



## CATALIZZATORI DI SINTESI E COMMERCIALI IN OTTICA DI SOSTENIBILITÀ

*L'attività legata alla Medaglia Gian Paolo Chiusoli assegnata dalla Divisione di Chimica Industriale e dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della Società Chimica Italiana ha riguardato la sintesi, la caratterizzazione e l'impiego di catalizzatori preparati ad-hoc in reazioni di interesse industriale e l'ottimizzazione di processi catalitici rivolti alla valorizzazione di biomasse, incluse quelle di scarto, ponendo sempre grande attenzione alla sostenibilità.*

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto la Medaglia Gian Paolo Chiusoli, in occasione del XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (SCI 2024) che si è svolto a Milano lo scorso agosto, riguarda il lavoro di ricerca che ho svolto negli ultimi vent'anni nell'ambito della catalisi in ottica di sostenibilità. La Medaglia Chiusoli è un prestigioso riconoscimento, istituito dalla Società Chimica Italiana su iniziativa della Divisione di Chimica Industriale e del Gruppo Interdivisionale di Catalisi, che è attribuito a scienziati italiani di non oltre 45 anni di età, operanti in centri di ricerca, sia accademici che industriali, per i contributi di particolare rilievo scientifico, innovativo o applicativo nel settore della catalisi.

Dai primi anni di formazione ad oggi, i miei interessi di ricerca principali si sono focalizzati sulla catalisi applicata e sulla chimica sostenibile, indagando con particolare attenzione sia la sintesi, la caratterizzazione e l'applicazione di catalizzatori preparati *ad-hoc*, sia l'ottimizzazione dei processi catalitici, anche in presenza di sistemi commerciali, per la valorizzazione delle biomasse, comprese quelle di scarto, e/o dei prodotti chimici intermedi

derivati da esse, lavorando sempre in prospettiva di sostenibilità (<https://www.dcci.unipi.it/medaglia-chiusoli-antonetti.html>), come schematizzato in Fig. 1.

Riguardo alla preparazione di catalizzatori, negli anni ho studiato ed ottimizzato la sintesi, la caratterizzazione e le applicazioni di catalizzatori nanostrutturati metallici a base di Ru, Pd, Au, Cu e Ag, impiegando diverse tecniche sintetiche. In particolare, ho investigato la sintesi solvotermica in autoclave impiegando alcoli basso bollenti come l'etanolo come agenti riducenti/solventi [1], la sintesi con radiazione a microonde, capace di garantire elevata efficienza e risparmio energetico [2] e la "Seeded Growth Method"

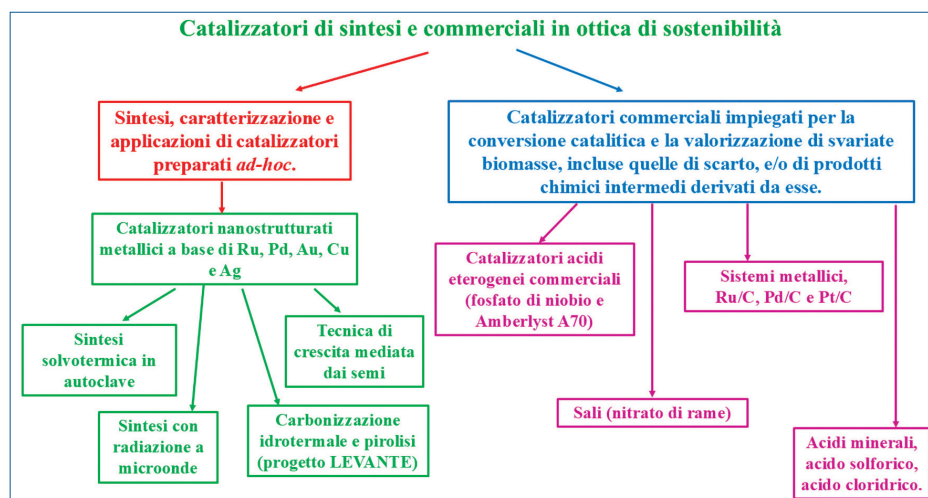


Fig. 1 - Ambiti di ricerca investigati: catalizzatori di sintesi e commerciali in ottica di sostenibilità

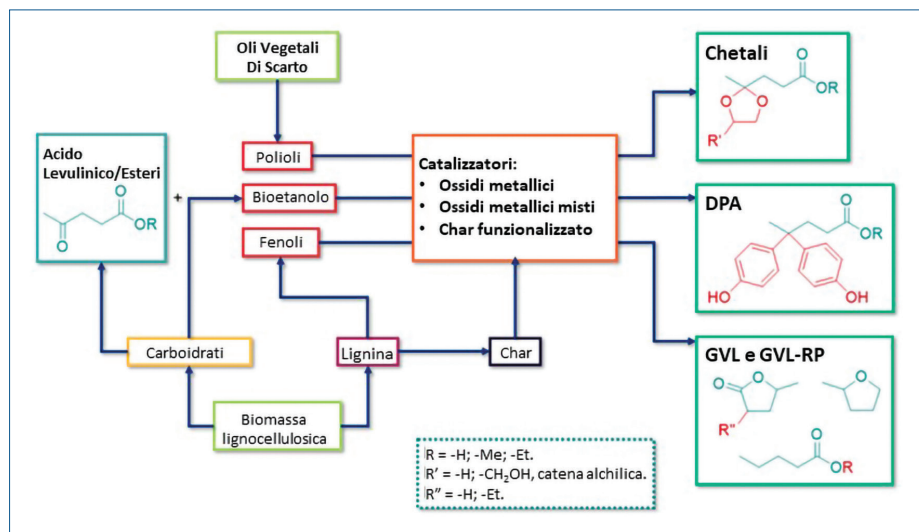


Fig. 2 - Schema dei processi studiati nel progetto LEVANTE

(tecnica di crescita mediata dai semi) che permette di sintetizzare nanoparticelle di forma e dimensione molto controllate [3]. Tutti i catalizzatori preparati *ad-hoc* sono stati studiati in diverse reazioni di interesse industriale, come l'idrogenazione selettiva del benzene a cicloesene, del fenolo a cicloesanone, del *p*-cloronitrobenzene a *p*-cloroanilina e dell'aldeide cinnamica ad idrocinnamaldeide, mostrando sempre prestazioni promettenti [1-5]. Tra i catalizzatori sintetizzati, sono molto interessanti i sistemi derivanti da biomassa preparati all'interno del progetto PRIN 2020 LEVANTE "LEvulinic acid Valorization through Advanced Novel Technologies (Valorizzazione dell'acido levulinico attraverso tecnologie innovative)", 2022-2025 (<https://prinlevante.dcci.unipi.it>) in cui ho ricoperto il ruolo di Principal Investigator. Il progetto LEVANTE si è focalizzato sullo sviluppo di nuovi processi catalitici volti alla valorizzazione dell'acido levulinico e dei suoi esteri verso tre classi di composti: i rispettivi chetali, l'acido difenolico, il  $\gamma$ -valerolattone e i successivi prodotti di riduzione (Fig. 2).

Il progetto è stato sviluppato in accordo con i principi della green chemistry, aprendo così la strada a tecnologie innovative per la completa valorizzazione di tale com-

posto. All'interno del Progetto LEVANTE, che ha visto coinvolte, oltre all'Università di Pisa, le Università di Napoli, di Bologna, di Salerno e l'Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta" del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Milano (CNR-SCITEC), il team dell'Università di Pisa ha studiato la sintesi di catalizzatori derivati da biomasse, promuovendo l'aspetto dell'economia circolare. In particolare, sono stati preparati hydrochars e pyrochars, i primi prodotti dalla carbonizzazione idrotermale di biomasse, mentre i secondi dal trattamento di pirolisi effettuato sui precedenti hydrochars ottenuti [6]. Entrambi questi sistemi sono stati sintetizzati sia a partire da zuccheri modello (glucosio, xilosio) sia a partire da biomasse lignocellulosiche reali di scarto come i gusci di nocciola. I materiali preparati sono stati successivamente funzionalizzati allo scopo di modularne le proprietà acide attraverso la solfonazione. Gli hydrochars solfonati così sintetizzati sono stati testati nella sintesi dell'acido difenolico, sostituto green del bisfenolo A, il primo tradizionalmente preparato tramite reazione di condensazione fra l'acido levulinico e il fenolo in presenza di acidi minerali omogenei, che risultano poco selettivi verso il prodotto di interesse. In quest'ottica, nel Progetto LEVANTE l'unità di ricerca di Pisa ha studiato l'impiego degli hydrochars solfonati verso la produzione selettiva dell'a-



Fig. 3 - Valorizzazione sostenibile di biomasse a prodotti chimici

cido difenolico. A tale scopo sono state ottimizzate le condizioni di reazione ed impiegati fenoli sostituiti anche di origine naturale, incrementando la sostenibilità dell'intero processo, aspetto dimostrato anche dall'analisi del ciclo di vita (LCA) effettuata su scala di laboratorio. I promettenti risultati raggiunti sono in fase di pubblicazione.

Per quanto riguarda i catalizzatori commerciali, negli anni ho studiato il loro impiego per la conversione catalitica e la valorizzazione di un'ampia gamma di biomasse, comprese quelle di scarto, in condizioni di reazione sostenibili (Fig. 3).

Gli approcci studiati hanno coinvolto l'uso di sistemi acidi eterogenei, di sali, di acidi minerali e di catalizzatori metallici, ottenendo significative prestazioni catalitiche. In particolare, catalizzatori acidi eterogenei commerciali, come il fosfato di niobio e l'Amberlyst A70, e di sali commerciali, quali il nitrato di rame, sono stati studiati per la produzione del 5-idrossimetilfurfurale [7, 8], che è stato successivamente idrogenato a 2,5-bis(idrossimetil)furano e 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano in soluzione acquosa adottando sistemi metallici commerciali (Ru/C, Pd/C, Pt/C) [9]. Inoltre, acidi minerali commerciali, come l'acido solforico, sono stati impiegati per la reazione di alcolisi *one-pot* di molti residui cellululosici per ottenere *n*-butil levulinato, un eccellente additivo per motori diesel [10].

Infine, in tutta la mia attività di ricerca ho collaborato e continuo a collaborare con aziende grandi, medie e piccole in diversi progetti finanziati dalle stesse aziende, dalla Regione Toscana, dal PNRR, dal MUR e dalla Comunità Europea. Queste ricerche hanno portato anche al deposito di brevetti, fra i quali mi preme evidenziare quello con la ditta Polynt SpA inerente la sintesi innovativa in presenza di radiazione a microonde di un nuovo catalizzatore di ossido misto vanadio/fosforo per l'ossidazione selettiva del *n*-butano ad anidride maleica [11].

## Ringraziamenti

La mia attività di ricerca ha avuto ed ha come elemento chiave e costante la catalisi sostenibile, tematica fondamentale sia della Divisione di Chimica Industriale sia del Gruppo Interdivisionale di Catalisi della Società Chimica Italiana, che ringrazio con gratitudine per il riconoscimento assegnatomi.

Desidero ringraziare inoltre tutto il Gruppo di Ricerca GreenCat dell'Università di Pisa al quale appartengo (<https://greencat.dcci.unipi.it>), in particolare la Prof.ssa Anna Maria Raspolli Galletti.

Infine, tengo a ringraziare tutti i progetti finanziati in questi anni da aziende ed enti, in particolare il Progetto PRIN 2020 LEVANTE (Progetti di Ricerca di Rilevante Interesse Nazionale Bando 2020, 2020CZCJN7).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 1065.
- [2] C. Antonetti *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **421-422**, 99.
- [3] G. Kyriakou *et al.*, *ChemCatChem*, 2010, **2**, 1444.
- [4] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **350**, 46.
- [5] C. Antonetti *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2015, **496**, 40.
- [6] D. Licursi *et al.*, *Sustain. Chem. Pharm.*, 2023, **35**, 101216.
- [7] C. Antonetti *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* 2017, **206**, 364.
- [8] C. Antonetti *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 6830.
- [9] S. Fulignati *et al.*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, **100**, 390.e1.
- [10] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11**, 1082.
- [11] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, Brevetto ITMI20120529A1, 2012.

### **Ad-hoc synthesized and commercial catalysts in the perspective of sustainability**

The activity related to the Medal Gian Paolo Chi-usoli awarded by the Industrial Chemistry Division and by the Interdivisional Catalysis Group of the Italian Chemical Society focused on the synthesis, characterization and application of *ad-hoc* prepared catalysts in industrial relevant reactions, as well as the optimization of catalytic processes aimed at biomass valorization, including waste ones, in the perspective of sustainability.