



Chiara Nania

Dipartimento di Fisica e Chimica "E. Segrè"

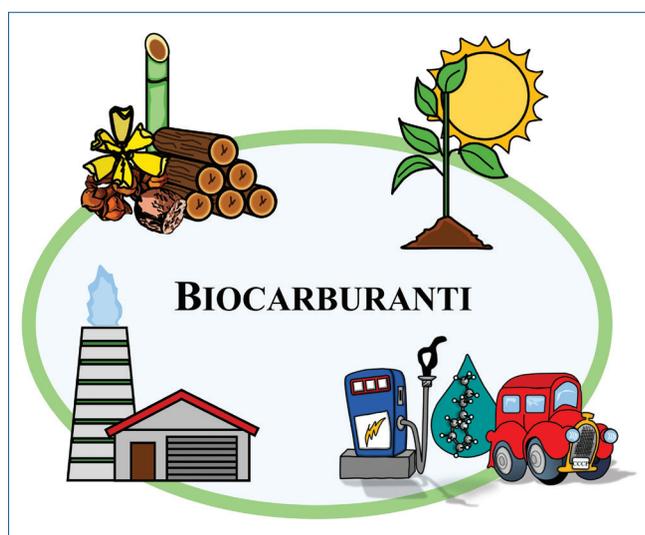
Università degli Studi di Palermo

chiara.nania@unipa.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.1.71>

# HDO DELL'ISOEUGENOLO SU CLUSTER DI PLATINO

*L'attività di ricerca legata al "Premio Pier Luigi Nordio 2022" della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della Società Chimica Italiana ha riguardato lo studio meccanicistico - con i metodi della chimica computazionale supportati da analisi cinetiche - della reazione di idrodeossigenazione, HDO, dell'isoeugenolo su cluster di platino. Il processo HDO è attualmente una delle vie più promettenti per l'ottenimento di biocarburanti.*



Ciclo di vita, produzione ed utilizzo, di un biocarburante

La ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Pier Luigi Nordio 2022" riguarda la conversione catalitica della biomassa in idrocarburi saturi, composti aventi caratteristiche termodinamiche idonee a sostituire i combustibili convenzionali derivanti da fonti fossili. Il mio lavoro si è focalizzato sull'investigazione, mediante un approccio atomistico basato sulla teoria del funzionale della densità, DFT, del meccanismo della reazione di idrodeossigenazione, HDO, dell'isoeugenolo - composto presente nella biomassa lignocellulosica - su un cluster subnanometrico di platino. Tale studio è stato oggetto della mia tesi di laurea magistrale, che ho svolto presso il Centro di Chimica Computazionale dell'Università degli Studi di Palermo,

CCCP, sotto la supervisione dei proff. Francesco Ferrante e Dario Duca, da decenni impegnati nello studio di processi catalitici con approcci teorico computazionali.

La reazione HDO di bio-oli è centrale nell'attuale panorama globale segnato dalla crisi energetica, che ha determinato un aumento della domanda di alternative rinnovabili e sostenibili nella produzione di prodotti chimici ed energia. Sebbene l'energia solare, idroelettrica, eolica e geotermica siano fonti di energia rinnovabile, la biomassa costituisce l'unica fonte rinnovabile che sia simultaneamente di facile accesso e ricca di derivati del carbonio e che, in ultima analisi, sia quindi in grado di offrire una facile e graduale transizione nell'impiego delle attuali tecnologie energetiche, basate sull'utilizzo di derivati carboniosi. Negli ultimi anni l'utilizzo della biomassa e dei biocombustibili - questi ultimi identificabili quali vettori di energia ottenuti dalla trasformazione delle biomasse - ha avuto un riscontro considerevole a livello ambientale, portando ad una significativa riduzione dell'emissione di gas serra, prodotti dallo sfruttamento massivo e prolungato dei combustibili fossili e/o di loro derivati.

Le biomasse, analogamente alle fonti fossili, producono energia grazie alla loro combustione, ma l'anidride carbonica che emettono è quella catturata in atmosfera dalle piante, usate nella produzione della biomassa, e successivamente trasformata dalle stesse, mediante il processo di fotosintesi clorofilliana, nella materia organica di cui si compongono. Ciò significa che nella fase di

A Chiara Nania è stato assegnato Premio "Pier Luigi Nordio" 2022 dalla Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.

combustione si emette tanta CO<sub>2</sub> quanta è stata assorbita dalle piante nella fase di crescita e il bilancio emissivo netto è potenzialmente pari a zero, *Carbon Neutrality*.

Le strutture polimeriche che costituiscono la biomassa però devono essere degradate e scomposte, depolimerizzate, per essere successivamente lavorate e usate come prodotti chimici e combustibili. A questo scopo, si effettua la pirolisi della biomassa che conduce alla formazione dei bio-oli, che però non possono essere usati direttamente come combustibili; ciò, a causa della loro acidità, dell'elevato contenuto di ossigeno e di un'intrinseca instabilità che li caratterizza. L'elevato contenuto di ossigeno, in particolare, li penalizza rispetto ai distillati del petrolio quali carburanti d'uso per i mezzi di trasporto. Tuttavia, la loro naturale forma liquida (in condizioni SATP) ne facilita l'ulteriore lavorazione, rendendo la raffinazione del biopetrolio in idrocarburi liquidi un processo importante da realizzare. Negli ultimi decenni sono stati ampiamente studiati diversi percorsi catalitici di idrogenazione e deossigenazione dei bio-oli, ma tra questi i processi HDO sono considerati gli approcci più efficaci per la conversione di biopetrolio in biocarburante.

Sebbene esistano molti studi su HDO di bio-oli, al fine di facilitare l'analisi del meccanismo di reazione, si preferisce, in genere, sostituire i bio-oli, estremamente complessi, con modelli più semplici, costituiti da composti ligninici monomerici. Tra questi, un composto di rilievo è l'isoeugenolo (Fig. 1b), componente base dell'olio essenziale dei chiodi di garofano, della noce moscata e dello ylang-ylang. La scelta di tale modello come substrato per la reazione è stata suggerita dal fatto che i suoi gruppi funzionali sono quelli più comuni nei bio-oli derivati dalla lignina. È stato inoltre dimostrato che l'uso di metalli, in particolare di metalli del gruppo del Pt, in reazioni HDO di composti fenolici fornisce alte rese in idrocarburi. Per tale ragione, ho scelto come modello di catalizzatore un cluster di platino (Fig. 1a), nell'intento di unire le qualità riconosciute di standard in processi di idrogenazione del Pt con la forma molecolare di cluster subnanometrico, auspicabilmente di elevata efficienza catalitica.

Uno degli aspetti più rilevanti nello studio della reazione HDO riguarda l'ordine in cui avvengono le

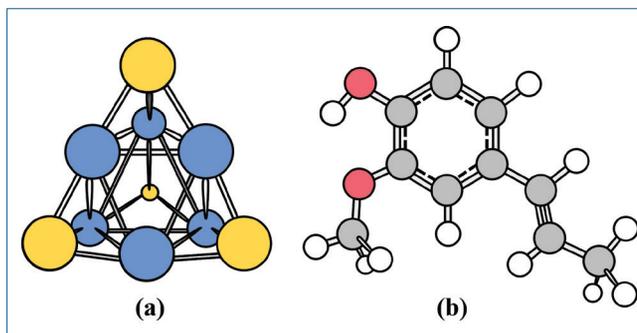


Fig. 1 - a) Cluster Pt<sub>10</sub>, modello di catalizzatore subnanometrico. La struttura evidenzia la presenza di atomi di platino con differente numero di coordinazione: i quattro atomi (in giallo) ai vertici del tetraedro hanno numero di coordinazione tre, i restanti sei atomi (in blu) hanno numero di coordinazione sei; b) struttura molecolare della conformazione più stabile del *trans*-isoeugenolo. Adattato da F. Ferrante *et al.*, *Mol. Catal.*, 2022, 529, 112541, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112541>

fasi di idrogenazione e deossigenazione. Entrambe sono necessarie per ottenere biocarburanti, ma la deossigenazione assume un ruolo primario. Essa comporta la rimozione dei gruppi ossigenati, -OH, -OCH<sub>3</sub>, nell'isoeugenolo che sono responsabili dell'instabilità dei bio-oli. Sono stati proposti due percorsi per i meccanismi di idrodeossigenazione: a) idrogenazione-attraverso-deossigenazione (*Hydrodeoxygenation through Deoxygenation*, HYD), in cui avviene dapprima l'idrogenazione dell'anello aromatico e poi la rimozione dei componenti ossigenati mediante scissione dei legami C-O dall'anello idrocarburico saturo; b) deossigenazione diretta (*Direct Deoxygenation*, DDO) che comporta la scissione del legame Ar-O tramite idrogenolisi senza saturazione del gruppo arilico, Ar.

Diversi studi sperimentali e computazionali suggeriscono la predominanza di un meccanismo piuttosto che un altro a seconda del metallo considerato. Indipendentemente da questa variabile, l'uso di cluster introduce ulteriori potenziali modifiche nell'attività catalitica in quanto i processi su cluster non sempre si allineano ai corrispondenti processi catalitici su superficie estesa e, al contrario, presentano una chimica da indagare caso per caso, nell'ambito di un dato metallo. Per questo motivo, è stata effettuata una mappatura di entrambi i meccanismi per la reazione HDO dell'isoeugenolo su Pt<sub>10</sub>. In ciascun meccanismo, come illustrato dalla Fig. 2, la presenza di due gruppi ossigenati e l'ordine, così come la forma chimica, con cui la loro

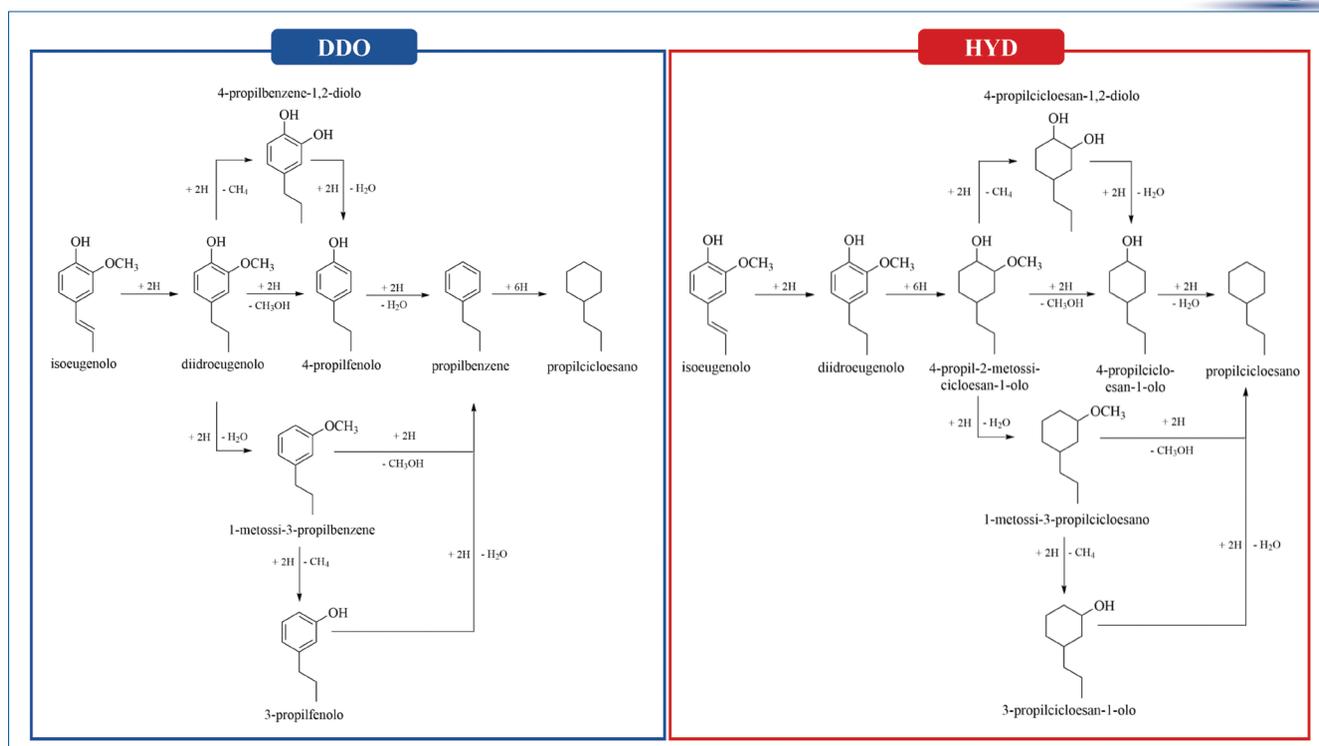


Fig. 2 - Meccanismo DDO e HYD per la conversione catalitica dell'isoeugenolo a propilcicloesano

rimozione dall'anello saturo (meccanismo HYD) o insaturo (meccanismo DDO) avviene, suggeriscono differenti percorsi di reazione per l'ottenimento del propilcicloesano. L'energetica dei quattro percorsi nei due meccanismi alternativi suggerisce, sulla base esclusiva delle barriere energetiche, che nei primi stadi elementari, in seguito alla formazione del diidroeugenolo, non vi è alcuna predominanza di un meccanismo rispetto all'altro. Tuttavia, nel meccanismo HYD gli stadi di deossigenazione sembrerebbero più difficili, in quanto presentano barriere energetiche più elevate di circa 40-50 kJ mol<sup>-1</sup> rispetto ai corrispondenti stadi del meccanismo DDO. L'informazione DFT è stata usata per un'analisi microcinetica all'equilibrio che impiegava un nuovo approccio, *Simplified Christiansen Method* (SCM), ispirato allo schema algebrico di Christiansen, già applicato per analisi cinetiche di risultati catalitici sperimentali, e sviluppato dal gruppo CCCP dell'Università di Palermo. Usando come *input* i valori DFT delle barriere energetiche dirette ed inverse caratterizzanti la formazione delle diverse specie di superficie e l'energia di adsorbimento e desorbimento di reagenti e prodotti, l'approccio SCM ha restituito le costanti cinetiche dei diversi percorsi alle temperature selezionate. L'analisi ha quindi rivelato che le quattro vie di reazione nel meccanismo DDO sono significativamente più veloci delle corrispettive nel meccanismo HYD in

un range di temperatura 477-873 K. In particolare, all'interno del meccanismo DDO, il percorso che conduce al propilcicloesano attraverso il 4-propilfenolo è quello favorito. L'analisi SCM ha così permesso di concretizzare le preliminari indicazioni, ricavabili sulla base della valutazione dell'energetica dei processi di superficie, che identificavano il DDO come meccanismo più probabile per la reazione HDO dell'isoeugenolo su Pt<sub>10</sub>.

### Ringraziamenti

La natura della mia attività di ricerca si colloca nell'ambito delle tematiche promosse dal Gruppo della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale che ringrazio vivamente per il riconoscimento assegnatomi.

### HDO of Isoeugenol on Platinum Cluster

The research activity related to the "Pier Luigi Nardio 2022 Prize" of the Theoretical and Computational Chemistry Division of the Italian Chemical Society involved the mechanistic investigation - using the methods of computational chemistry supported by kinetic analysis - of the isoeugenol hydrodeoxygenation, HDO, reaction on a platinum cluster, which is currently one of the most promising routes for obtaining biofuels.