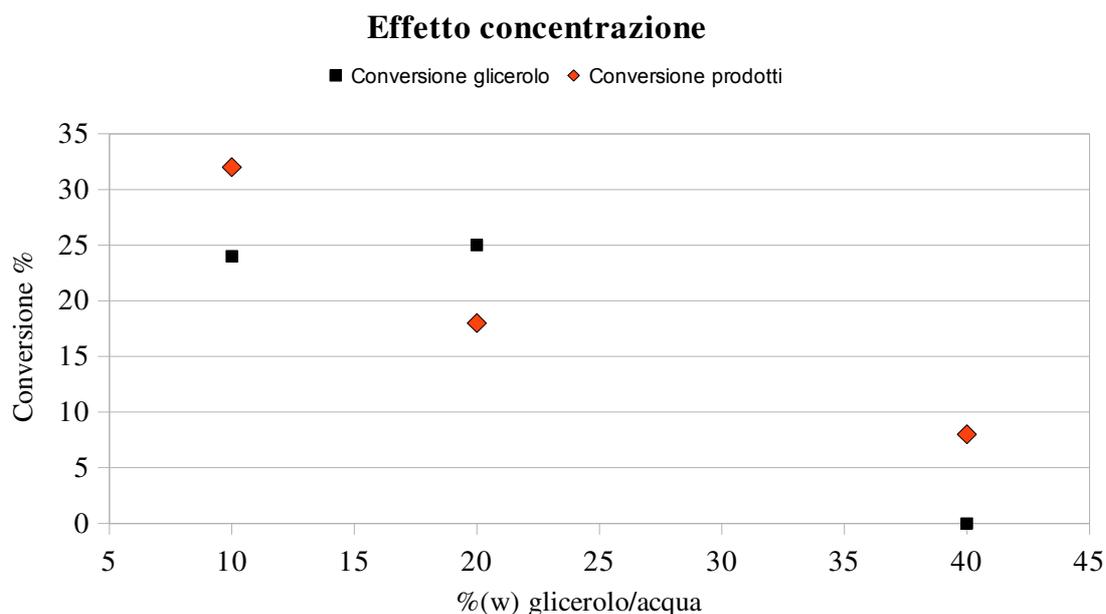


Figura 3.2 Studio effetto della concentrazione della soluzione di glicerolo

Un'ulteriore valutazione è stata effettuata sull'effetto della quantità del catalizzatore e del precursore di rutenio utilizzato, sulla base delle prove 9, 20, 21 e 36 (Figura 3.3). Nelle prime tre prove si è utilizzata la K1221 metallata con RuCl_3 , mentre per la prova 36 il catalizzatore era stato preparato dal $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$. Inoltre le prime tre prove differiscono per l'uso di quantità diversa di catalizzatore, doppia nella prova 20 (viene raddoppiata la quantità dei siti acidi e del metallo). Nella prova 21 viene invece aggiunta una quantità di K1221 non metallata pari a quella di K1221 metallata, al fine di raddoppiare solo la quantità dei siti acidi. Dai risultati riportati nel grafico sottostante emerge come variando le quantità del catalizzatore la selettività su 1,2-PD rimane invariata così come la conversione del glicerolo. Aumentando la quantità di metallo e siti acidi osserviamo la formazione del glicole etilenico a discapito del 1,3-PD. Aumentando solo la quantità dei siti acidi non si osserva nessun cambiamento. Questo dato sembra suggerire che lo stadio determinante della reazione sia l'idrogenazione metallo-catalizzata degli intermedi derivati dalla disidratazione del glicerolo. Considerando questa reazione all'equilibrio (peraltro verosimilmente poco spostato a sinistra, dato che si lavora in solvente acquoso) la possibilità di ottenere i prodotti finali dipenderà dal fatto che l'idrogenazione, irreversibile, sia relativamente rapida. Questo

permetterebbe anche di spiegare la diversa selettività che si osserva in funzione del precursore di rutenio utilizzato. E' possibile che da precursori diversi si formino nanoparticelle metalliche con caratteristiche morfologiche diverse (dimensioni, forma, regolarità della superficie) per cui varino, da un catalizzatore all'altro le velocità relative di idrogenazione di eventuali diversi intermedi di disidratazione (considerati in equilibrio fra loro).

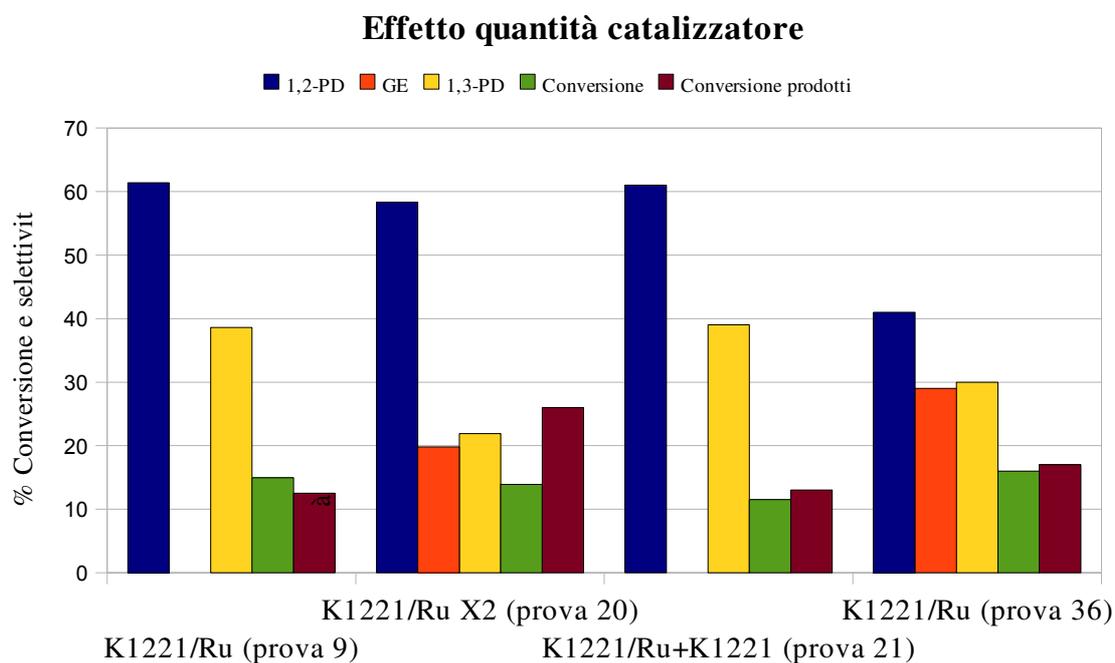


Figura 3.3 Studio effetto quantità catalizzatore

Dato che dal confronto tra la prova 9 e 36 abbiamo visto che il precursore gioca un ruolo nelle selettività della K1221, confrontiamo ora le prove 11 e 34 con lo scopo di capire come il precursore influenzi la selettività e la conversione della A70 (Figura 3.4). In questo caso l'utilizzo di RuCl_3 (prova 11) o del $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ (prova 34) non ha nessuna influenza sulla selettività mentre è difficile valutarne l'effetto sull'attività, visto che le conversioni basate sul bilancio di massa del glicerolo sono inferiori rispetto a quelle basate sul bilancio dei prodotti rilevati.

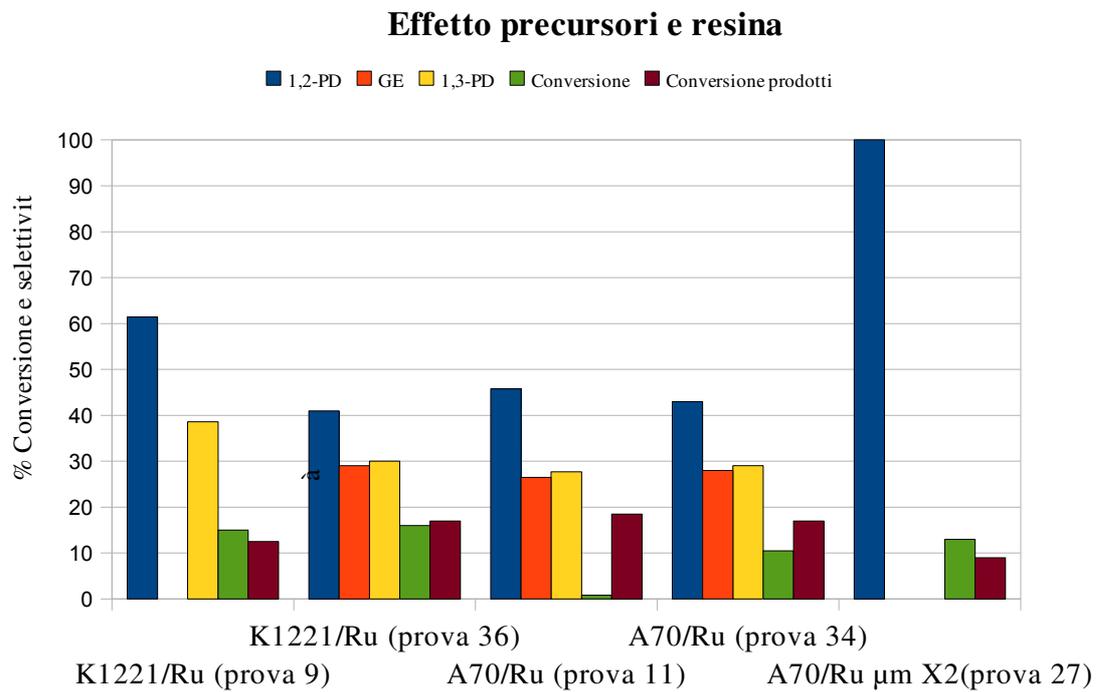


Figura 3.4 Studio dell'effetto del precursore e del tipo di resina

Capitolo 4

Conclusioni

Nell'ambito della presente Tesi di laurea, sono stati preparati catalizzatori bifunzionali basati su resine polistireniche solfonate che risultano attivi nella reazione di idrogenolisi del glicerolo. Tali sistemi lavorano in condizioni comparabili a quelle riportate da Tomishige e collaboratori, che hanno impiegato una miscela fisica di una resina acida e di Ru/C per catalizzare rispettivamente le reazioni di disidratazione del glicerolo e di idrogenazione dell'acetolo. Tra i metalli considerati nel presente lavoro di Tesi, solo il rutenio ha permesso di ottenere catalizzatori attivi nelle condizioni di reazione considerate; gli altri metalli, Ni, Pd, Pt, Cu, Co e Fe, richiedono probabilmente temperature di reazione nettamente più elevate. Nel caso di Pd e Pt è inoltre verosimile che la scelta dei complessi ammoniacali come precursori abbia comportato la neutralizzazione dei siti acidi necessari per lo stadio di disidratazione.

Rispetto ad altri sistemi bifunzionali noti [15, 19, 30], i catalizzatori ottenuti, sebbene operativi pressioni di idrogeno più elevate (80-90 bar vs < 20 bar), non appaiono particolarmente più attivi e presentano selettività inferiori. Tuttavia, le temperature impiegate in questi sistemi di letteratura sono nettamente superiori (superano i 200°C) e le condizioni di reazione utilizzate nell'ambito di questa Tesi di laurea non sono state ottimizzate, in particolare per quanto riguarda la pressione di idrogeno.

I risultati ottenuti indicano che le reazioni di disidratazione del glicerolo e di idrogenazione dell'acetolo non sono tra loro indipendenti. In particolare, la mancata osservazione di acetolo o altri intermedi di disidratazione suggerisce che esso venga idrogenato immediatamente; in caso contrario, esso non è comunque rilevabile in quantità apprezzabile. Ciò suggerisce a sua volta che la reazione di disidratazione sia all'equilibrio (poco spostato a destra a causa dell'ambiente acquoso) e che una veloce

idrogenazione sia indispensabile per la conversione del substrato.

Sembra essere utile, come possibile sviluppo, lo studio della reazione di idrogenolisi in mezzi non acquosi inerti nelle condizioni operative, in modo da favorire sia la disidratazione che l'idrogenazione mediante l'impiego di solventi in cui l'idrogeno risulti più solubile che in acqua.

Una delle difficoltà emerse nel presente lavoro di Tesi è connessa con la determinazione quantitativa delle concentrazioni delle specie presenti nella miscela di reazione, in particolare del glicerolo. Il metodo gas-cromatografico impiegato è quello comunemente utilizzato, ma forse, ci si potrebbe rivolgere a tecniche di cromatografia liquida, data la scarsa volatilità del glicerolo, che potrebbe in qualche modo essere collegata alle difficoltà di analisi incontrate.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Strumentazione ed apparecchiatura utilizzata

Le strumentazioni e le apparecchiature utilizzate in questo lavoro sono elencate nella Tabella 5.1 sottostante.

Tabella 5.1 Strumentazione

<i>Gascromatografo-FID</i>	Shimadzu GC-2014 colonna capillare: Innowax 19095N-126, 60m ID 0.53 mm film 1 μm
<i>Autoclave</i>	Autoclave Engineers in acciaio, volume interno 90 ml con agitatore meccanico con motore magnetico e fasce riscaldanti

5.2 Solventi

Di seguito sono elencati tutti i reagenti e i solventi utilizzati (Tabella 5.2).

Tabella 5.2 Solventi utilizzati nel presente lavoro di Tesi

<i>Reagente</i>	<i>Formula</i>	<i>Produttore</i>	<i>Lotto</i>
Amberlyst A70	Resina PS, DVB solfonata	Rohm & Haas	0002867001
Lewatit K1221	Resina PS, DVB solfonata	Bayer	nd
Hypersol-Macronet MN502	Resina PS, DVB solfonata	Purolite	nd
Idrogeno	H ₂	Air Liquid	7051

Acido Solforico	H ₂ SO ₄	Carlo Erba	04920100
Metanolo	CH ₃ OH	Aldrich	
Nichel(II) nitrato esaidrato	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	nd	nd
Cobalto(II) nitrato esaidrato	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	nd	nd
Ferro(III) nitrato nonaidrato	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	nd	nd
Rame(II) solfato anidro	CuSO ₄	Vetron	085151202
Palladio(II) tetrammino solfato	[Pd(NH ₃) ₄]SO ₄	Alfa Aesar	nd
Platino(II) tetrammino cloruro monoidrato	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]·H ₂ O	Strem	143863-5
Palladio(II) acetato	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	nd	nd
Palladio su carboni attivi 10%	Pd ⁰	Fluka AG	nd
Rutenio su carboni attivi 5%	Ru ⁰	Alfa Aesar	DKR0015
Nichel(II) cromite	NiCr ₂ O ₄	Alfa Aesar	L04M58
Rutenio(III) tricloruro	RuCl ₃ ·H ₂ O	JMC	065095
Rutenio(III) nitrosil nitrato	Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y x+y=3	Aldrich	MKBB5061
Glicerolo	C ₃ H ₈ O ₃	Alfa Aesar	H16Q57
n-butanolo	C ₄ H ₁₀ O	Aldrich	01255MB-204
n-butanolo	C ₄ H ₁₀ O	Lab Scan	5143/1
1,2-propandiolo	C ₃ H ₈ O ₂	Alfa Aesar	JLM59547
1,3-propandiolo	C ₃ H ₈ O ₂	Alfa Aesar	10122691
Glicole etilenico	C ₂ H ₆ O ₂	Carlo Erba	3A133143C
Acetolo (hydroxyacetone)	C ₃ H ₆ O	Alfa Aesar	86002147
Idrazina	N ₂ H ₄	Aldrich	508200-032

5.3 Trattamento preliminare della resina Amberlyst 70

Le resine commerciali presentano al loro interno delle impurezze e dei conservanti, che è indispensabile rimuovere, prima di utilizzarle. A tal fine è sufficiente lavare la resina con dell'acqua. La resina A 70 è stata perciò caricata in una opportuna colonna di vetro, munita di rubinetto e setto filtrante, con circa un volume di acqua deionizzata pari a

cinque volte il volume della resina. Dopo aver agitato bene si è lasciato fluire lentamente il liquido, circa 150 ml/h. La presenza del conservante e delle impurezze si manifesta con la tenue colorazione gialla delle acque. Nel nostro caso, la colorazione non è apparsa, forse perché la resina era già stata lavata. Per sicurezza è stato effettuato anche un lavaggio di uguale volume con H₂SO₄ 0.1 M e, successivamente, con acqua fino a neutralità delle acque madri (la resina mantiene l'acidità, ma la soluzione resta neutra).

A questo punto la resina è stata recuperata mediante filtrazione su gooch G3, e seccata in stufa ventilata a 55°C, per circa 24 ore e a 8 mbar per 48 ore. Dopo tale periodo la resina appariva secca; in realtà una certa quantità d'acqua è sempre presente all'interno ed essendo in grado di assorbire l'acqua dall'atmosfera bisognerebbe adottare procedure standardizzate di essiccamento in caso si vogliano avere confronti precisi. Ai nostri fini ciò non è fondamentale, comunque abbiamo cercato di ripetere questa procedura il più fedelmente possibile.

La resina secca è stata poi trasferita e conservata in un contenitore con chiusura ermetica in polietilene.

5.4 Trattamento preliminare della resina Lewatit K1221

Per il lavaggio della resina Lewatit K1221 è stato seguito un procedimento simile a quanto descritto precedentemente per la resina Amberlyst 70. In questo caso però, dopo la prima aggiunta di acqua, si è notata subito la colorazione delle acque di colore marrone. Il di lavaggio in flusso è continuato fino alla completa decolorazione delle acque madri e questo ha richiesto un giorno di lavaggio. In questo caso non è stata usata la soluzione di acido solforico in quanto era stata accertata l'estrazione del conservante. L'essiccamento e lo stoccaggio è avvenuto come descritto in precedenza.

5.5 Trattamento preliminare della resina Purolite MN502

Per il lavaggio di questo supporto è stata utilizzata una procedura del tutto simile a

quella illustrata per l'Amberlyst A70. Avendo solamente circa 1.5 g di resina, i lavaggi sono stati effettuati su un gooch G4 caricando circa 100 ml di acqua per ciclo di lavaggio. L'acqua è stata lasciata defluire inizialmente per gravità e, solo dopo alcuni minuti, è stata utilizzata una pompa. Il lavaggio è stato ultimato in circa 5'. Fin dai primi cicli di lavaggio le acque madri apparivano incolori, al terzo ciclo si è effettuato un lavaggio con una soluzione di H₂SO₄ 0.1M. Sono stati condotti altri tre lavaggi, uno dei quali è durato tutta la notte. L'indomani la resina è stata messa a seccare in stufa a ca. 8 mbar e a 70°C. Dopo circa 22 ore la resina è stata stoccata in un contenitore di polipropilene, in attesa della metallazione.

5.6 Procedura generale di sintesi dei catalizzatori resina-metallo

Tutte le beute utilizzate vanno lavate con circa 50 ml di una soluzione 10 M di HCl per allontanare eventuali inquinanti che possono portare alla riduzione dei metalli più nobili. Se la riduzione avvenisse prima dell'aggancio del precursore alle catene polimeriche, si perderebbe il controllo esercitato dal reticolo polimerico sulla crescita del cluster metallico o, nella peggiore delle ipotesi, la precipitazione del metallo sotto forma di colloidali. Questa procedura, utilizzata come linea guida, è stata eseguita per la sintesi dei sistemi catalitici. Eventuali modifiche alla sintesi sono dovute non tanto al tipo di resina, che in questo lavoro di Tesi è del tipo polistirene solfonato-divinilbenzene, ma al tipo di complesso metallico impiegato.

Circa 3 g di resina sono stati pesati, trasferiti in beuta da 250 ml e lasciati a rigonfiare per almeno due ore con circa 30 ml d'acqua deionizzata. La quantità d'acqua deve essere sufficiente a garantire il completo rigonfiamento della resina e non troppo elevata per non diluire eccessivamente la soluzione del precursore metallico.

Durante il rigonfiamento sono state preparate le soluzioni contenenti il metallo. E' stata pesata e disciolta nella minima quantità d'acqua, circa 5-10 ml, una quantità di precursore tale da avere il 2.5% in peso di metallo nel prodotto finale. Passato il tempo necessario al rigonfiamento, le soluzioni sono state trasferite quantitativamente nelle beute, le quali sono state poste nell'agitatore meccanico. Durante l'agitazione è possibile

osservare la progressiva decolorazione della soluzione, accompagnata dalla tenue colorazione dalla resina. Ciò è indice dell'aggancio del precursore metallico ai gruppi solfonici della matrice polimerica. Le beute sono state lasciate sotto agitazione meccanica per circa 20 ore, periodo per cui si è verosimilmente certi che lo scambio sia completamente avvenuto.

Le resine metallate sono state recuperate mediante filtrazione sotto vuoto su gooch G3, e lavate con acqua deionizzata (3x10 ml) al fine di eliminare l'eccesso di metallo non legato alla resina. Infine, sono state recuperate le acque madri per quantificare attraverso l'analisi ICP la quantità di metallo non scambiato e determinare il tenore di metallo dei catalizzatori.

5.7 Sintesi dei catalizzatori resina/metallo (Ni, Co, Fe, Cu, Pt)

Per la sintesi di questi catalizzatori è stata seguita la procedura sopra descritta sia che si usasse come supporto la resina Amberlyst A70 o la resina Lewatit K1221. Le pesate del supporto e del precursore metallico sono indicate in Tabella 5.3.

Per la metallazione con Ni(II) è stato utilizzato come precursore il complesso il $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, di colore verde, che mantiene questa colorazione in soluzione acquosa. Durante la metallazione è stata osservata la decolorazione della soluzione, mentre la resina assumeva sfumature color verde.

Il precursore di Co(II) utilizzato è stato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, complesso di colore rosa-aragosta che colora la soluzione di magenta chiaro. Anche in questo caso, dopo un'ora di reazione, la decolorazione della soluzione è evidente e si notano maggiormente i riflessi rossastri sulla resina.

Per incorporare il Fe(III) è stato utilizzato $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, complesso di colore viola che una volta disciolto in acqua produce una soluzione arancione. Dopo circa un'ora di reazione, oltre alla decolorazione della soluzione, la resina appare più scura.

Per la l'aggancio di Cu(II) è stato utilizzato CuSO_4 anidro, complesso azzurrino, che produce una soluzione del medesimo colore dopo dissoluzione in acqua deionizzata. Dopo circa mezz'ora di reazione con le matrici macromolecolari, le soluzioni

apparivano già incolori.

Per la metallazione con Pt(II) è stato utilizzato $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, complesso di colore bianco che produce, in seguito alla dissoluzione in acqua deionizzata, una soluzione incolore. In questo caso non è possibile valutare visivamente lo scambio ionico.

5.8 Sintesi dei catalizzatori resina/Ru

Per quanto riguarda la preparazione dei catalizzatori contenenti rutenio sono state adottate tre diverse procedure diverse a seconda del diverso precursore utilizzato. Tutte le tre tipologie di sintesi si basano sulla metodologia sopra descritta: di seguito perciò si indicheranno solamente gli accorgimenti utilizzati nei vari casi.

La prima tipologia di sintesi prevede l'uso di RuCl_3 come precursore. Questo complesso, di colore verde scuro, colora fortemente la soluzione di grigio-nero rendendola completamente opaca. Data la sua scarsa solubilità in acqua, è stato necessario porre il pallone a riflusso in un bagno a olio termostato a 150°C per circa 20 ore. Dopo tale periodo le acque mantenevano una certa colorazione, ciò è indice che lo scambio non è avvenuto completamente. Le analisi mediante ICP confermano questa ipotesi.

La seconda tipologia di sintesi si differenzia dalla prima per la scelta di utilizzare 5 ml di HNO_3 concentrato come solvente. Come ipotizzato il complesso si scioglie più facilmente e non è necessario scaldare la miscela di reazione a riflusso. Poiché dall'analisi mediante ICP emerge, contrariamente a quanto atteso, un aggancio limitato di precursore metallico, perciò questa strategia è stata abbandonata.

La terza tipologia prevede l'uso di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{y-x+y=3}$. Questo complesso è disponibile commercialmente in soluzione diluita in HNO_3 contenente 1.5% di Ru(III). Già dopo i primi 20' di reazione è possibile apprezzare la perdita di colore della soluzione che da marrone diviene incolore. L'analisi mediante ICP ha confermato che questo precursore garantisce uno scambio ionico soddisfacente, perciò per le successive sintesi è stato utilizzato questo approccio sintetico.

5.9 Sintesi dei catalizzatori resina/Pd

Nella sintesi dei catalizzatori resina-Palladio in un primo momento è stato utilizzato come precursore $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$. Questo complesso è di colore bianco e produce una soluzione incolore per dissoluzione in acqua deionizzata. In un secondo momento è stato utilizzato $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, poiché l'ammoniaca rilasciata durante il processo di riduzione del metallo reagisce con i gruppi acidi della resina annullando così l'effetto catalitico nella reazione di disidratazione. Il palladio acetato è un composto insolubile in acqua, di colore marrone, perciò è necessario utilizzare come solvente THF. Le soluzioni, circa 20 ml, appaiono di colore arancio-marrone. Dopo 30 minuti di reazione si nota che la miscela di reazione contenente la resina A70 si è decolorata maggiormente: la causa non è nella maggiore acidità, ma nella morfologia del materiale che consente una migliore diffusione dei reagenti. Dopo circa 20 ore di reazione le resine hanno assunto una colorazione nera ed il liquido surnatante ha assunto un colore grigio. Questa evidenza è un chiaro indice dell'avvenuta riduzione del metallo. Il materiale è stato recuperato mediante filtrazione su gooch G3, lavato con circa 25 ml di THF e seccato in stufa ventilata a 70°C per 48 ore. Le acque madri vengono portate a piccolo volume mediante trattamento con evaporatore rotante e trattate con circa 25 ml di acqua regia a caldo fino all'ottenimento di una soluzione trasparente di colore giallo arancio. La soluzione è stata portata a volume in matraccio da 250 ml con acqua deionizzata ed il suo contenuto di metallo è stato determinato mediante analisi ICP.

5.10 Preparazione di catalizzatori resina/metallo con particelle di 100-180 μm

A causa della bassa conversione del sistema A70/Ru, da RuCl_3 , il catalizzatore è stato frantumato per aumentare la superficie specifica del catalizzatore. A tal fine circa 1.5 g di catalizzatore è stato frantumato con un macinatore ad impatto; è stata poi frazionata e raccolta, usando dei vagli, la frazione compresa tra 100 e 180 μm .

5.11 Pre-trattamento con idrazina dei catalizzatori A70/Cu, A70/Ni, A70/Fe, A70/Co e K1221/Cu

Per verificare se la pre-reduzione del supporto possa avere un effetto sulle proprietà catalitiche dei materiali i seguenti catalizzatori che non hanno dato alcuna conversione sono stati trattati con una soluzione di idrazina: A70/Cu, A70/Ni, A70/Fe, A70/Co e K1221/Cu. La quantità di catalizzatore necessaria per effettuare il test catalitico circa 200 mg, è stata lasciata rigonfiare in qualche ml d'acqua con agitazione per circa un'ora. Sono stati inizialmente aggiunti alla miscela di reazione 10 μ l di idrazina al 98% (la quantità stechiometrica è di 2 μ l); poiché dopo circa 10' non è stata riscontrata alcuna reazione, sono stati aggiunti altri 10 μ l di riducente. Dopo l'aggiunta il solido diviene più scuro (tra il marrone e il verde scuro) mentre la soluzione rimane incolore. È importante che la soluzione non mostri colorazioni perché ciò può essere indice di rilascio di metallo da parte della resina. Dopo circa 45' le resine sono state recuperate mediante filtrazione su gooch G3 e lavate 5 volte con qualche ml di acqua deionizzata, per eliminare l'idrazina in eccesso.

5.12 Sintesi di catalizzatori resina-metallo (K1221 Cu, Ni, Ru) pre-ridotti, mediante aggancio di ioni idrazonio al supporto polimerico

La quantità di resina necessaria per effettuare un test catalitico, circa 200 mg, è stata lasciata rigonfiare per almeno due ore. Sono stati quindi aggiunti 1.74 ml di N_2H_4 , quantità in eccesso di circa 100 volte rispetto a siti acidi. Si lascia reagire sotto agitazione per due ore a temperatura ambiente. Il prodotto viene recuperato mediante filtrazione su gooch G3 e lavato con acqua deionizzata (5x10 ml). La preparazione dei catalizzatori segue la procedura descritta nel paragrafo 5.5.

5.13 Pre-riduzione di K1221/Cu con H₂ in autoclave

La quantità esatta di catalizzatore necessaria per effettuare il test catalitico è stata rigonfiata all'interno del reattore con circa 10 ml di metanolo per 2 ore a temperatura e pressione ambiente. Dopo tre cicli di lavaggio del reattore con ca. 5 bar di H₂, è stato alimentato H₂ fino ad una pressione di 20 bar a temperatura ambiente. La reazione è stata condotta per 2 ore, con un'agitazione di circa 20 rpm, a temperatura ambiente senza che il materiale mostrasse segni evidenti di riduzione. La reazione è stata condotta ulteriormente per un'ora a 55°C alla pressione di 20 bar e per un'ora a 80°C (alla pressione di 20 bar) senza registrare evidenze della riduzione del metallo. La reazione di riduzione viene quindi condotta nelle condizioni utilizzate per le prove di catalisi (138°C, 90 bar di H₂, 60 rpm) per 10 ore. In seguito al trattamento il materiale appare opaco e di colore arancio, di intensità variabile a seconda delle particelle. Sono state inoltre rilevate alcune incrostazioni di colore bianco sia sul fondo del bicchierino (all'esterno), che sulla guarnizione e nella relativa sede. La caratterizzazione IR del materiale suggerisce che il deposito sia un prodotto di degradazione della resina. La resina è stata lavata 5 volte su gooch con abbondante acqua deionizzata, al fine di allontanare il metanolo.

5.14 Prospetto riassuntivo dei catalizzatori sintetizzati

Tabella 5.3 Sistemi catalitici sintetizzati

#	Supporto	Precursore	Solvente	Peso supporto (g)	Pesata complesso (g)	% nominal emetallo in peso
1	A70	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	H ₂ O	3.0048	0.3790	2.5
2	A70	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	H ₂ O	3.0030	0.5433	2.5
3	A70	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	H ₂ O	3.0065	0.3747	2.5
4	A70	CuSO ₄ anidro	H ₂ O	3.0040	0.1914	2.5
5	A70	Pd(NH ₃) ₄ SO ₄	H ₂ O	3.0336	0.1950	2.5
6	A70#2	Pd(NH ₃) ₄ SO ₄	H ₂ O	3.0247	0.1941	2.5
7	A70	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ H ₂ O	H ₂ O	3.0281	0.1406	2.5
8	A70	RuCl ₃ H ₂ O	H ₂ O	3.0196	0.1610	2.5
9	K1221	RuCl ₃ H ₂ O	H ₂ O	3.0098	0.1601	2.5
10	K1221	CuSO ₄ anidro	H ₂ O	2.0600	0.1410	2.5
11	K1221	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	H ₂ O	2.0463	0.2588	2.5
12	A70	Pd(CH ₃ CO ₂) ₂	THF	2.0085	0.1106	2.5
13	K1221	Pd(CH ₃ CO ₂) ₂	THF	2.0389	0.1105	2.5
14	K1221	RuCl ₃ H ₂ O	HNO ₃	2.0336	0.1025	2.5
15	K1221	Ru(NO) (NO ₃) _x (OH) _y x+y=3	H ₂ O	2.0255	3 ml (sol 1,5% di Ru)	2.5
16	K1221#2	Ru(NO) (NO ₃) _x (OH) _y x+y=3	H ₂ O	2.0073	3 ml (sol 1,5% di Ru)	2.5
17	A70	Ru(NO) (NO ₃) _x (OH) _y x+y=3	H ₂ O	2.0255	3 ml (sol 1,5% di Ru)	2.5
18	K1221	CuSO ₄ anidro	H ₂ O	0.2250	0.0146	2.5
19	K1221	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	H ₂ O	0.2235	0.0279	2.5
20	K1221	Ru(NO) (NO ₃) _x (OH) _y x+y=3	H ₂ O	0.2221	0,35 ml (sol 1,5% di Ru)	2.5
21	MN 502	Ru(NO) (NO ₃) _x (OH) _y x+y=3	H ₂ O	1.3014	2 ml (sol 1,5% di Ru)	2.5

5.15 Preparazione delle soluzioni glicerolo/acqua utilizzate nei test di idrogenolisi

Le soluzioni glicerolo/acqua utilizzate nei test di idrogenolisi sono state preparate aggiungendo ad una quantità pesata di glicerolo una quantità di acqua deionizzata tale da ottenere il titolo voluto. Nella tabella sottostante sono riportate le pesate e il relativo titolo di glicerolo.

Tabella 5.4 Soluzioni di glicerolo preparate

<i>Soluzioni</i>	<i>Peso glicerolo (g)</i>	<i>Peso soluzione (g)</i>	<i>%(w) glicerolo</i>	<i>Prove</i>
#1	10.0317	50.0010	20.06	1-10
#2	10.0685	50.4298	19.97	11-19
#3	10.2060	50.2798	20.30	20-25
#4	10.1085	50.1502	20.16	26-33
#5	10.0600	50.0577	20.10	34-42
#6	3.9595	9.9970	39.61	38

5.16 Procedura sviluppata per le prove di idrogenolisi del glicerolo

La procedura utilizzata nel presente lavoro di Tesi per le prove di idrogenolisi del glicerolo si basa sulle condizioni riportate da Tomishige [O]. Le reazioni sono state condotte in un'autoclave in acciaio, termostata e munita di agitazione magnetica. 5 ml di soluzione di glicerolo e il catalizzatore sono stati caricati in un bicchierino, appositamente costruito per essere introdotto nell'autoclave. Per eliminare tutto l'ossigeno presente all'interno del reattore sono stati effettuati tre cicli di “spurgo” con circa 10 bar di H₂ sotto agitazione (70 rpm). Il sistema è stato scaldato a 138°C ed è stato quindi alimentato H₂ fino ad una pressione totale di 80-90 bar. Il tempo di reazione di 10 ore è stato impostato, a partire dal raggiungimento della temperatura di esercizio, attraverso una presa temporizzata.

Terminata la reazione le fasi di work-up prevedevano:

- raffreddamento e depressurizzazione dell'impianto;
- rimozione del catalizzatore mediante filtrazione della miscela di reazione;
- diluizione con metanolo a volume noto (50 ml) della miscela di reazione e successiva ulteriore diluizione 1:12.5 con metanolo (400 μ l a 5 ml);
- analisi gas cromatografica della soluzione.

La separazione del catalizzatore dalla soluzione è stata condotta mediante filtrazione su gooch G3, sotto vuoto con pompa a membrana. E' stata eventualmente la filtrazione su celite, in caso di forte degradazione meccanica del catalizzatore, evidenziata dalla colorazione della miscela di reazione. Il solido è stato lavato tre volte con ca. 5 ml di metanolo ciascuna. La fase liquida è stata quindi diluita a 50 ml con metanolo e trattata con ultrasuoni per 10', per favorire la dissoluzione della miscela di reazione. La soluzione da iniettare al gascromatografo è stata preparata diluendo con metanolo al volume totale di 5 ml la miscela di 400 μ l di soluzione degli analiti e 500 μ l di standard interno (n-butanolo, soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M in metanolo).

Si riportano in Tabella 5.5, i dettagli sperimentali. La selettività della reazione, a causa della stima non precisa del glicerolo, è stata calcolata come rapporto tra moli prodotto e la somma delle moli dei prodotti identificati. Per lo stesso motivo le conversioni indicate tra parentesi indicano la conversione calcolata attraverso le moli dei prodotti quantificati (1,2-PD, 1,3-PD, acetolo, glicole etilenico).

Tabella 5.5 Prove di idrogenolisi

<i>Prova</i>	<i>Catalizzatore</i>	<i>Catalizzatore (g)</i>	<i>acido/glicerolo % (mol/mol)</i>	<i>metallo/glicerolo % (mol/mol)</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>p (bar)</i>	<i>Resa 1,2 Pd (%)</i>	<i>Resa 1,3 Pd (%)</i>	<i>Resa glicole etilenico (%)</i>	<i>Conv. Glicerolo (%)</i>
1	Ru/C 5%+A70	0,0377 +0,1506	3.53	0.17	95	80	-	-	-	0
2	Ru/C 5%+A70	0,0376 +0,1401	3.29	0.17	145	90	c'è	c'è	c'è	-
3	Ru/C 5%+A70	0,0386 +0,1356	3.18	0.18	138	85	c'è	c'è	c'è	-
4	A70/Pd #2	0.1374	3.22	0.3	138	90	-	-	-	0
5	A70/Cu	0.1419	3.33	0.51	138	90	Altri	-	-	0
6	A70/Ni	0.1457	3.42	0.57	138	90	Altri	-	-	0
7	A70/Co	0.1434	3.36	0.56	138	90	-	-	-	0
8	A70/Fe	0.1358	3.19	0.56	138	90	-	-	-	0
9	K1221/ Ru	0.2385	3.47	0.54	138	90	61.4	38.6	-	14.9 (12.5)
10	K1221/ Ru	0.2248	3.27	0.51	138	90	29.9	70.9 altro	-	13.3
11	A70/Ru	0.1446	3.39	0.33	138	80	45.8	27.7	26.5	0.8 (18.5)
12	K1221/ Cu	0.2225	3.23	0.81	138	80	-	-	-	-
13	K1221/ Ni	0.2204	3.2	0.86	138	80	-	-	-	-
14	K1221	0.2470	3.59	-	138	80	-	-	-	-
15	Ru/C 5%+A70	0,0377 +0,1430	3.35	0.17	138	75	53.6	20.9	25.5	42
16	A70	0.1461	3.43	-	138	70	-	-	-	0
17	Ni cromite	0.1410	-	5.72	138	80	-	-	-	0
18	A70/Pd	0.1400	3.28	0.30	138	80	-	-	-	0
19	K1221/ Pd	0.2283	3.32	0.50	138	80	-	-	-	0

<i>Prova</i>	<i>Catalizzatore</i>	<i>Catalizzatore (g)</i>	<i>acido/glicerolo % (mol/mol)</i>	<i>metallo/glicerolo % (mol/mol)</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>p (bar)</i>	<i>Resa 1,2 Pd (%)</i>	<i>Resa 1,3 Pd (%)</i>	<i>Resa glicole etileni co (%)</i>	<i>Conv. Glicerolo (%)</i>
20	K1221/ Ru x2	0.4870	7.08	1.11	138	90	58.3	21.9	19.8	13.9 (>26)
21	K1221/ Ru + K1221	0,2318+ 0,2236	6.62	0.53	138	90	61	39	-	11.5 (13)
22	Pd/C 10%	0.1336	-	0.12	138	90	100	-	-	0.5(5)
23	K1221/ Ru (HNO3)	0.2311	3.36	0.26	138	90	-	-	-	0(5)
24	K1221/ Ru (HNO3) + K1221	0,2330 + 0,2412	6.89	0.53	138	90	-	-	-	0
25	A70/Ru µm	0.1420	3.33	0.32	138	90	100	-	-	0(8)
26	A70/Cu rid	0.1574	3.69	0.57	138	90	-	-	-	5
27	A70/Ru µm x2	0.2836	6.65	0.65	138	90	100	-	-	13 (9)
28	A70/Ni rid	0.1742	4.09	0.68	138	90	-	-	-	0
29	K1221/ Cu rid	0.2258	3.28	0.82	138	90	-	-	-	0
30	A70/Fe rid	0.1783	4.18	0.73	138	90	-	-	-	0
31	A70/Co rid	0.1810	4.25	0.71	138	90	-	-	-	0
32	K1221/ Cu rid auto	0.2286	3.32	0.83	138	90	-	-	-	0
33	K1221/ Ru	0.2248	3.27	0.51	138	90	37	33	30	25 (18)
34	A70/Ru	0.1446	3.39	0.33	138	90	43	29	28	10.5

<i>Prova</i>	<i>Catalizzatore</i>	<i>Catalizzatore (g)</i>	<i>acido/glicerolo % (mol/mol)</i>	<i>metallo/glicerolo % (mol/mol)</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>p (bar)</i>	<i>Resa 1,2 Pd (%)</i>	<i>Resa 1,3 Pd (%)</i>	<i>Resa glicole etileni co (%)</i>	<i>Conv. Glicerolo (%)</i>
35	K1221/ Ru N ₂ H ₄	0.2221	3.23	0.51	138	90	-	-	-	0
36	K1221/ Ru	0.2221	3.23	0.51	138	90	41	30	29	16 (17)
37	K1221/ Ru 10% gl/acq	0.2221	6.46	1.01	138	90	39	30	31	24 (32)
38	K1221/ Ru 40% gl/acq	0.2257	1.64	0.26	138	90	41	30	29	0 (8)
39	K1221/ Ru	0.2250	3.27	0.51	170	90	40.5	27.6	31.9	30 (17+altro)
40	K1221/ Ru rid autocl	0.2290	3.33	0.52	138	90	-	-	-	0
41	MN502/ Ru	0.1646	3.26	0.37	138	90	-	-	-	0
42	MN502/ Ru	0.1656	3.28	0.38	138	90	-	-	-	0

5.17 Analisi Gas cromatografiche

Negli articoli riportati in letteratura [15, 17] la miscela di reazione, dopo la diluizione con n-butanolo e l'aggiunta dello standard interno, viene analizzata mediante gascromatografia, utilizzando un rivelatore FID ed una colonna stabilwax. Poiché in laboratorio era disponibile un gascromatografo equipaggiato con un rivelatore FID ed con colonna per alcoli in polietilenglicole (PEG) abbiamo messo a punto una metodica di analisi, a partire dalle condizioni riportate in un precedente lavoro di Tesi [32].

In un primo momento, basandoci sulla letteratura e sul lavoro precedente, le analisi sono state eseguite su una miscela contenente tutti gli analiti d'interesse (acetolo, 1,2-propandiolo, glicole etilenico, 1,3-propandiolo, glicerolo), lo standard interno (decilbenzene) e utilizzando come solvente n-butanolo. La temperatura del rivelatore e dell'iniettore è stata impostata a 220 °C, mentre il programma di temperatura della colonna prevedeva una temperatura di 45°C per 5' seguita da una rampa fino a 220°C con una velocità di 30°C/min. È necessario lavorare con una rampa di temperatura poiché a temperature inferiori ai 200°C il glicerolo presenta tempi di ritenzione troppo elevati, con una conseguente eccessivo allargamento del picco; invece, con un'isoterma a 220°C non si possono risolvere adeguatamente i picchi degli analiti più volatili. Con questa procedura, la separazione tra i picchi del 1,2-propandiolo e del glicole etilenico risulta insufficiente ed il picco del glicerolo risulta molto allargato. Dopo alcune prove questi problemi sono stati risolti e le condizioni ottimali risultano essere:

T detector 300°C

T iniettore 300°C

Programma T: da 45°C a 190°C a 30°C/min

da 190°C a 220°C a 5°C/min

Flusso He a 6.05 ml/min.

E' stata quindi determinata una retta di taratura per ogni analita. In Tabella 5.6 sono riportate le equazioni delle rette di taratura nella forma $y=ax+b$.

Tabella 5.6 Equazioni rette di taratura

<i>Analita</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Acetolo	58.61	-0.01
1,2-Propandiolo	71.43	-0.02
Glicole etilenico	45.51	-0.01
1,3-Propandiolo	72.55	-0.01
Glicerolo	58.24	-0.03

Il trattamento della miscela di reazione secondo la procedura descritta sopra, ha evidenziato che n-butanolo non è un buon solvente per la soluzione acquosa contenente gli analiti. Infatti, a causa della scarsa solubilità in acqua di n-butanolo (7.7 g/100 ml a 20 °C), è stata osservata la formazione di due fasi liquide immiscibili, con conseguente ripartizione degli analiti e problemi di accuratezza della determinazione analitica. È stato quindi utilizzato come solvente il metanolo, in cui risultano solubili sia l'acqua che i prodotti di reazione, e come standard il n-butanolo. È stata dunque determinata una seconda retta di taratura per ogni analita, preparando quattro soluzioni in grado di coprire un intervallo di concentrazioni ottenibili in caso di conversione completa o minima del glicerolo. A tale scopo è stata preparata in un matraccio da 25 ml una soluzione contenente tutti gli analiti in concentrazione di circa $2 \cdot 10^{-1}$ M. Inoltre, è stata preparata in un matraccio da 100 ml una soluzione contenente n-butanolo in concentrazione di circa $1 \cdot 10^{-2}$ M. Nella preparazione delle soluzioni, tutti gli analiti vengono pesati (per praticità poiché alcuni sono molto viscosi). Nella Tabella 5.7 sono riportate le pesate effettive e le relative concentrazioni esatte.

Tabella 5.7. Dettagli sperimentali sulla preparazione delle soluzioni impiegate per la preparazione delle rette di taratura.

	Pesata (mg)	V finale (ml)	d (g/ml)	MM	conc. finale (M)
glicerolo	499.4	25000	1.260	92.02	2.17E-01
H ₂ O	2460.2	25000	1.000	18.02	5.46E+00
acetolo	419.0	25000	1.080	74.08	2.26E-01
1,2-propandiolo	412.3	25000	1.036	76.10	2.17E-01
glicole etilenico	350.6	25000	1.113	62.07	2.26E-01
1,3-propandiolo	417.2	25000	1.053	76.10	2.19E-01
n-butanolo	74.8	100000	0.810	74.12	1.01E-02

Le quattro soluzioni utilizzate per costruire le rette di taratura vengono preparate diluendo la soluzione madre.

Soluzione n°1 $2.17 \cdot 10^{-2} \text{M}$ analiti e $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ STD: la soluzione madre è stata diluita 1:10 prelevando con una pipetta tarata 1 ml di soluzione concentrata, 1 ml di STD concentrato e portando a volume in matraccio da 10 ml con metanolo.

Soluzione n°2 $2.17 \cdot 10^{-3} \text{M}$ analiti e $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ STD: la soluzione madre è stata diluita 1:100 prelevando con una pipetta tarata 1 ml di soluzione concentrata, 1 ml di STD concentrato e portando a volume in matraccio da 10 ml con metanolo.

Soluzione n°3 $4.35 \cdot 10^{-2} \text{M}$ analiti e $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ STD: la soluzione madre è stata diluita 1:50 prelevando con una pipetta tarata 200 μL di soluzione concentrata, 1 ml di STD concentrato e portando a volume in matraccio da 10 ml con metanolo.

Soluzione n°4 $1.09 \cdot 10^{-2} \text{M}$ analiti, $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ STD: la soluzione madre è stata diluita 1:20 prelevando con una pipetta tarata 0.5 ml di soluzione concentrata, 1 ml di STD concentrato e portando a volume in matraccio da 10 ml con metanolo.

Per ogni soluzione sono state eseguite tre iniezioni da 1 μl e dopo aver calcolato il rapporto medio tra l'area dell'analita e l'area dello standard, per ogni analita sono state calcolate le rette di taratura.

Le equazioni delle rette di taratura utilizzate per l'analisi quantitativa sono riportate nella Tabella 5.8 sottostante.

Tabella 5.8 Equazioni delle rette di taratura per i diversi analiti, nella forma $y=ax+b$

<i>Analita</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Acetolo	500.17	-0.38
1,2-Propandiolo	680.48	-0.56
Glicole etilenico	412.19	-0.31
1,3-Propandiolo	694.97	-0.58
Glicerolo	521.36	-0.14

Di seguito riportiamo un esempio di cromatogramma (cromatogramma della soluzione più concentrata utilizzata per calcolare la retta di taratura, Figura 5.1) e in Tabella 5.9 le

temperature di ebollizione e i tempi di ritenzione degli analiti.

Tabella 5.9 Equazioni delle rette di taratura per i diversi analiti, nella forma $y=ax+b$

<i>Analita</i>	<i>Temperatura ebollizione (°C)</i>	<i>Tempo di ritenzione (s)</i>
n-Butanolo (STD)	117	3.4
Acetolo	155	4.5
1,2-Propandiolo	188	6.0
Glicole etilenico	197	6.2
1,3-Propandiolo	210	7.3
Glicerolo	290	13.5

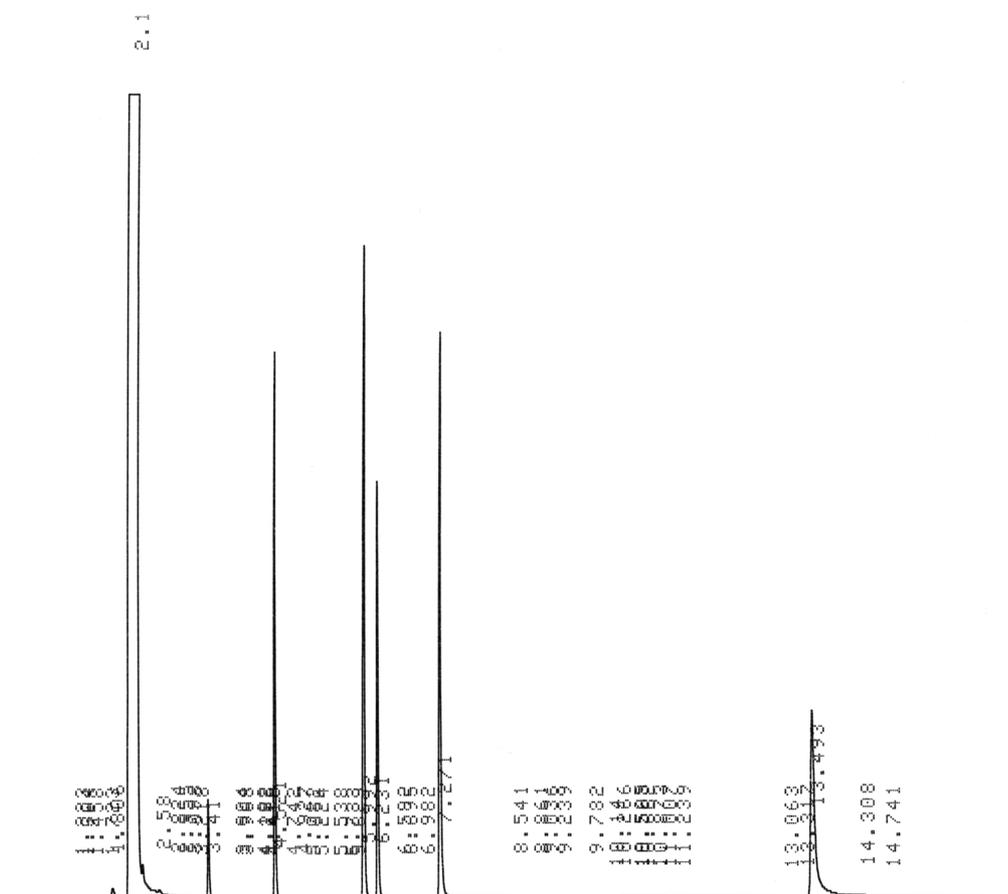


Figura 5.1 Cromatogramma della soluzione più concentrata utilizzata per calcolare la retta di taratura

Come si può osservare, con questa metodologia è possibile separare in modo soddisfacente tutti i picchi degli analiti.

Appendice

Si riportano le descrizioni delle singole prove catalitiche e i dettagli sperimentali. La selettività della reazione, a causa della stima non precisa del glicerolo, è stata calcolata come rapporto tra moli prodotto e la somma delle moli dei prodotti identificati. Per lo stesso motivo le conversioni indicate tra parentesi indicano la conversione calcolata attraverso le moli dei prodotti quantificati (1,2-PD, 1,3-PD, acetolo, glicole etilenico).

Prova 1 Ru/C 5% + A70: questo test replica gli esperimenti riportati da Tomishige [17]. Per motivi tecnici il test è stato effettuato a 95°C anziché 120°C, ed utilizzando la resina Amberlyst A70 anziché la resina A15. Rispetto ai test di letteratura, lè stata mantenuta la pressione di reazione (80 bar di H₂), mentre le quantità di glicerolo e di catalizzatore sono state riscalate per tener conto del volume minore del reattore. Dopo 10 ore di reazione, la soluzione appare nera e poco trasparente a causa della natura polverulenta del catalizzatore. Non si è ottenuto nessun prodotto di idrogenolisi. Il motivo della mancata reazione risiede verosimilmente nella bassa temperatura di esercizio.

Prova 2 Ru/C 5% + A70: La prova è stata condotta in condizioni analoghe alla Prova 1, ma a 145°C e a 90 bar di H₂; a causa della rottura della guarnizione di testa del reattore non si è certi del tempo di reazione che è tuttavia stimabile in almeno 4 ore. L'aspetto della soluzione al termine della reazione era come riportato nella prova 1. Dall'analisi cromatografica si attesta un consumo di glicerolo con la formazione di 1,2-PD, 1,3-PD e glicole etilenico.

Prova 3 Ru/C 5% + A70: è stata ripetuta la Prova 2 a 138°C e 85 bar, affinché il tempo di reazione fosse di 10 ore. L'aspetto della soluzione era come riportato nella Prova 1. L'analisi gascromatografica evidenzia qualitativamente una maggiore quantità di

prodotti (1,2-PD, 1,3-PD e glicole etilenico).

Prova 4 A70/Pd: utilizzando un unico supporto catalitico si è vincolati sulle quantità di acido-metallo introdotti. Perciò, ipotizzando che il rds della reazione fosse la disidratazione, abbiamo tenuto costante in tutte le prove la quantità di siti acidi. La reazione è stata condotta per 10 ore a 138° e a 90 bar. Al termine della reazione la soluzione è leggermente grigia e si osserva la presenza di una polverina molto fine dovuta all'usura meccanica della resina o all'uscita del metallo che si era preridotto in fase di metallazione della resina. Dall'analisi cromatografica risulta che questo supporto non è attivo.

Prova 5 A70/Cu: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione appare leggermente rosata, mentre la resina è perfettamente integra e dal cambio della colorazione è chiaro che il metallo si è ridotto. All'analisi la conversione del glicerolo è nulla.

Prova 6 A70/Ni: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione è incolore, limpida e la resina è perfettamente integra e più scura indice della riduzione del metallo. All'analisi la conversione del glicerolo è nulla.

Prova 7 A70/Co: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione è incolore, si nota la presenza di un po' di schiuma, creatasi a causa del degasaggio. La resina è integra e dall'analisi non emerge nessun prodotto.

Prova 8 A70/Fe: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione è incolore, la resina è integra, ma non è presente nessun prodotto.

Prova 9 K1221/Ru: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione leggermente grigia, la resina è integra e a causa della riduzione più scura. Dall'analisi cromatografica si ha una conversione del glicerolo del 14,9%, con una selettività su 1,2-PD del 61,4% e su 1,3-PD del 38,6%.

Prova 10 K1221/Ru: essendo il primo step della reazione una disidratazione, per favorire questo step abbiamo provato a condurre la reazione in metanolo anziché in acqua. La reazione è stata condotta alle solite condizioni di 138°C e 90 bar. A causa della rottura della guarnizione dell'attacco agitatore non si è certi sul tempo di reazione che è stato di almeno 4 ore. Una volta aperto il reattore si trova solo circa 1 ml di soluzione viscosa, mentre la resina appare integra e nera. All'analisi cromatografica si ha una conversione del glicerolo del 13,6%, con una selettività su 1,2-PD del 29,9% mentre il rimanente, avendo il picco vicino a quello del 1,3-PD potrebbe essere un prodotto di eterificazione.

Prova 11 A70/Ru: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione incolore, limpida e la resina è integra. Dall'analisi cromatografica si ha una conversione del glicerolo inferiore a 1% con una selettività su 1,2-PD del 45,8%. I rimanenti prodotti sono equamente divisi tra 1,3-PD e glicole etilenico ma a tali conversioni perde di significato un'analisi quantitativa sulle selettività.

Prova 12 K1221/Cu: la reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione è leggermente rosata, la resina è integra ma eterogenea nelle dimensioni e nel colore: si notano delle sfere più grandi e alcune arancio anziché marroni. Dall'analisi cromatografica emerge che nessun prodotto si è formato.

Prova 13 K1221/Ni: a reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione è leggermente rosata, la resina è integra ed eterogenea come descritto nella prova precedente anche se tendono al rosa. Dall'analisi cromatografica emerge che nessun prodotto si è formato.

Prova 14 K1221: in questa prova si utilizza la resina senza metallo. La reazione viene condotta a 138°C e 90 bar. Dopo le 10 ore di reazione la soluzione è leggermente rosata, la colorazione potrebbe essere dovuta all'usura meccanica del supporto a queste condizioni. All'analisi non è presente nessun prodotto, nemmeno l'acetolo, intermedio di reazione prodotto dalla disidratazione. Ciò potrebbe significare che in mancanza di

metallo l'acetolo che si forma viene immediatamente idratato a glicerolo.

Prova 15 Ru/C 5% + A70: ora che la tecnica analitica è stata ottimizzata è stata rieseguita la prova 1 a 138°C e 75 bar. La soluzione appare come in prova 1. All'analisi si ottiene un 42% di conversione con una selettività del 53,6% su 1,2-PD, 20,9% su 1,3-PD e 25,5% sul glicole etilenico. La nostra conversione è il doppio rispetto a quella ottenuta da Tomishige (21,3%), mentre la selettività su 1,2-PD risulta inferiore (76,7%). Questa differenza nei risultati potrebbe essere causata dalla maggiore temperatura di reazione, che se da un lato aumenta la conversione del glicerolo, dall'altro aumenta i prodotti di degradazione. Per memoria il sistema di Suppes [15] ha una conversione del 54,8% con una selettività del 85%.

Prova 16 A70: come nella prova 14 si effettua una prova senza metallo. La reazione viene condotta a 138°C e 70 bar. La soluzione risulta incolore e all'analisi non vi è nessun prodotto. Per la mancanza di acetolo si mantengono le ipotesi viste nella prova 14.

Prova 17 Ni cromite: visto gli ottimi risultati di Suppes [15] con la cromite rameica, in questa prova abbiamo utilizzato come catalizzatore la Ni cromite. Per avere un confronto con le prove precedenti la reazione è stata condotta a 138°C e 80 bar per 10 ore. Al termine della prova la soluzione appariva verde a causa della cromite. All'analisi cromatografica non è emerso nessun prodotto e ciò potrebbe essere dovuto da una maggiore temperatura di attivazione per questo sistema.

Prova 18 A70/Pd: visto i problemi di preriduzione e della presenza di ammonio utilizzando il complesso di metallo precedente, in questa prova è stato utilizzato un sistema A70/Pd in cui il metallo proveniva da Palladio acetato. Dopo 10 ore di reazione a 138°C, 80 bar la soluzione appare incolore, e all'analisi non risulta una conversione nulla.

Prova 19 K1221/Pd: anche nella realizzazione di questo supporto il palladio proviene dal complesso Palladio acetato. La prova, condotta per 10 ore a 138°C, 80 bar non ha dato nessun prodotto.

Prova 20 K1221/Ru X2: dato che la prova 9 è stata quella con i risultati più soddisfacenti, in questa prova raddoppiamo la quantità del catalizzatore. Dopo 10 ore a 138°C, 90 bar la soluzione appare leggermente grigia e opaca, mentre la resina è integra e mostra i soliti segni di riduzione. All'analisi cromatografica otteniamo una conversione del glicerolo del 14 (26)%, una selettività su 1,2-PD del 58.3%, del 21.9% su 1,3-PD e 19.8% sul glicole etilenico.

Prova 21 K1221/Ru + K1221: in questa prova raddoppiamo la quantità dei siti acidi mentre teniamo costante la quantità di metallo (rispetto alla prova 9). Dopo le 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione e la resina hanno la stessa apparenza riscontrata nelle prove precedenti, salvo per la presenza di un po' di schiuma probabilmente dovuta a una diversa velocità di degasaggio della soluzione. In questa prova la conversione del glicerolo risulta essere del 11.5 (13) % con una selettività su 1,2-PD del 61.0% e su 1,3-PD del 39.0%.

Prova 22 Pd/C 10%: la prova è stata condotta a 138°C e 90 bar per 10 ore. Dopo tale periodo la soluzione è nera per la presenza del carbone. All'analisi cromatografica si ha una conversione dello 0,5% e l'unico prodotto osservabile è 1,2-PD, ma come detto in precedenza con conversioni così basse perde di significato parlare di selettività.

Prova 23 K1221/Ru: in questa prova il catalizzatore è stato sintetizzato utilizzando HNO₃ per solubilizzare il RuCl₃. Dopo 10 ore a 138°C e 90 bar la soluzione e la resina presentava le stesse caratteristiche viste nei casi precedenti. All'analisi si è ottenuto una conversione minima (5)% e l'unico prodotto visto era 1,2-PD. Anche in questo caso si può ritenere il catalizzatore come non attivo e la selettività potrebbe essere dovuta alla sensibilità dello strumento che non rileva gli altri prodotti.

Prova 24 K1221/Ru + K1221: questa prova, simile alla prova 21, è stata fatta per capire l'effetto che si ha aumentando la quantità dei siti acidi. La reazione è stata condotta a 138°C, 90 bar per 10 ore e per soluzione e resina valgono le considerazioni fatte in precedenza. In questa prova la conversione è nulla.

Prova 25 A70/Ru μm : in questa prova il catalizzatore è stato macinato per verificare se un aumento dell'area superficiale influenzasse l'attività catalitica. La frazione utilizzata in questa prova è tra i 100 e 180 μm . Dopo 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione è leggermente grigia e opaca. Si nota solo il picco del 1,2-PD ma la conversione del glicerolo è pressoché nulla.

Prova 26 A70/Cu idrazina: in questa prova si vuole vedere un possibile effetto della preriduzione del supporto con idrazina. Dopo 10 ore a 138°C e 90 bar, la soluzione è leggermente rosata e opaca, mentre la resina ha assunto delle sfumature arancioni. Dall'analisi emerge che la conversione è nulla.

Prova 27 A70/Ru μm X2: si è utilizzato il catalizzatore della prova 25 raddoppiandone le quantità. Dopo 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione e la resina appaiono come nella prova 25. Si conferma la selettività totale sul 1,2-PD mentre la conversione è del 13%

Prova 28 A70/Ni idrazina: per valutare un possibile effetto della preriduzione il catalizzatore è stato ridotto con idrazina. Dopo 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione appare limpida e incolore e la resina integra. La conversione del glicerolo è nulla.

Prova 29 K1221/Cu idrazina: dopo 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione appare molto opaca e di colore marrone. Per la prima volta la resina appare molto colorata di arancio in modo eterogeneo. La conversione del glicerolo è nulla.

Prova 30 A70/Fe idrazina: dopo 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione appare incolore e limpida, la resina è integra. La conversione del glicerolo è nulla.

Prova 31 A70/Co idrazina: dopo 10 ore di reazione a 138°C e 90 bar la soluzione appare incolore e limpida, la resina è integra. La conversione del glicerolo è nulla.

Prova 32 K1221/Cu ridotta in autoclave: dopo aver ridotto la resina in autoclave (**paragrafo x.x**), la resina è stata utilizzata per la reazione a 138°C e 90 bar. Dopo 10 ore la soluzione appare leggermente rosata, la resina è integra. La conversione del glicerolo è nulla.

Prova 33 K1221/Ru: in questa prova il Rutenio è stato introdotto attraverso il complesso Rutenio nitrosil nitrato. Dopo 10 ore a 138°C e 90 bar la soluzione è limpida e incolore e la resina è integra. La conversione è del 25 (18)%, la selettività su 1,2-PD 37%, su 1,3-PD 33% e 30% sul glicole etilenico. Si notano inoltre altri prodotti non identificati. In questa prova notiamo come cambiando il precursore metallico possiamo avere dei riscontri sulle selettività, che in questo caso,rispetto alla prova 9, diminuiscono.

Prova 34 A70/Ru: in questa prova, come la precedente, è stato utilizzato il Rutenio nitrosil nitrato come precursore. Dopo 10 ore a 138°C e 90 bar la soluzione è limpida e incolore e la resina è integra. La conversione è del 10.5 (17)%, la selettività su 1,2-PD 43%, su 1,3-PD 29% e 28% sul glicole etilenico.

Prova 35 K12221/Ru preridotto con idrazina: nel catalizzatore utilizzato in questa prova l'idrazina è stata introdotta prima di incorporare il complesso metallico (paragrafo 5.12) così da avere la riduzione contestualmente all'incorporazione del metallo. Dopo 10 ore a 138°C e 90 bar la soluzione appare limpida e incolore. All'analisi cromatografica la conversione risulta nulla, questo risultato è importante poiché dimostra che il trattamento con idrazina disattiva il catalizzatore.

Prova 36 K12221/Ru : questa prova è analoga alla 33 salvo per l'utilizzo di un secondo stock di catalizzatore. La prova viene ripetuta alle stesse condizioni. Soluzione e resina appaiono come in precedenza e i risultati ottenuti sono analoghi, ciò significa che l'incidente in stufa non ha compromesso il catalizzatore.

Prova 37 K12221/Ru 10% glicerolo: in questa prova si vuole capire l'influenza della concentrazione della soluzione. La prova viene condotta per 10 ore a 138°C, 90 bar utilizzando una soluzione al 10%(w) di glicerolo. Al termine della reazione la soluzione è incolore e limpida e la resina è integra. La conversione del glicerolo, rispetto alla prova 36, aumenta di quasi il doppio 24 (32)% mentre la selettività rimane pressoché uguale: 39% su 1,2-PD, 30 su 1,3-PD, 31% sul glicole etilenico.

Prova 38 K12221/Ru 40% glicerolo: per completare lo studio facciamo una prova utilizzando una soluzione al 40%(w) di glicerolo. Alle stesse condizioni otteniamo una conversione del (8)%, mentre le selettività rimangono costanti 41%, 30%, 29%. Questo è ciò che ci si aspettava: in questo caso la concentrazione non ha nessun effetto sul meccanismo ma solo sulla conversione: più la soluzione è diluita e maggiore è, in proporzione, la quantità di catalizzatore.

Prova 39 K12221/Ru 170°C: in questa prova si è voluto capire il ruolo della temperatura. La prova è stata condotta per 10 ore a 170°C e a 90 bar. La soluzione appariva incolore, limpida e la resina perfettamente integra. La conversione è del 30 (17)% ma si osservano almeno altri due prodotti. Le selettività sui prodotti noti sono in linea con le prove precedenti: 40.5% su 1,2-PD, 27.6% su 1,3-PD e 31.9% sul glicole etilenico. L'aumento della temperatura favorisce la conversione, ma promuove anche reazione di decomposizione termica che portano alla formazione di isopropanolo ed etanolo. Inoltre, a queste temperature, la resina potrebbe subire decomposizione dei gruppi solfonici, con conseguente perdita dell'attività catalitica.

Prova 40 K12221/Ru ridotta in autoclave: in questa prova il catalizzatore è stato preridotto in autoclave. Dopo 10 ore a 138°C e 90 bar, la soluzione appare limpida e incolore. All'analisi la conversione risulta essere nulla. Una possibile causa della completa inattività del catalizzatore potrebbe risiedere nel lungo periodo ad alta temperatura, temperatura molto prossima alla massima indicata dal produttore.

Prova 41 e 42 MN502/Ru ipereticolata: in questa prova è stata utilizzata una resina ipereticolata, la Purolite MN502 metallata con Rutenio nitrosil nitrato. Dopo 10 ore di reazione a 138°C, 90 bar la soluzione appariva trasparente e limpida. All'analisi la conversione del glicerolo è nulla.

Bibliografia

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2009
- [2] Enviromental Investigation Agency, <http://omrpublic.iea.org>
- [3] http://it.wikipedia.org/wiki/Picco_di_Hubbert
- [4] Directive 2009/28/EC of the european parliament and of the council of 23 April 2009 <http://www.ebb-eu.org/legis/OJ%20promotion%20EN%20updated06062009.pdf>
- [5] D. Pimentel, “Produzione di etanolo dal mais, panico verga e legno; produzione di biodiesel dalla soia” in *Agroenergie per lo sviluppo rurale scenari a confronto*, Veneto agricoltura-Università degli Studi di Padova, 2006
- [6] C. Ilkilic, *Energy Sources, Part A*, 31 **2009** 1415–1424
- [7] European Biodiesel Board, <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
- [8] M.Pagliari, M.Rossi, *The future of glycerol: New uses of a versatile raw material*, RSCPublishing, 2008
- [9] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 257 **2006** 149–153
- [10] R. R. Soares, D.A. Simonetti, J. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 **2006** 3982
- [11] C. Vieville, J.W. Yoo, S. Pelet, Z. Mouloungui, *Catalysis Letters* 56 **1998** 245–247

- [12] B. Casale, A. M. Gomez, US Patent 5,214,219 **1993**
- [13] T. Haas, A. Neher, D. Arntz, H. Klent, W. Girke, US Patent 5,426,249 **1995**
- [14] D. C. Cameron, N. E. Altaras, M. L. Hoffman, A. J. Shaw, *Biotechnol. Prog.* 14 **1998** 116
- [15] M. A. Dasari, P. P Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal A: Gen.* 281 **2005** 225
- [16] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, *Heter. Catal. Fine Chem* **1988** 165
- [17] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal A: Gen.* 318 **2007** 244
- [18] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Catal-Lett.*, 126 **2008** 119-124
- [19] A. Alhanash, E. F. Kozhenikova, I. V. Kozhenikov, *Catal-Lett.*, 120 **2008** 307-311
- [20] M. Zecca, P. Centomo, B. Corain, *Metal nanoclusters supported on cross-linked functional polymers: a class of emerging metal catalysts. In Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science* (ed. B. Corain, G. Schmid, N Toshima) Elsevier, Amsterdam, **2008** 201-232
- [21] A. Guyot, D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds.), *Synthesis and separation Using Functional Polimers*, Wiley New York, **1988** 497
- [22] V.A. Davankov, M.P. Tsyruva, S.V. Rogozhin, *J Polym Sci Symp* 47 **1974** 95–99

- [23] M.P. Tsyruva, V.A. Davankov, S.V. Rogozhin, *J Polym Sci Symp* 47 **1974** 189–195
- [24] V.A. Davankov, M.P. Tsyruva, M.M. Ilyin *et al.*, *J Chromatogr A* 965 **2002** 65–73
- [25] B.C. Pan, Y. Xiong, A.M. Li, J.L. Chen, Q.X. Zhang, X.Y. Jin, *React Funct Polym* 53 **2002** 63–72
- [26] S.N. Sidorov, L.M. Bronstein, V.A. Davankov *et al.*, *Chem Mater* 11 **1999** 3210–3215
- [27] S.N. Sidorov, I.V. Volkov, V.A. Davankov *et al.*, *J Am Chem Soc* 123 **2001** 10502–10510
- [28] B. Corain, P. Centomo, S. Lora, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 755 **2003** 204-205
- [29] B. Corain, K. Jerabek, P. Centomo, P. Canton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 **2004** 959
- [30] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Catal-Lett.*, 126 **2008** 119-124
- [31] A. Alhanash, E. F. Kozhenikova, I. V. Kozhenikov, *Catal-Lett.*, 120 **2008** 307-311
- [32] L. Calore, *Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori eterogenei bifunzionali per l'idrogenolisi del glicerolo*, Tesi, Università degli Studi di Padova, **2008**

Ringraziamenti

Giunti al termine di questo ciclo di studi, sento il bisogno di ringraziare tutti coloro che mi hanno supportato in questo lungo cammino.

Infinitamente grato sono nei confronti della mia Famiglia, che mi ha cresciuto in un ambiente stimolante e che mi ha permesso di intraprendere questa magnifico cammino. In particolar modo ringrazio i miei genitori, che hanno accettato e sostenuto questo mio lungo percorso formativo senza farmi percepire i loro sacrifici e le loro rinunce, e Cinzia, motivo di confronto e di crescita della mia cultura ed esperienza di vita. È per questo che dedico e condivido con Voi questo mio risultato, poiché è anche grazie a Voi se ho conseguito questo traguardo.

Un grazie di cuore al Prof. Zecca, che ha creduto in me affidandomi questo nuovo progetto di ricerca e che mi ha guidato con molta disponibilità, al Prof. Toniolo per gli utili consigli, e a tutto il Team dell'ottavo piano: Paolo per il tempo dedicatomi nella correzione di questo lavoro e per avermi trasmesso moltissime nozioni, non solo chimiche, Stefano che ha condiviso e aiutato a risolvere i mille problemi del reattore, Prof. Corain che ha dimostrato interesse nel mio lavoro, Dr. Biffis e Giulia per le analisi all'Icp, Cristina per gli spettri NMR, Irene, Mirella, Gita e Valentina per aver trascorso con me le giornate degli ultimi nove mesi.

Durante questi cinque anni ho avuto modo di conoscere molte persone, con le quali ho avuto modo di confrontarmi e crescere, nonché condividere difficoltà ma soprattutto momenti di allegria. Grazie a Michele, compagno di studio e uscite nelle serate patavine, Riccardo e le sue mitiche feste, Patrizia e Lorenzo, grandi amici oltre che compagni di studio e laboratorio, e a tutti gli altri compagni di corso e amici che ho conosciuto in questi cinque anni a Padova.

Ringrazio inoltre gli inquilini di via Manzoni: “mamma” Gabri e Matteo, Matteo e Enrico che mi hanno accolto nella loro casa come un amico di vecchia data, facendomi sentire veramente a mio agio.

Ringrazio poi gli amici di “sempre”, con i quali sono cresciuto e condivido la mia vita, per avermi supportato e sopportato in questo periodo in cui spesso sono stato assente, e per la stima che nutrono nei miei confronti. Un grazie a Max che mi aiuti a liberarmi dalle tensioni organizzando i Lan, Diego compagno di viaggio (vecchio siamo arrivati fino a Spoleto, e senza passare dal Verghereto!) e ora maestro di chitarra, Marche e le serate ferraresi, Eros nuovo compagno di scampagnate tra i colli, Anna ancora grazie per i week end a S.Vincenzo, Matteo, Elisa, Francesca, Giulia, Silvia e Veggia per la vostra simpatia e compagnia. Grazie a Stefano con cui ho passato magnifiche serate tra lago, discoteche e avventurosi capodanni, e un grazie di cuore a Fabio, con cui ho condiviso la passione della fotografia e fantastiche serate. Un abbraccio a Tanya e “in bocca al lupo” per gli ultimi esami. Ora che mi sono laureato spero di avere più tempo per le nostre uscite ragazzi!

Mi scuso con zii e cugini se in questo periodo sono stato poco presente, e Vi ringrazio per la stima che nutrite in me, o come dice Zia Vittorina, nel “Nostro Dottore!”.

Un forte abbraccio a Tutti,

Simone.