

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Studio in

**Chimica Industriale**

Classe L-27- Scienze e Tecnologie Chimiche

**Alchilazione in fase gassosa del fenolo con  
reagenti “green” in catalisi basica  
eterogenea**

**CANDIDATO**

Jacopo De Maron

**RELATORE**

**Prof. Fabrizio Cavani**

**CORRELATORE**

**Dott. Carlo Lucarelli**

**Dott. Tommaso Tabanelli**

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2014-2015**

---



## Sommario

1. Introduzione	1
1.1 I dodici principi della green chemistry	1
1.2 Le biomasse e la bioraffineria	2
1.3 Il fenolo: intermedio per la sintesi di derivati ad alto valore aggiunto	5
1.4 I carbonati organici	10
1.5 Alchilazione del fenolo	16
1.5.1 Alchilanti tradizionali	16
1.5.2 Alcoli come agenti alchilanti	18
1.5.3 Carbonati organici come agenti alchilanti	23
2. Scopo della tesi	26
3. Sezione sperimentale	27
3.1 Prodotti di reazione, nomenclatura e sigle utilizzate	27
3.2 Schema d'impianto	28
3.3 Descrizione di un esperimento tipico	30
3.4 Analisi della miscela di reazione	32
3.4.1 Gascromatografia capillare con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID)	32
3.4.2 Gascromatografia capillare con rivelatore a scansione di massa (GC-MS)	32
3.5 Espressione dei risultati	33
3.6 Sintesi dei catalizzatori	34
3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori	35
3.7.1 Caratterizzazione mediante misure di diffrazione dei raggi X	35
3.7.2 Determinazione dell'area superficiale specifica	36
4. Risultati	37
4.1 Catalizzatori basici: MgO commerciale (20 m <sup>2</sup> /g) ed MgO di sintesi (200 m <sup>2</sup> /g)	37

4.1.1	<i>Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione tempo di contatto su MgO a bassa area</i>	38
4.1.2	<i>Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione del rapporto molare di alimentazione DEC/PhOH su MgO a bassa area</i>	39
4.1.3	<i>Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione della temperatura di reazione su MgO a bassa area</i>	40
4.1.4	<i>Confronto dell'etilazione del fenolo con DEC su MgO ad alta area ed MgO a bassa area</i>	42
4.1.5	<i>Studio dell'etilazione del fenolo con reagenti alternativi su MgO commerciale a bassa area: EtOH e DEE</i>	43
4.1.6	<i>Studio della decomposizione di DEC e di EtOH su MgO ad alta area: confronto della distribuzione dei prodotti ottenuti.</i>	44
4.2	<i>Catalizzatore acido: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale (ass=140 m<sup>2</sup>/g); studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione del rapporto molare di alimentazione DEC/PhOH alla temperatura di 300 °C</i>	48
4.3	<i>Catalizzatore con funzionalità acido/base: ossido misto magnesio alluminio (MgAlO con rapporto atomico Mg/Al=3 e ass=160 m<sup>2</sup>/g)</i>	51
4.3.1	<i>Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione della temperatura di reazione</i>	51
4.3.2	<i>Studio della decomposizione del DEC su MgAlO: confronto della distribuzione dei prodotti ottenuti su MgO e MgAlO alla temperatura di 350 °C</i>	53
4.3.3	<i>Studio dell'etilazione del fenolo con DEE su MgAlO: confronto della distribuzione dei prodotti ottenuta con DEC e DEE alla temperatura di 350 °C</i>	55
5.	<i>Conclusioni</i>	57
6.	<i>Riferimenti Bibliografici</i>	59

## **1. Introduzione**

### **1.1 I dodici principi della green chemistry**

Nel corso degli ultimi anni le industrie si sono trovate ad affrontare le difficoltà burocratiche e gli oneri economici che derivano dalle leggi sempre più stringenti in materia di sicurezza negli impianti, di limiti alle emissioni e di assicurazione di qualità e tutela ambientale. Nel caso della chimica, un esempio è il regolamento (CE) n 1907/2006 concernente la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche (REACH) e l'istituzione dell'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA). Ridurre le emissioni, il consumo di energia ed i reflui operando in modo sicuro ed economicamente accettabile è possibile solo riuscendo a trovare un compromesso tra la sostenibilità ambientale e quella economica. Sono tuttavia numerosi i casi in cui questo obiettivo è stato raggiunto rendendo obsoleti alcuni vecchi processi molto più inquinanti, energeticamente onerosi o pericolosi. In genere, la realizzazione di queste produzioni su scala industriale è stata possibile solo grazie a una lunga ed accurata progettazione di tutti gli aspetti del processo chimico, compreso l'impatto ambientale. Questi concetti, raggruppati sotto al nome di "Green Chemistry", furono riassunti in dodici principi fondamentali da Paul Anastas e John Warner nel 1998 e sono i seguenti<sup>1</sup>:

1. Sviluppare processi che minimizzano la formazione di rifiuti (*E= environmental factor*);
2. Progettare reazioni che massimizzano l'incorporazione di tutti gli atomi dei reagenti nei prodotti finali (*AE= atom economy*);
3. Sviluppare strategie sintetiche che non utilizzano reagenti o intermedi tossici;
4. Progettare composti (prodotti finiti, materiali) non tossici;
5. Usare solventi meno tossici e più sicuri;
6. Ottimizzare l'efficienza energetica dei processi (*C-loss*);
7. Utilizzare materie prime rinnovabili;
8. Nelle sintesi multistadio, evitare l'utilizzo di gruppi protettivi;
9. Sviluppare processi catalitici anziché stechiometrici (*S<sup>-1</sup>=mass intensity*);
10. Produrre composti e materiali degradabili facilmente (non persistenti né bioaccumulanti);
11. Sviluppare metodi di campionamento e monitoraggio per determinare in tempo reale la formazione di composti pericolosi;

## 12. Sviluppare processi intrinsecamente sicuri.

Questi principi incarnano un approccio preventivo al rischio e all'impatto ambientale (piuttosto che uno orientato a gestire le eventuali conseguenze) durante la progettazione di un processo chimico. Mirano inoltre a dare gli strumenti per confrontare la sostenibilità ambientale dei processi esistenti, attraverso gli strumenti della green metrics appositamente ideati. L'impatto ambientale complessivo di un processo chimico può essere valutato pienamente attraverso dei complicati strumenti di Life Cycle Assessment (LCA), mentre diverse vie sintetiche possono essere confrontate tra loro attraverso dei parametri più semplici che sono focalizzati su un solo aspetto (quantità di rifiuti prodotti, efficienza energetica, economia atomica).

### *1.2 Le biomasse e la bioraffineria*

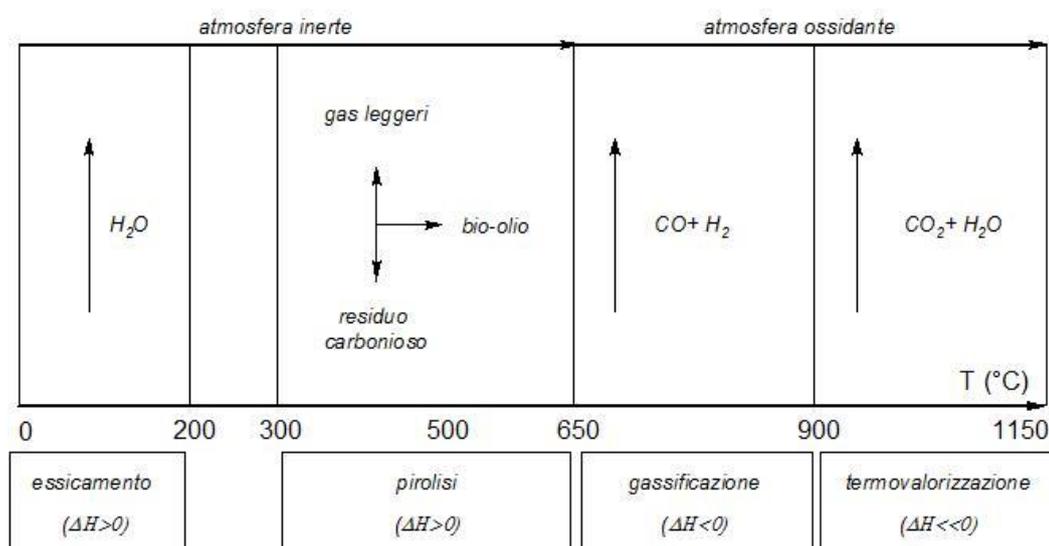
L'approccio più promettente per ridurre la velocità con cui l'anidride carbonica atmosferica aumenta consiste nella progressiva messa a punto di processi di sintesi degli intermedi più importanti a partire da biomasse anziché da petrolio. Questo perché la combustione dei prodotti ottenuti da materie prime rinnovabili non incide sul bilancio al carbonio atmosferico. Attualmente il consumo annuale di materie prime fossili del mondo ammonta a 7,3 miliardi di t/y (44% petrolio, 31% carbone, 25% gas naturale), di cui solo il 7% è adoperato per la sintesi di prodotti chimici (circa 500 milioni t/y). La produzione di biomasse mondiale ammonta a 50 miliardi di t/y ma soltanto una piccola frazione (6 miliardi di t/y) è utilizzata per la produzione di energia. Le biomasse non edibili<sup>2</sup> utilizzabili per la sintesi di chemicals sono:

- Foreste a basso tempo di rotazione (salici, pioppi, eucalipti) e altri tipi di raccolti lignocellulosici.
- Raccolti oleosi (girasole, colza, soia, arachidi)
- Rifiuti provenienti da attività agricole, industria alimentare, frazione umida dei rifiuti solidi urbani, scarti della lavorazione del legno, della saponificazione e della sintesi del biodiesel.

Le difficoltà che limitano il ritorno economico di processi alimentati da materie prime rinnovabili sono varie:

- Le biomasse hanno composizione più eterogenea l'una rispetto all'altra di quanto non avvenga con petroli diversi, dunque trattare un ampio range di biomasse diverse è un obiettivo molto più difficile che trattare petroli derivanti da pozzi diversi.
- L'approvvigionamento è complicato dal ciclo biologico delle biomasse di origine vegetale, che le rende disponibili solo in certi periodi dell'anno. Nel caso particolare delle produzioni alimentate da rifiuti di vario tipo, paradossalmente l'approvvigionamento verrebbe a mancare qualora venissero a mancare i rifiuti.
- Infine, la biomassa richiede sempre pretrattamenti onerosi in termini energetici.

La futura bioraffineria sarà un sito produttivo nel quale i processi attraverso cui le biomasse vengono convertite in chemicals e fuels sono integrati tra loro nell'ottica dell'efficienza energetica e della riduzione dei costi di processo. Esistono due principali approcci alla valorizzazione delle biomasse: il primo consiste nella loro degradazione termochimica, e appartengono a questa famiglia di processi le tecnologie di pirolisi, di gassificazione e di termovalorizzazione. In generale, queste procedure hanno un grosso vantaggio e un grosso svantaggio: possono essere applicate a qualunque tipo di biomassa ma sono molto poco selettive.



*Figura 1: le tecnologie di degradazione termochimica*

Come riportato in figura 1, la pirolisi<sup>3</sup> consiste nel riscaldamento a temperature comprese tra 300 e 650 °C in atmosfera inerte; la degradazione della biomassa porta alla formazione di una miscela di gas, un bio olio liquido ed un residuo carbonioso, le cui quantità relative possono essere cambiate modificando i parametri operativi. I gas così prodotti possono essere utilizzati per ridurre il consumo di metano (la pirolisi è endotermica). Il bio olio<sup>4</sup>

può essere usato come combustibile, come materia prima per la sintesi di chemicals oppure essere gassificato<sup>5</sup> assieme al residuo carbonioso. Questa reazione è condotta in un reattore a letto fluido a temperature comprese tra 650 e 900 °C in aria (eccesso di O<sub>2</sub>) e con piccoli tempi di contatto e quench termico all'uscita dal reattore. A differenza della pirolisi è un processo esotermico. Il prodotto della reazione chimica è un syngas composto da idrogeno e monossido di carbonio che può essere utilizzato come combustibile, per produrre idrogeno puro (water gas shift), metano, metanolo e carburante sintetico (Fischer-Tropsch)<sup>6</sup>. Infine, la termovalorizzazione consiste nella combustione totale delle biomasse per produrre energia termica. Il secondo approccio alla valorizzazione delle biomasse è invece orientato alle degradazioni catalitica o fermentativa, che avendo maggiore selettività di quella termica costituiscono la strada più ragionevole per la sintesi di intermedi.

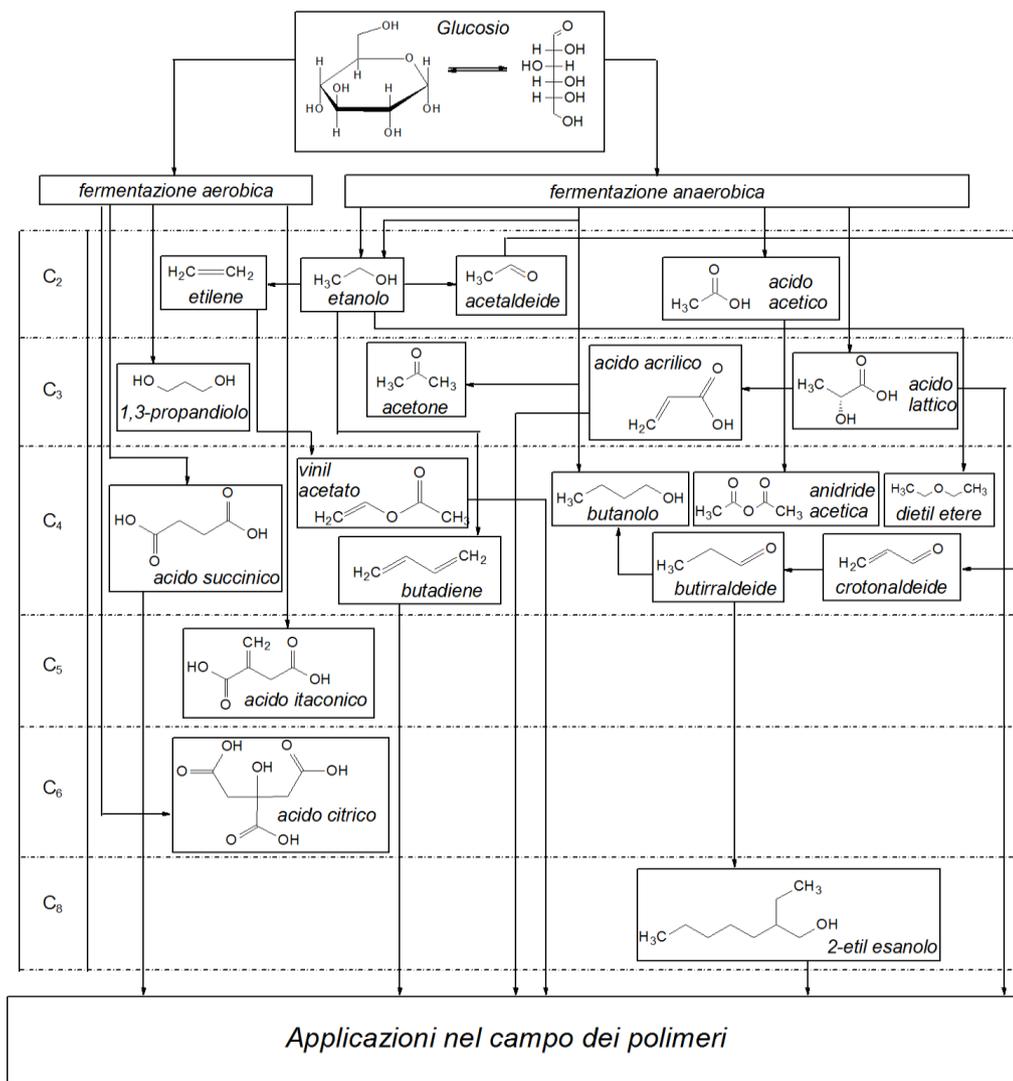
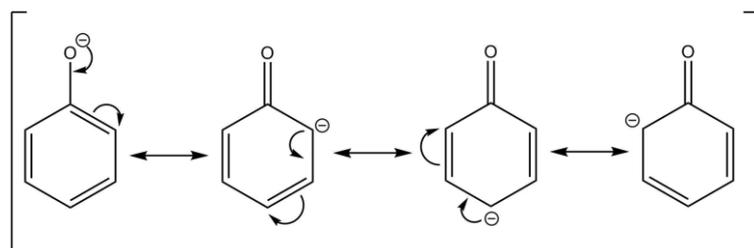


Figura 2: product family tree del glucosio

Il più importante esempio in questo senso è la bioraffineria basata sui derivati del glucosio<sup>2</sup> (il cui *product family tree* è riportato in figura 2), e la scelta di questa molecola come piattaforma chimica non è affatto casuale: può essere ottenuta a partire dall'idrolisi della cellulosa, contiene un buon numero di atomi di carbonio ma soprattutto è uno dei più importanti intermedi metabolici per moltissime forme di vita (in altre parole sono disponibili diversi processi enzimatici per la conversione del glucosio in altre molecole). I prodotti diretti della fermentazione del glucosio sono detti building block. Nell'ambito della bioraffineria del glucosio la catalisi dovrebbe avere un ruolo importante sia nell'idrolisi della cellulosa<sup>7</sup> sia nella conversione dei building blocks negli intermedi della chimica tradizionale<sup>8</sup>. Virtualmente, ogniqualevolta viene messo a punto un processo innovativo per la sintesi di un intermedio da glucosio o da un suo building block, tutti i processi tradizionali che coinvolgono quell'intermedio possono essere utilizzati per ampliare ulteriormente il range di chemicals ottenibili da questa fonte rinnovabile.

### 1.3 Il fenolo: intermedio per la sintesi di derivati ad alto valore aggiunto

Il fenolo è il più semplice composto aromatico recante un gruppo idrossilico direttamente legato ad un carbonio d'anello. A temperatura ambiente è un solido cristallino trasparente, volatile e igroscopico. Le proprietà chimiche e chimico fisiche di questa molecola sono fortemente influenzate dal fatto che in seguito alla dissociazione acida del protone idrossilico lo ione fenossido formatosi è fortemente stabilizzato per risonanza:



*Figura 3: ibridi di risonanza dell'anione fenossido*

La stabilità di questo ione fa sì che il fenolo sia moderatamente solubile in acqua (83 g/L) rispetto a composti simili (a titolo di esempio, la solubilità dell'alcol benzilico in acqua è 40 g/L) e che la sua costante di dissociazione acida sia nettamente superiore a quella degli alcoli alifatici.

	<i>Etanolo</i>	<i>Alcol benzilico</i>	<i>Fenolo</i>
$pK_a$	15.9	15.4	9.9

*Tabella 1: andamento della  $pK_a$  per diversi alcoli, rispettivamente: etanolo, alcol benzilico e fenolo.*

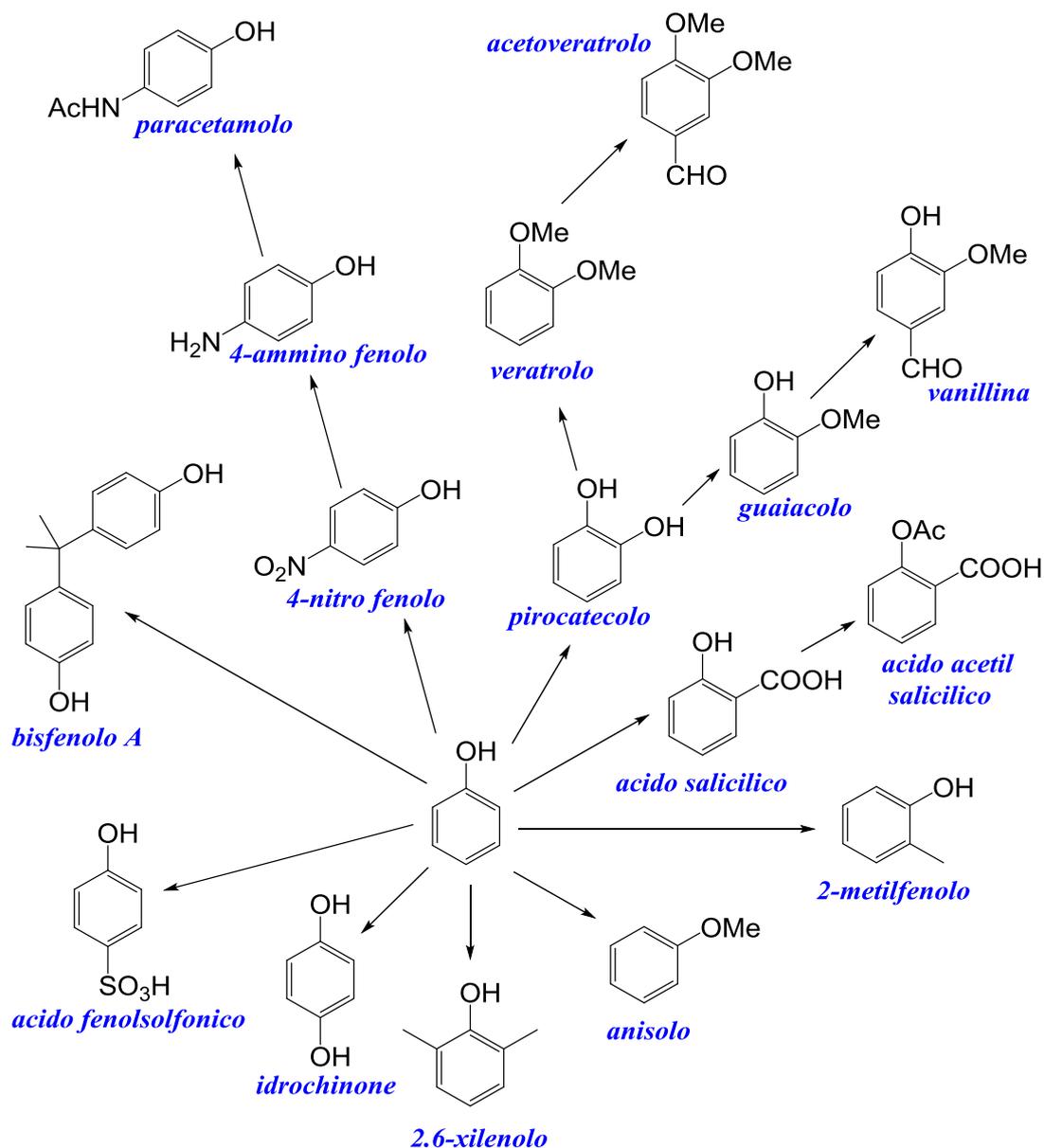
La reattività chimica del fenolo è il risultato dell'interazione tra il gruppo idrossilico e i 6 elettroni  $\pi$  dell'anello aromatico:

- *Sostituzione elettrofila aromatica*: nel fenolo, l'idrossile dà origine a due diversi effetti elettronici: il primo è dovuto al fatto che l'ossigeno essendo molto elettronegativo scarica l'anello aromatico (effetto disattivante); il secondo è un effetto induttivo attraverso il quale l'ossigeno può donare densità elettronica all'anello aromatico come riportato in figura 3 (effetto attivante). L'effetto induttivo prevale, rendendo l'anione fenossido molto stabile: ciò è possibile perché gli orbitali dell'ossigeno e del carbonio sono molto simili e consentono un'elevata sovrapposizione. Il fenolo è dunque più reattivo del benzene alla sostituzione elettrofila aromatica, che è orientata in orto ed in para all'idrossile.
- *Nucleofilicità del gruppo idrossilico*: sia gli alcoli che i fenoli in catalisi basica possono comportarsi da nucleofili; tuttavia, dato che l'anione fenossido è stabilizzato per risonanza, il fenolo risulta essere un nucleofilo più soft rispetto agli alcossidi alifatici.

Il fenolo è il precursore più importante per la sintesi dei composti fenolici più complessi, che trovano applicazione nella formulazione di prodotti ad alto valore aggiunto:

- *Bisfenolo A*<sup>9</sup>: importantissimo monomero per la sintesi di policarbonati e resine epossidiche.
- *Acido acetilsalicilico* (aspirina)<sup>10,11</sup> e *Paracetamolo* (tachipirina)<sup>12</sup>, sono due importanti principi attivi adoperati nella formulazione di antinfiammatori e analgesici.
- *Vanillina*<sup>13</sup>: il più importante aroma/additivo alimentare alla vaniglia, ottenibile chimicamente da guaiacolo e pirocatecolo.
- *Pirocatecolo*<sup>14</sup>: importante precursore per la sintesi di coloranti, la quantità di composti ottenibili attraverso la sua modifica lo rende un precursore importante come il fenolo.
- *Idrochinone*<sup>14</sup>: composto utilizzato nella formulazione delle soluzioni di sviluppo fotografico.
- *2-metil fenolo*<sup>15</sup>: trova applicazione nella sintesi di resine fenolo/formaldeide e novolacche, oltre che come precursore di farmaci e coloranti.

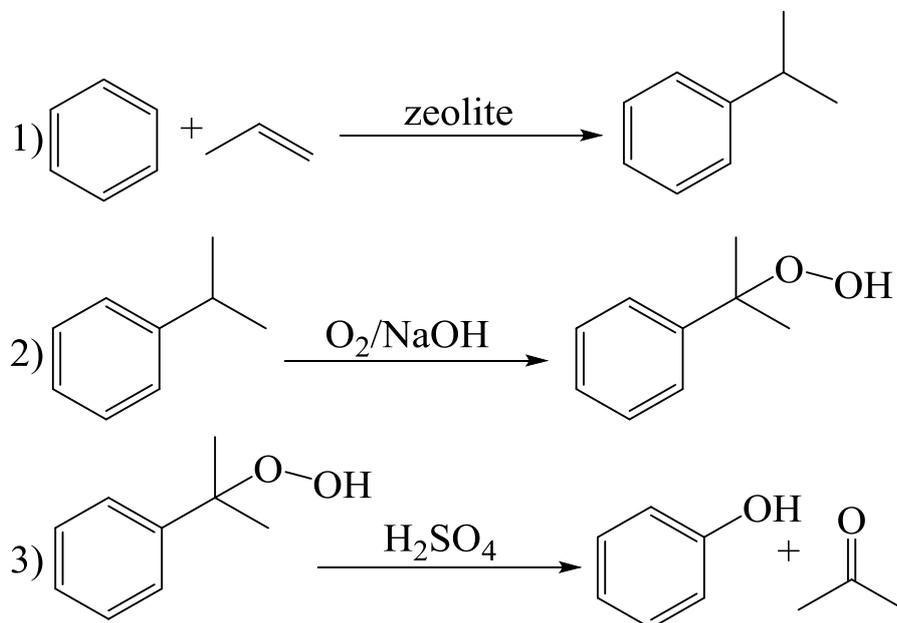
- *4-metil fenolo*<sup>15</sup>: fa parte della formulazione degli additivi antiossidanti per materie plastiche
- *2,6-dimetil fenolo*<sup>15</sup>: trova impiego nella produzione di resine polifenilossido (PPO) e polifeniletero (PPE), come solvente ed intermedio per la sintesi di prodotti plastici, farmaceutici e pesticidi.
- *Anisolo e fenetolo*: sono impiegati nella formulazione di fragranze.



*Figura 4: prodotti ed intermedi sintetizzabili da fenolo*

Nella prima metà del '900 il fenolo veniva prodotto attraverso la funzionalizzazione del benzene (solfonazione<sup>16</sup>, clorurazione<sup>17</sup>, ossiclorurazione<sup>18</sup>), seguita da idrolisi con soluzioni concentrate di NaOH. Questi processi impiegavano reagenti stechiometrici e

producevano reflui liquidi contenenti grosse quantità di sali inorganici; sono diventati obsoleti in seguito alla messa a punto di un processo in tre step noto come processo Hock<sup>19</sup>, con il quale viene attualmente prodotto il 90-95% del fenolo mondiale (figura 5).



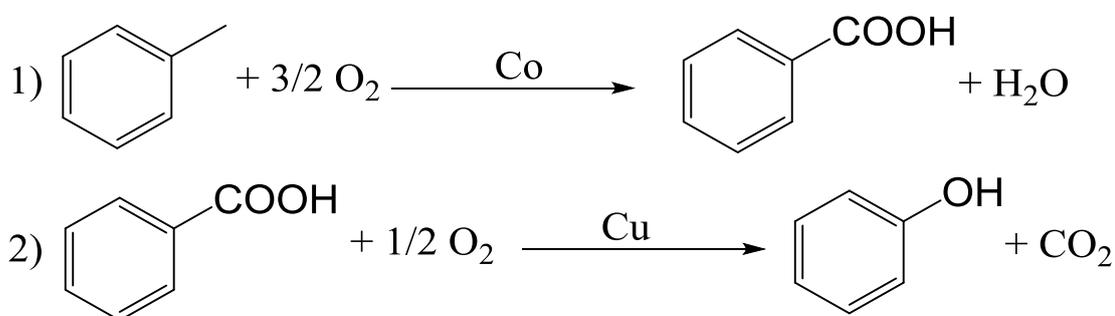
*Figura 5: processo Hock*

I catalizzatori<sup>20</sup> utilizzati nel primo step, soprattutto zeoliti, sono estremamente selettivi e sebbene disattivino rapidamente possono essere rigenerati in continuo in un reattore a letto fluido. Questo consente di evitare tutti i problemi correlati all'uso dei catalizzatori precedentemente impiegati per questa reazione:

- Catalisi omogenea in fase liquida con  $\text{AlCl}_3$ <sup>21</sup>: ambiente rigorosamente anidro, problemi di corrosione, selettività ridotta dalla polialchilazione, spegnimento, separazione e rigenerazione del catalizzatore.
- Catalisi eterogenea  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ : leaching di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , disattivazione in seguito alla formazione di peci acide che non possono essere bruciate a meno di non causare la disattivazione del catalizzatore.

Il secondo ed il terzo step sono invece critici dal punto di vista della sicurezza perché la reazione è condotta in ambiente basico con aria ad alta pressione e l'idroperossido ha una certa tendenza a decomporre in modo esplosivo. Il processo richiede il cumene come reagente di partenza perché in questo modo l'idroperossido che si forma viene stabilizzato grazie all'iperconiugazione di due metili ed all'effetto induttivo del fenile (cioè è richiesta la formazione di un intermedio radicalico stabile, terziario e fenilico). Sebbene questo

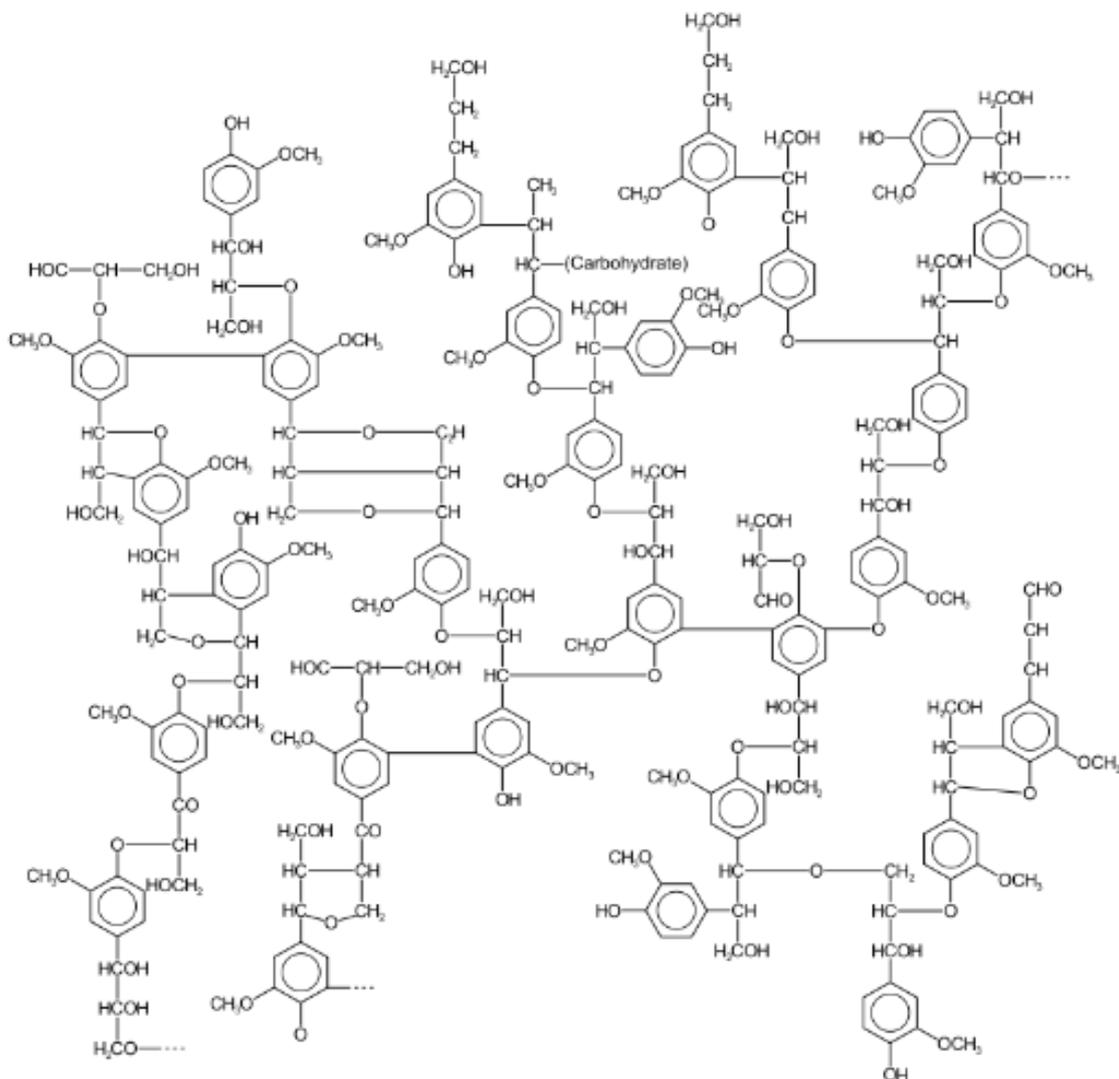
processo abbia un basso impatto ambientale ha il difetto di coprodurre acetone e (in misura minore) acetofenone, due composti vendibili ma con un valore inferiore a quello del fenolo ed una domanda di mercato diversa. Se infatti si considera l'acetone come ad un sottoprodotto indesiderabile, si perdono tre atomi di carbonio per ogni molecola di fenolo prodotta. Per questo motivo è tuttora in fase di studio un processo di ossidazione diretta del benzene con aria a dare fenolo: questa via sintetica è la migliore in termini di sostenibilità ambientale ed economica, ma non è ancora stato scoperto un catalizzatore adatto. La mancanza di un catalizzatore di ossidazione diretta del benzene a fenolo, unita alla necessità di evitare la coproduzione di acetone, ha consentito la diffusione di un processo alternativo che prevede l'ossidazione parziale del toluene<sup>22</sup>:



*Figura 6: ossidazione parziale del toluene*

Con questo processo viene prodotto il restante 5-10% del fenolo mondiale. Vale la pena notare che anche qualora venisse messo a punto un catalizzatore in grado di ossidare direttamente il benzene a fenolo la produzione di questo importante intermedio rimarrebbe comunque legata a materie prime di origine fossile. Per ovviare a questi problemi si stanno studiando processi di produzione di derivati fenolici a partire da lignina. La lignina, infatti, è un complesso polimero fenolico tridimensionale che conferisce rigidità ai materiali lignocellulosici e, costituendone il 20% in peso, potrebbe essere una buona soluzione a lungo termine per la produzione dei derivati fenolici da biomasse. Attualmente il fenolo e suoi derivati possono essere ottenuti, con rese ancora modeste, attraverso processi di degradazione termica o attacco acido della lignina. In particolare è problematica la separazione delle miscele liquide complesse ottenute attraverso questi processi degradativi. Purtroppo l'attuale scarsa selettività di queste procedure impone separazioni

oneroso delle miscele di fenoli ottenute che rendono appetibile economicamente l'isolamento dei soli derivati di valore, come la vanillina.

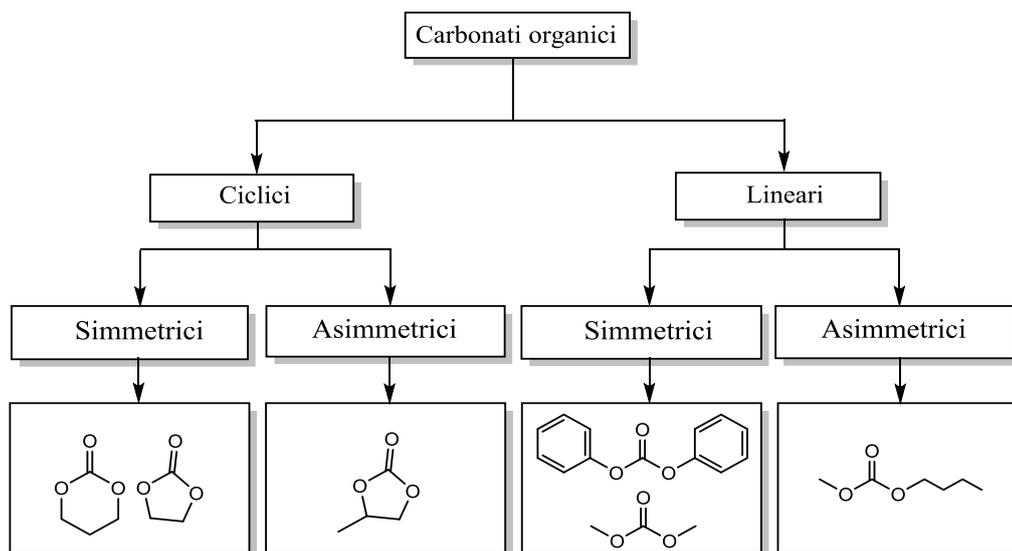


*Figura 7: un esempio di struttura chimica della lignina*

#### **1.4 I carbonati organici**

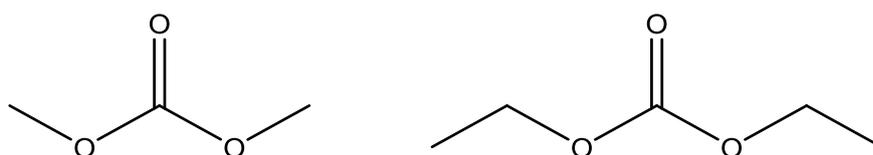
I carbonati organici o esteri dell'acido carbonico sono composti noti da molti anni ma riscoperti in tempi recenti come potenziali sostituti di reagenti e solventi più tossici ed inquinanti. I carbonati organici, pur essendo infiammabili come la maggior parte dei solventi organici, non sono né tossici, né irritanti, né cancerogeni. Mostrano una stabilità all'idrolisi comparabile con quella dei rispettivi esteri; tuttavia per questi ultimi la reazione è autocatalizzata dal prodotto di idrolisi che è un acido, mentre dall'idrolisi dei carbonati si ottengono solo CO<sub>2</sub> ed alcoli<sup>23</sup>. Essendo meno volatili dei rispettivi chetoni, esteri ed

eteri, il loro utilizzo potrebbe contribuire a limitare le emissioni di VOC. Le classi di appartenenza in cui i carbonati possono essere suddivisi a seconda della loro struttura molecolare sono riportate in figura 8.



*Figura 8: le diverse classificazioni di carbonati organici, con alcuni esempi: 1,3 diossan-2-one; etilene carbonato (EC), propilene carbonato (PC), difenil carbonato (DPC), dimetilcarbonato (DMC) e metilbutil carbonato (MBC).*

Tra i carbonati simmetrici i più studiati sono quelli più semplici, dimetilcarbonato (DMC) e dietilcarbonato (DEC), le cui formule di struttura sono di riportate di seguito.



*Figura 9: da sinistra a destra, DMC e DEC.*

Il DMC ha un range termico di utilizzo molto ampio ed è più stabile (390 °C) dei carbonati superiori non avendo idrogeni  $\beta$  che possono essere eliminati (a titolo di esempio il DEC decompone a temperature inferiori perché si possono formare etanolo, CO<sub>2</sub> ed etilene). I carbonati organici alifatici sono facilmente biodegradabili e non producono sostanze tossiche, hanno una bassa tendenza a formare ozono atmosferico e non sono considerati bioaccumulabili. Il propilencarbonato è un liquido aprotico più denso e con momento di dipolo elettrico superiore all'acqua; viene impiegato nella formulazione delle soluzioni elettrolitiche delle batterie al litio<sup>24</sup>. I carbonati aromatici sono in genere solidi e fondono a bassa temperatura. I carbonati alchilici sono liquidi facilmente infiammabili e

moderatamente volatili, tanto meno densi quanto più aumenta la lunghezza della catena alchilica. I carbonati alchilici a catena corta hanno un buon potere solvente, che può essere modulato attraverso il blending o la sintesi di carbonati asimmetrici; i carbonati a catena lunga (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>), sia lineari che ramificati, sono da lungo tempo studiati come additivi per carburanti, lubrificanti anticorrosione per la lavorazione industriale di alcuni metalli e componenti della formulazione di cosmetici<sup>25</sup>. Si prevede che la produzione globale di carbonati aumenti nei prossimi anni grazie ad una serie di circostanze favorevoli:

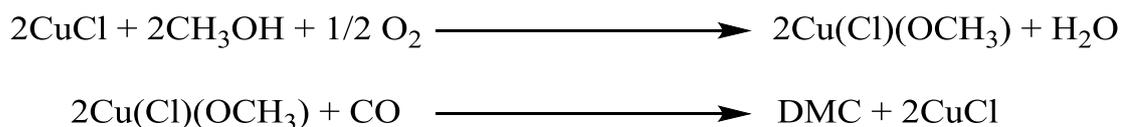
- Sebbene il mercato dei solventi nel periodo 1985-2005 abbia registrato una sostanziale contrazione, il segmento dei solventi ossigenati ha continuato a crescere grazie al fatto che i limiti per le loro emissioni negli impianti chimici sono meno stringenti<sup>23</sup>. Da un lato i solventi ossigenati sono meno inquinanti di quelli tradizionali (alogenati, alifatici, aromatici) per quanto riguarda la formazione di ozono atmosferico ed effetto serra, dall'altro il loro incenerimento a fine utilizzo produce una quantità minore di CO<sub>2</sub> perché la molecola è già ossigenata (il 53% in peso del dimetilcarbonato (DMC) è costituito da ossigeno). La bassa tossicità dei carbonati (rispetto ai solventi tradizionali ma anche ad alcuni degli ossigenati) non pone limitazioni alla loro manipolazione in sicurezza.
- Il DMC è considerato un'interessante opzione per il raggiungimento dei requisiti voluti dal Clean Air Act negli Stati Uniti che impone una percentuale minima di additivi ossigenati nei carburanti<sup>26</sup>. Il DMC è in grado di aumentare il numero di ottano delle benzine e di migliorare la combustione nei motori diesel riducendo la formazione del particolato.
- La bassissima ecotossicità di questa classe di composti, unita alla modulabilità del potere solvente citata precedentemente, consente il loro utilizzo nella formulazione di inchiostri, vernici, adesivi e più in generale in tutti i prodotti in cui è previsto il rilascio in atmosfera del solvente.

Il primo processo industriale di sintesi dei carbonati (figura 10) prevedeva la transesterificazione del fosgene con un alcol<sup>27</sup>. L'utilizzo del fosgene in sicurezza richiedeva l'uso di impianti a circuito chiuso in condizioni anidre; l'acido cloridrico che si formava poteva idrolizzare il carbonato, perciò era necessario l'uso di un eccesso di piridina al fine di neutralizzarlo; in seguito alla reazione si formavano sali di piridinio che andavano separati e smaltiti.



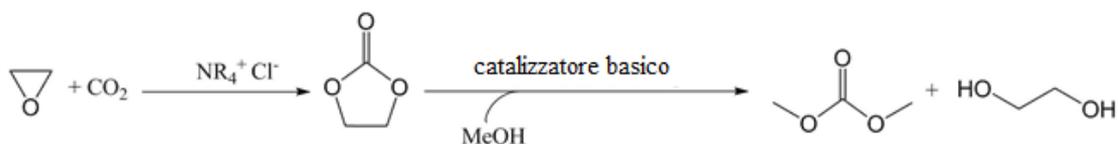
*Figura 10: processo di sintesi via fosgene*

Nei primi anni '80 ENIchem mise a punto un processo a basso impatto ambientale di carbonilazione ossidativa degli alcoli con un catalizzatore a base di  $\text{CuCl}$ <sup>28</sup>:



*Figura 11: processo ENIchem di carbonilazione ossidativa*

Questa via di sintesi evita l'uso del fosgene e la produzione di sali inorganici, ma la separazione del catalizzatore è difficile e si impiega come reagente il monossido di carbonio che è estremamente tossico. Esiste una variante di questo processo che impiega sali di palladio per la sintesi di carbonati aromatici<sup>29</sup>. Il processo di sintesi di più recente progettazione (figura 12) consente di valorizzare l'anidride carbonica come reagente perché, in presenza di opportuni catalizzatori come sali di ammonio quaternari, liquidi ionici, ioduro di potassio, gli epossidi possono subire reazione di cicloadizione di  $\text{CO}_2$ <sup>30</sup>.



*Figura 12: sintesi a due step di dimetil carbonato a partire da ossido di etilene e  $\text{CO}_2$  per dare etilene carbonato (EC) e poi reazione di trans carbonatazione con metanolo.*

Questo processo è versatile perché può essere usato per ottenere una vasta gamma di carbonati ciclici, questi tuttavia possono anche essere utilizzati come intermedi per la sintesi carbonati lineari tramite reazione di trans-carbonatazione (o *Carbonate Interchange Reaction*)<sup>31</sup>. Inoltre generalmente opera in condizioni blande ed è il processo a minor impatto ambientale attualmente noto. I carbonati organici hanno la reattività caratteristica dei composti carbonilici e possono subire reazioni di sostituzione nucleofila sul carbonile in presenza di alcossidi e ammine alifatiche. Queste reazioni avvengono al di sotto della temperatura di ebollizione del carbonato e quindi sono generalmente condotte in fase liquida<sup>32</sup>.

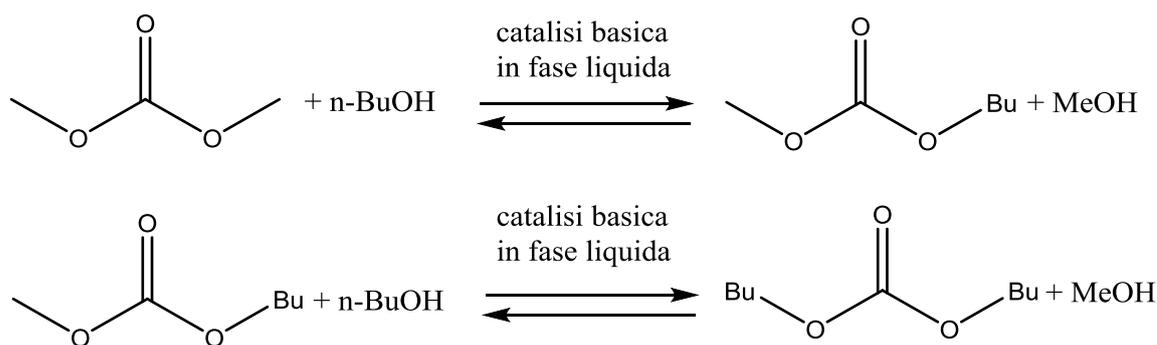


Figura 13: carbonate interchange reaction tra DMC e butanolo.

Questi equilibri chimici generalmente sfavoriti. In figura 13 è riportata come esempio la reazione di trans-carbonatazione del DMC con butanolo a dare dibutil carbonato (DBC). In presenza di una base infatti il butanolo viene attivato come alcossido, reagendo tramite attacco nucleofilo sul carbonio carbonilico del DMC dando come prodotti metilbutil carbonato (MBC) e metanolo. A questo punto però il metanolo, co-prodotto della reazione, va a competere con il butanolo nella formazione del carbonato. Risulta necessario quindi andare a rimuovere in continuo il metanolo in modo da spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti desiderati, ad esempio tramite distillazione. Tuttavia la formazione di un azeotropo stabile tra metanolo e DMC fa sì che queste reazioni richiedano complesse apparecchiature di distillazione reattiva dell'azeotropo e condizioni di reazioni particolari (colonne a pressioni diverse). Nonostante la stabilità dell'anione fenossido, anche la transesterificazione del DMC con il PhOH è sfavorita: il carbonile è un sito elettrofilo hard e l'anione fenossido è un nucleofilo troppo debole; anche in questo caso è richiesta una distillazione reattiva e condizioni di reazione spinte<sup>33</sup>. Il DMC ha trovato impiego anche come reagente/solvente nel *Melt Transesterification Process*<sup>34</sup> che si propone come alternativa a basso impatto ambientale per la sintesi dei policarbonati. Il primo step consiste nel già citata carbonilazione ossidativa del metanolo con sali di rame (processo ENIchem, fare riferimento alla figura 11); il secondo step (figura 14) consiste nella *carbonate interchange reaction* tra fenolo e DMC a dare difenilcarbonato (DFC), che è un monomero molto più reattivo del DMC.

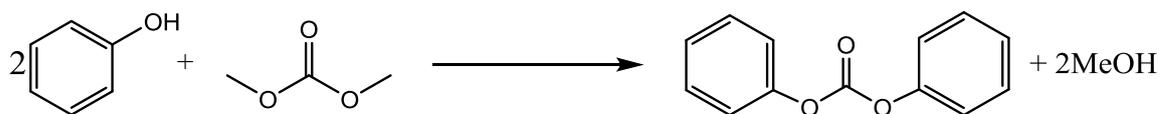
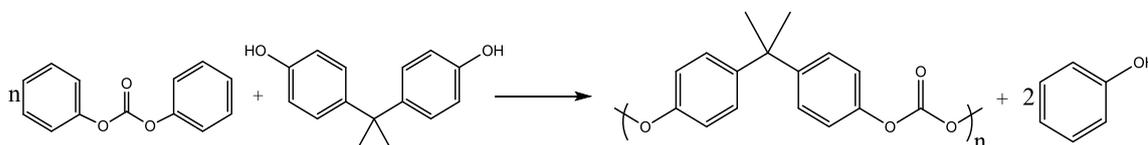


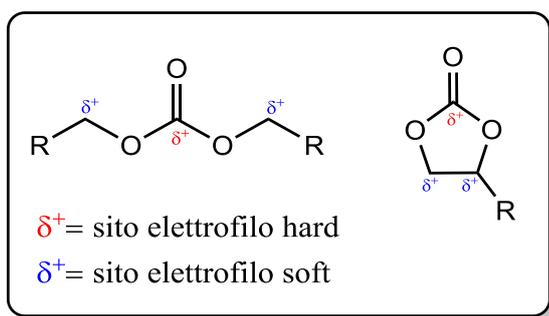
Figura 14: trans-carbonatazione del DMC con PhOH a dare DFC.

L'ultimo step del processo (figura 15) prevede la trans-carbonatazione tra DFC e bisfenolo A; inizialmente due molecole di bisfenolo A condensano con DFC formando un trimero e due equivalenti di metanolo. La reazione può continuare con un meccanismo a stadi perché il bisfenolo A è bivalente:



*Figura 15: polimerizzazione di DFC e bisfenolo A per la sintesi green di policarbonati.*

In questo modo si evita l'uso di sostanze tossiche come il fosgene<sup>35</sup> ed i solventi organici necessari a solubilizzarlo perché il DMC si comporta sia da solvente che da monomero e tutti i sottoprodotti (MeOH e PhOH) possono essere riciclati allo step precedente. Ciò che rende i carbonati organici particolarmente interessanti come reagenti è il fatto che, disponendo di due tipi di sito elettrofilo (figura 16), reagiscono in modo differente a seconda delle condizioni di reazione e del tipo di nucleofilo.



*Figura 16: i diversi siti elettrofili dei carbonati organici.*

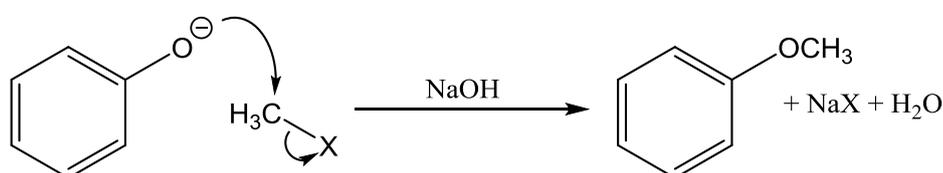
E' generalmente riconosciuto che i carbonati mostrano una reattività differente a seconda delle condizioni di reazione. Al di sotto della propria temperatura di ebollizione, in catalisi basica, i carbonati organici reagiscono principalmente come agenti carbossimetilanti attraverso reazioni di transesterificazione come quelle precedentemente citate. Anche i nucleofili soft vengono carbossimetilati, seppur con le conseguenti limitazioni cinetiche e termodinamiche. Al di sopra della propria temperatura di ebollizione invece anche i due siti elettrofili soft diventano disponibili all'attacco dei nucleofili. Nel particolare caso del DMC, la carbossimetilazione avviene tipicamente al di sotto di 90 °C ( $T_{eb}$  DMC) mentre al di sopra dei 120 °C si ha già metilazione<sup>32</sup>. Ciò che è interessante è che la fase in cui la reazione è condotta non è limitante, nel senso che il DMC ad alta T reagisce da metilante

sia in fase gas che liquida ad alta pressione. Dato che in letteratura è riportata l'alchilazione di alcoli alifatici in fase gas con DMC e DEC su allumina basica<sup>36</sup>, sembrerebbe che in opportune condizioni anche i nucleofili forti possano essere metilati anziché carbossimetilati.

## 1.5 Alchilazione del fenolo

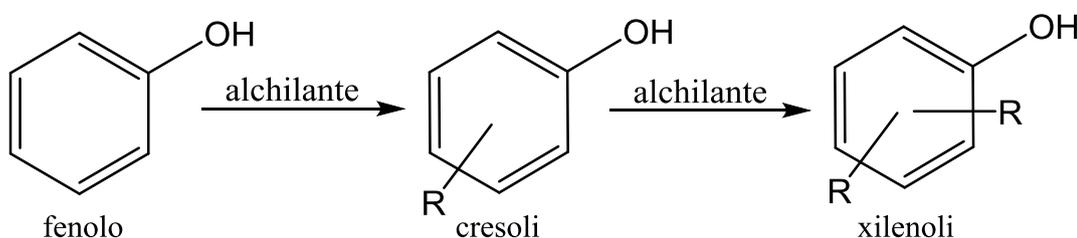
### 1.5.1 Alchilanti tradizionali

Tra le reazioni di alchilazione del fenolo la più studiata è la metilazione. I derivati della metilazione del fenolo possono essere distinti in due classi principali a seconda della *chemoselettività* dell'agente alchilante. La prima classe è rappresentata dai derivati della metilazione all'ossigeno mostrata nella figura 17, che producono anisolo:



*Figura 17: metilazione del fenolo orientata all'ossigeno.*

Il meccanismo della metilazione all'ossigeno è simile per tutti i metilanti: il fenolo, attivato da una base, fa un attacco nucleofilo su una catena alchilica legata ad un gruppo uscente che può essere un alogenuro, un solfato, un anione carbonato, un alcolato o un anione carbossilato. Con alcuni reagenti è impossibile condurre la reazione in medium acquoso perciò occorrono un solvente ed una base organici. La seconda classe è rappresentata dai derivati della metilazione al carbonio, principalmente cresoli e xilenoli: occorre notare che il meccanismo di questa reazione cambia a seconda del reagente utilizzato perciò nella figura 18 è riportato un meccanismo estremamente semplificato:



*Figura 18: sintesi dei cresoli e xilenoli a partire dal fenolo.*

Gli agenti alchilanti tradizionali più studiati ed utilizzati soprattutto per l'alchilazione all'ossigeno fenolico sono i seguenti.

- Lo ioduro di metile, mescolato ad un solvente polare aprotico ed in presenza di una base come  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o  $\text{KF}$ , consente di ottenere rese in anisolo superiori al 90%. Lo ioduro di metile è un reagente costoso, molto tossico e volatile, ed è un potenziale teratogeno; la metilazione con questo reagente è esotermica ed il principale rifiuto della reazione è  $\text{NaI}$ .
- Il dimetil solfato, in soluzione acquosa ed in presenza di  $\text{NaOH}$  o un'ammina consente di ottenere rese intorno al 70-80 % in anisolo. Il dimetil solfato è un liquido oleoso molto tossico, cancerogeno e corrosivo (potenzialmente letale se inalato). Anche in questo caso la metilazione è esotermica ed i principali rifiuti di reazione sono sali inorganici.
- Sali di tetrametilammonio, disciolti in dimetiletere ed in presenza di una base più forte che nei casi precedenti ( $\text{CsCO}_3$ ); questi sali sono meno reattivi dei precedenti e richiedono temperature di reazione superiori oppure l'uso di microonde. La minor reattività è compensata da una maggior benignità: non sono né volatili né cancerogeni.

Le prime due reazioni chimiche sono rispettivamente la sintesi degli eteri di Williamson ed una sua variante; esistono vari brevetti riguardanti la sintesi industriale di anisolo<sup>37</sup> ed altri derivati fenolici<sup>38</sup> mediante l'uso di questi reagenti in fase liquida, ma mai in fase gas. Il dimetilsolfato decompone prima della sua temperatura di ebollizione, lo iodometano è troppo pericoloso e i sali d'ammonio decompongono prima di liquefare. Questo impone onerose procedure di neutralizzazione della base omogenea, separazione dei prodotti e smaltimento dei sali coprodotti. I reagenti alchilanti tradizionali trovano applicazione in sintesi organica grazie alla loro elevata reattività: difatti i prodotti metilati di un acido forte come  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HI}$  hanno maggior reattività a temperatura ambiente dei derivati della metilazione degli acidi più deboli come gli esteri metilici e gli eteri metilici che invece richiedono temperature di reazione maggiori e a volte alte pressioni<sup>39</sup>. I derivati della metilazione degli acidi deboli non portano alla formazione di sali inorganici, non sono tossici né cancerogeni e possono essere utilizzati su scala industriale sia in fase liquida ad alta pressione che in fase gas in reattore a letto fisso, nel qual caso i costi di separazione del catalizzatore (che per i reagenti tradizionali è una base omogenea) diminuirebbero fino

a zero. Per questi motivi si è cercato a lungo di mettere a punto una variante green della sintesi degli eteri di Williamson usando i derivati metilici degli acidi deboli ad alte temperature<sup>39</sup>. Non solo il DMC è molto meno pericoloso dei reagenti metilanti tradizionali e può essere maneggiato senza particolari precauzioni, ma è stato dimostrato che l'alchilazione di fenolo, aniline, tiofenolo e fenilacetone nitrile con DMC porta a valori di resa e selettività superiori rispetto alla metilazione con MeI, DMS e MeOH<sup>40</sup>. In aggiunta il suo uso non richiede alcun solvente. La peculiare reattività del DMC fa sì che necessiti di elevate temperature per agire da agente alchilante, richiedendo impianti che lavorano in fase vapore o autoclavi per lavorare in pressione e raggiungere temperature di almeno 180 °C.

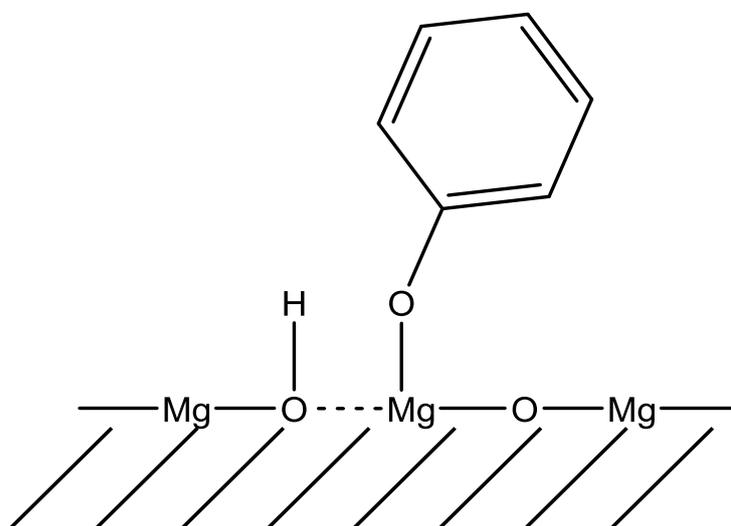
### ***1.5.2 Alcoli come agenti alchilanti***

Gli alcoli sono considerati generalmente dei solventi/reagenti green<sup>41</sup>, possono essere ottenuti da fonti rinnovabili<sup>42</sup> e sono più economici degli altri agenti alchilanti, perché sono adoperati nella loro preparazione (a titolo di esempio, MeOH è un precursore sia di DMC che DMS che MeI). Quando intorno agli anni '60 la domanda di cresoli e xilenoli superò le possibilità del metodo di produzione tradizionale (la loro separazione dal catrame di carbone) venne messo a punto il primo processo di alchilazione industriale del fenolo con metanolo e catalizzatori solidi<sup>15</sup>. La reazione è stata ampiamente studiata su vari sistemi catalitici diversi, ed è generalmente accettato che il tipo catalisi ha un effetto determinante sull'attività catalitica, la *chemoselettività* (intesa come O-metilazione a dare anisolo oppure C-metilazione) e, nel caso della C-metilazione, la *regioselettività* verso fenoli orto- o para-metilati. I catalizzatori acidi sono generalmente molto attivi e consentono di ottenere elevate conversioni del fenolo già a 300-350 °C. I solidi debolmente acidi di Brønsted come SiO<sub>2</sub> e le zeoliti con un elevato rapporto Si/Al mostrano una maggiore chemoselettività nei confronti della O-metilazione, che solitamente diminuisce all'aumentare della temperatura<sup>43</sup>; difatti due equivalenti di anisolo ottenuto come prodotto primario possono disproporzionare sui catalizzatori acidi ad alta temperatura con reazione intermolecolare formando fenolo e cresoli<sup>44</sup>. Nei solidi molto acidi come la  $\gamma$ -Allumina e le zeoliti con basso rapporto Si/Al la metilazione sull'anello aromatico compete con la O-metilazione<sup>45</sup> ed all'aumentare della forza acida la resa in etilfenoli, cresoli, xilenoli e trimetil-fenoli e polimetilati aumenta a discapito di quella in anisolo<sup>46</sup>. E' infatti generalmente accettato che la C-alchilazione dei composti aromatici richieda forti siti acidi

di Lewis<sup>47</sup>. I catalizzatori solidi basici sono generalmente attivi a più alte temperature e possono essere suddivisi in tre categorie:

1. Ossidi basici di metalli alcalini e alcalino terrosi
2. Ossidi misti di metalli di transizione
3. Ossidi misti di metalli alcalino terrosi e metalli di transizione

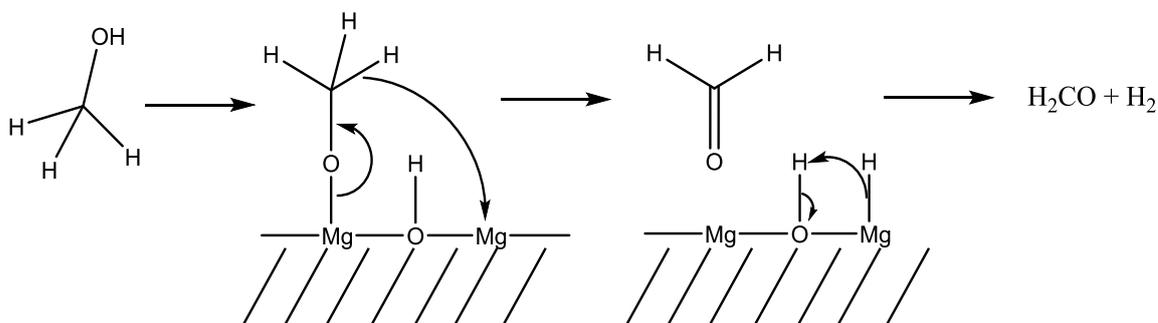
I catalizzatori basici a base di metalli alcalino terrosi come MgO (General Electric e BASF<sup>15</sup>) mostrano una elevata chemoselettività nei confronti della C-metilazione (soprattutto a  $T > 350$  °C<sup>48</sup>) ed elevata regioselettività alla C-alchilazione nelle posizioni orto del fenolo a dare 2-metilfenolo e 2,6-dimetilfenolo. Il meccanismo di adsorbimento del fenolo sull'ossido di magnesio è stato studiato da Tanabe<sup>45</sup>.



*Figura 19: geometria d'adsorbimento del fenolo su solidi basici.*

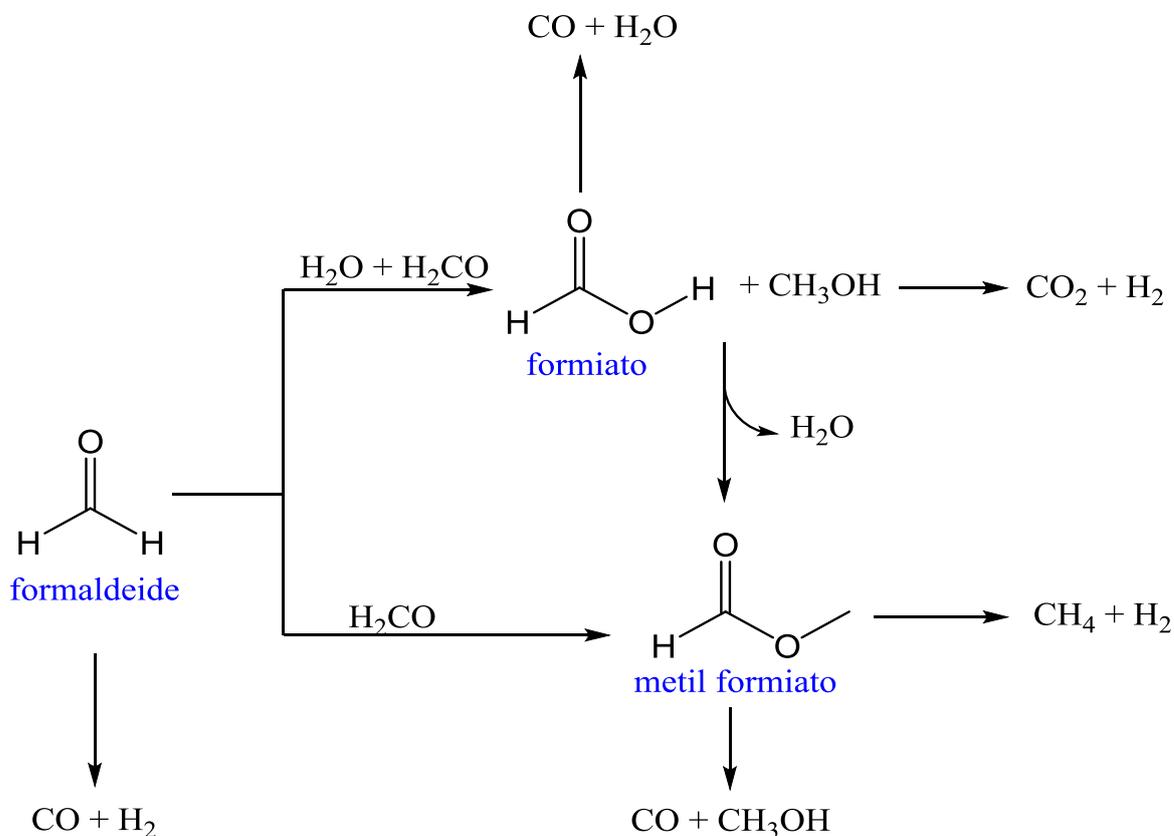
Il fenolo, essendo debolmente acido, è fortemente adsorbito dai solidi basici. Nel caso di MgO il fenolo è chemisorbito come anione fenossido preferenzialmente sugli atomi di Mg difettivi posti sugli spigoli del cristallo, perpendicolarmente alla superficie del catalizzatore<sup>48</sup>. Questa orientazione è dovuta al fatto la superficie di questi ossidi, ricca di atomi di ossigeno caratterizzati da una elevata densità elettronica, respinge la nube elettronica  $\pi$  dell'anello aromatico<sup>48</sup>. L'elevata regioselettività per la orto-alchilazione dei catalizzatori di questo tipo è generalmente attribuita alla maggior disponibilità delle posizioni in orto all'idrossile quando il fenolo è adsorbito perpendicolarmente<sup>45,49</sup>. Fino a pochi anni fa il meccanismo di metilazione generalmente accettato prevedeva l'attivazione del metanolo tramite formazione di un intermedio carbocationico ( $\text{CH}_3^+$ ) altamente reattivo per i siti nucleofili del fenolo. Tuttavia, recentemente è stato dimostrato come,

quantomeno in catalisi basica, il vero agente alchilante sia la formaldeide<sup>48</sup> ottenuta dalla deidrogenazione del metanolo. Il meccanismo di questa reazione è riportato in figura 20.



*Figura 20: deidrogenazione del metanolo a formaldeide su MgO<sup>48</sup>.*

Inizialmente il metanolo è chemisorbito dissociativamente come anione  $\text{CH}_3\text{O}^-$  con la contemporanea formazione di gruppi idrossilici sulla superficie del catalizzatore. Un atomo di Mg adiacente può estrarre un idruro dall'anione metossido completandone la deidrogenazione a formaldeide. In assenza di fenolo la formaldeide così ottenuta a può decomporre sulla superficie del catalizzatore secondo due diversi percorsi di reazione, come riportato in figura 21:



*Figura 21: reazioni di decomposizione della formaldeide sulla superficie di MgO<sup>48</sup>.*

1. In seguito ad un attacco nucleofilo da parte di una molecola di acqua ( $\text{OH}^-$  superficiale), la formaldeide elimina un anione idruro trasformandosi in anione formiato; l'anione idruro va invece a ridurre a metossido un'altra molecola di formaldeide (reazione di Cannizzaro). Il formiato così ottenuto può decomporre infine in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .
2. Il formiato può però anche reagire con l'anione metossido attraverso una reazione di Tyschenko sulla superficie del catalizzatore a dare metil formiato, che ad alta temperatura decompone in  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .

Una serie di evidenze sperimentali indica che quando il fenolo è introdotto all'interno dell'ambiente di reazione il vero agente metilante è in effetti la formaldeide<sup>50</sup>:

- La distribuzione dei prodotti dell'alchilazione del fenolo su MgO con metanolo e formaldeide è molto simile, ma alimentando direttamente formaldeide si ottiene una conversione del substrato aromatico di gran lunga maggiore, perché su MgO il metanolo va incontro a deidrogenazione solo in maniera limitata ed a temperature elevate.
- I catalizzatori con funzionalità mista basica/redox come gli ossidi misti  $\text{Mg/Me/O}^{47}$  (Me metallo di transizione) sono molto più attivi nella deidrogenazione del metanolo a formaldeide e questo gli conferisce una maggior attività catalitica anche nell'alchilazione del fenolo.
- Anche catalizzatori tipicamente redox come quelli a base di ossidi misti di Fe e V (Asahi chemical<sup>51</sup>) mostrano un'attività catalitica maggiore di quella dell'ossido di magnesio.
- La distribuzione dei prodotti ottenuta facendo reagire direttamente fenolo e metilformiato è decisamente diversa da quelle ottenute con metanolo e formaldeide; in particolare il metilformiato mostra una diversa *chemoselettività*, orientata verso l'alchilazione all'ossigeno del fenolo (fare riferimento alla figura 17 per il meccanismo di alchilazione all'ossigeno).

A temperature relativamente basse (300 °C) l'alchilazione è meno *chemoselettiva* e porta alla formazione di anisolo, orto cresolo e 2,6-xilenolo. All'aumentare della temperatura invece la resa in anisolo crolla in favore dei prodotti della metilazione al carbonio. A bassissime conversioni e basse temperature è stata determinata la presenza di aldeide salicilica, anisolo e orto cresolo come prodotti primari. In realtà l'aldeide deriva dall'alcol salicilico, che è il vero prodotto primario dell'idrossimetilazione del fenolo con formaldeide, come riportato nella figura seguente.

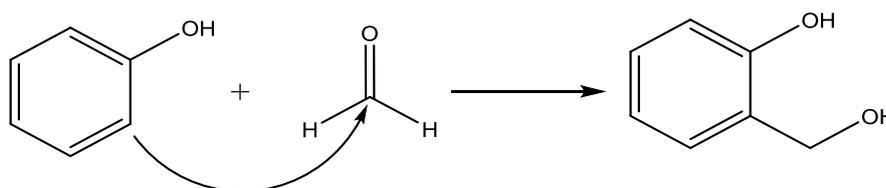


Figura 22: idrossimetilazione del fenolo con formaldeide a dare alcol salicilico<sup>48</sup>

Due molecole di alcol salicilico possono disproporzionare formando aldeide salicilica ed orto cresolo, il che spiega la presenza di orto cresolo come prodotto primario.

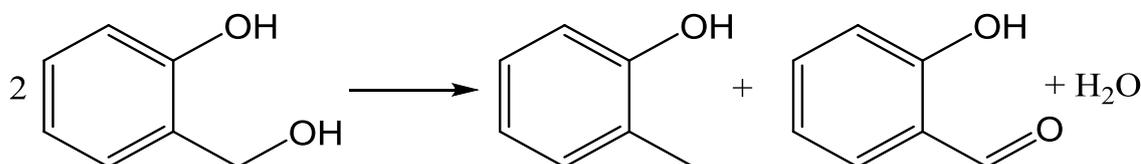


Figura 23: disproporzionazione dell'alcol salicilico a dare aldeide salicilica e orto cresolo<sup>48</sup>

L'aldeide può formarsi anche per deidrogenazione diretta dell'alcol salicilico chemisorbito sulla superficie dell'ossido di magnesio.

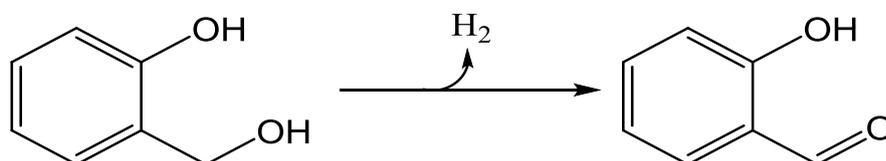
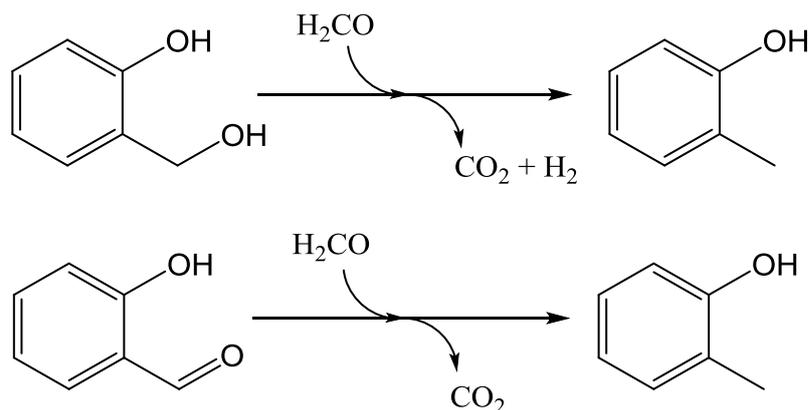


Figura 24: deidrogenazione dell'alcol salicilico ad aldeide salicilica<sup>48</sup>

Sia l'alcol salicilico che l'aldeide salicilica possono infine essere ridotti ad orto cresolo dalla formaldeide.

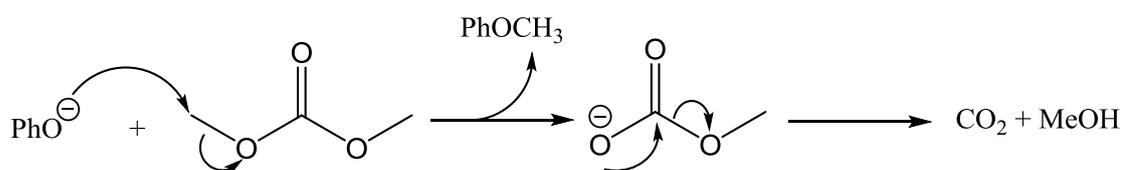


*Figura 25: riduzione dell'alcol e dell'aldeide salicilica ad orto cresolo<sup>48</sup>.*

In generale comunque, tutti i processi di alchilazione del fenolo con metanolo in catalisi basica o redox risentono di due problemi principali: sono richieste alte temperature (320-540 °C) e un largo eccesso di metanolo per avere conversioni soddisfacenti. Difatti il metanolo decompone estesamente sia sui catalizzatori acidi che basici che redox.

### ***1.5.3 Carbonati organici come agenti alchilanti***

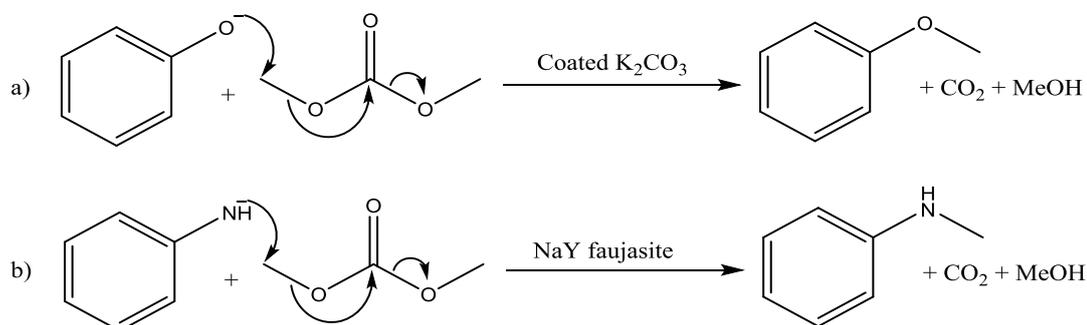
La caratteristica più interessante dei carbonati organici come reagenti alchilanti è che sono più selettivi e molto meno tossici degli alchilanti tradizionali, mentre sono reattivi a temperature più basse dei rispettivi alcoli. Inoltre la *chemoselettività* dei carbonati in fase gas sui catalizzatori basici è completamente opposta a quella dei rispettivi alcoli. Per la reazione tra DMC con fenolo, attivato da una base, porta selettivamente alla metilazione dell'ossigeno a dare anisolo<sup>32</sup>. Il meccanismo di questa reazione è mostrato nella figura sottostante:



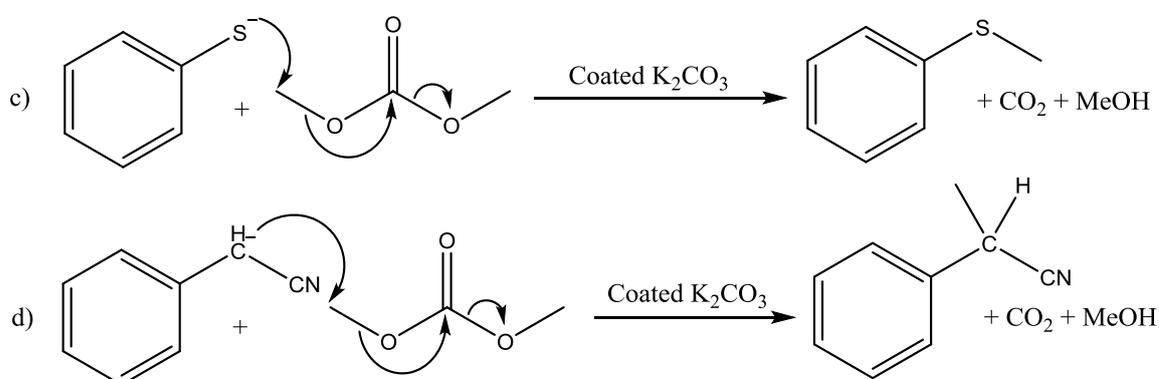
*Figura 26: meccanismo della metilazione del fenolo con DMC.*

La metilazione con DMC è debolmente esotermica ed è irreversibile, poiché il gruppo uscente formatosi, l'anione metilcarbonato MeOCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, è instabile e decompone in CO<sub>2</sub> e MeOH. Il DMC si è dimostrato efficiente non solo nella metilazione dell'ossigeno fenolico, ma anche in quella dell'azoto dei derivati dell'anilina, in quella dei tiofenoli e in

quella dei composti che contengono un metilene attivato, come il fenilacetone nitrile (fare riferimento alle figure 27 e 28):



*Figura 27: metilazione con DMC in catalisi basica di a) fenolo<sup>32</sup>; b) anilina<sup>52</sup>.*



*Figura 28: metilazione con DMC in catalisi basica di c) tiofenolo<sup>53</sup>; d) fenilacetone nitrile<sup>32</sup>.*

In letteratura sono riportati diversi studi riguardanti la reattività dei carbonati come agenti alchilanti di substrati fenolici su diversi tipi di catalizzatori acidi tal quali o drogati con altri elementi. E' ad esempio riportata in letteratura la tendenza della silice mesoporosa MCM41 a catalizzare l'etilazione sia all'ossigeno che al carbonio del fenolo con DEC a 360 °C, dando come prodotto una miscela di etossibenzene e 2-etilbenzene in rapporto 2/1<sup>54</sup>; nello stesso studio è riportato che l'impregnazione di questo solido con ossido di titanio consente di aumentare considerevolmente sia la conversione del fenolo (dal 4 al 68%), sia la *chemoselettività* nei confronti dell'etilazione in orto all'ossidrile a dare 2-etilfenolo (64%) e 2,6-dietilfenolo (13%). Alcuni ricercatori<sup>55</sup> hanno studiato l'effetto dell'introduzione di alluminio nella struttura dei setacci molecolari MCM-41 (in particolare sono stati studiati i rapporti Si/Al = 33, 52, 75, 114); il trend che emerge è che la presenza dell'alluminio, anche in piccola quantità (setacci molecolari con rapporto Si/Al elevato), riduce considerevolmente la selettività in anisolo in favore di quella in 4-etilfenolo e prodotti dietilati e trietilati (questi ultimi soprattutto ad alta temperatura e con le zeoliti contenenti più alluminio). Un altro studio<sup>56</sup> riporta la metilazione con DMC

dell'1-naftolo su tre diverse zeoliti: H $\beta$ , HY e HZSM-5 (con rapporto Si/Al rispettivamente di 8, 25 e 30). In questo caso a 200 °C la metilazione dell'1-naftolo porta selettivamente alla formazione di 1-metossinaftolo, con la conversione che aumenta da 26% (HZSM-5, la zeolite meno acida) a 75% (zeolite H $\beta$ , la più acida). La selettività in 1-metossinaftolo in funzione del tipo di zeolite ha un andamento opposto alla conversione, tant'è che la zeolite meno acida è quella più selettiva. Al meglio della nostra conoscenza però non c'è alcuno studio riguardante l'alchilazione del fenolo sui più semplici catalizzatori basici, come MgO. Analogamente sono pochissimi gli studi sulla O-alchilazione di altri derivati fenolici su questi catalizzatori. La metilazione del pirocatecolo, del resorcinolo e dell'idrochinone con DMC è stata studiata su MgO da Vijayaraj et al<sup>57</sup>, che riportano elevate selettività nei prodotti di metilazione all'ossigeno, rispettivamente 2-metossifenolo, 3-metossifenolo e 4-metossifenolo. Aumentando l'eccesso di DMC vengono raggiunte conversioni superiori e la selettività nei prodotti della metilazione su entrambi gli idrossili aumenta. E' interessante notare che solo tra i prodotti della metilazione del pirocatecolo si ritrova anche il pirocatecolcarbonato, che è ciclico, e la cui formazione è rapida poiché intramolecolare. Questa inaspettata reattività del pirocatecolo alla trans-carbonatazione è del tutto peculiare, perché i suoi isomeri ed il fenolo sono di gran lunga meno reattivi ed i rispettivi carbonati non si formano affatto. Un altro gruppo di ricerca ha studiato l'effetto dell'aggiunta di Al all'ossido di magnesio attraverso la sintesi di una serie di idrotalciti con diversi rapporti Mg/Al che sono state successivamente calcinate ottenendo i rispettivi ossidi misti<sup>58</sup>. Questi ossidi sono meno basici dell'ossido di magnesio e sono meno sensibili alla disattivazione per carbonatazione; inoltre hanno mostrato una maggior attività nella metilazione del catecolo con DMC rispetto all'ossido di magnesio.

## 2. *Scopo della tesi*

Questo lavoro di ricerca è dedicato allo studio dell'alchilazione del fenolo in fase vapore con dietil carbonato (DEC). La scelta del DEC come agente alchilante è motivata da un certo numero di ragioni: i carbonati organici sono dei reagenti atossici ottenibili da fonti rinnovabili, che non richiedono alcuna particolare precauzione d'uso e possono essere utilizzati in fase gassosa, al contrario di quelli tradizionali, che per di più sono estremamente tossici. L'interesse per l'impiego industriale dei carbonati è dunque motivato dalla possibilità di mettere a punto processi più ecosostenibili. In secondo luogo, il DEC è un reagente ancora poco studiato rispetto al DMC, perciò non è ancora ben chiaro l'effetto che una catena alchilica più lunga ha sull'efficienza dell'alchilazione. Per quanto invece riguarda il fenolo, i prodotti della sua etilazione hanno rilevanza industriale perché sono adoperati come intermedi nella formulazione di fragranze e nella sintesi di coloranti. Si è deciso di indagare l'effetto che le condizioni sperimentali (temperatura, tempo di contatto, rapporto di alimentazione dei reagenti, area superficiale del catalizzatore) hanno sulla reattività del DEC e sulla chemoselettività dell'alchilazione. Si è inoltre deciso di confrontare la reattività del DEC con quella dell'etanolo, al fine di mettere in luce le peculiarità dei due diversi reagenti. Infatti, poiché l'alchilazione industriale del fenolo viene condotta adoperando alcoli come agenti alchilanti, e questi ultimi come i carbonati sono ottenibili da fonti rinnovabili e non sono molto tossici, il confronto tra le prestazioni dei due reagenti alchilanti è doveroso. L'evoluzione dell'agente alchilante è un fattore chiave nelle reazioni di alchilazione, infatti esso potrebbe decomporre parzialmente sulla superficie del catalizzatore dando luogo ad una serie di reazioni parassite. Risulta quindi necessario uno studio per valutare questi fenomeni sia durante test catalitici di alchilazione, sia in prove di decomposizione *ad hoc*. Si è infine stabilito di estendere il confronto di reattività anche con possibili prodotti di decomposizione del DEC, come ad esempio il dietilere (DEE), per meglio comprendere il reale meccanismo di reazione individuando i possibili intermedi. Considerando i differenti meccanismi di adsorbimento dei substrati su catalizzatori aventi proprietà diverse (basiche o acide), ai fini di questo studio si rende necessario valutare la reattività di sistemi aventi caratteristiche basiche (MgO), acide ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ed intermedie come ad esempio un ossido misto a base di magnesio e alluminio.

### 3. Sezione sperimentale

#### 3.1 Prodotti di reazione, nomenclatura e sigle utilizzate

Di seguito sono riportate le strutture chimiche dei principali prodotti aromatici ottenuti e le sigle con cui verranno denominati più avanti nel testo.

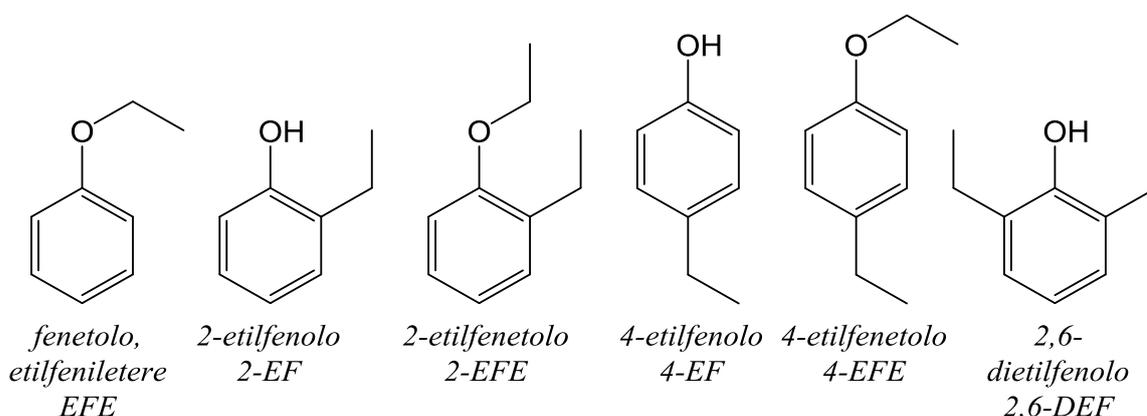


Figura 29: prodotti principali dell'etilazione del fenolo con DEC.

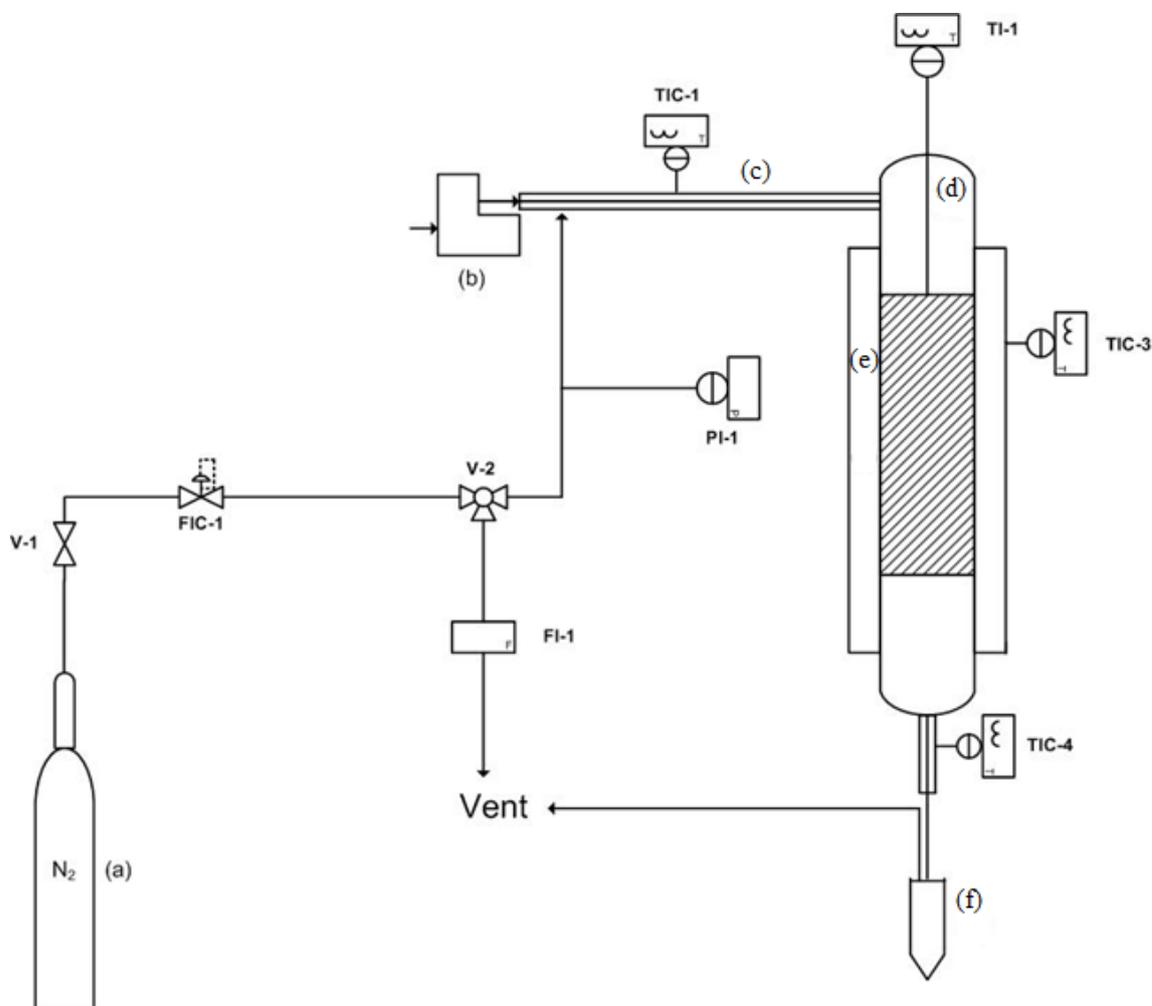
Tra gli altri prodotti di reazione occorre distinguere tra gli aromatici pesanti non identificati (derivanti da reazioni consecutive di polietilazione) ed i prodotti derivanti dalla decomposizione spontanea del DEC sui vari catalizzatori. Per quanto riguarda i prodotti aromatici non riconosciuti, a seconda dei casi potrebbero essere riportati tutti insieme sotto la voce “*altri prodotti aromatici*”, oppure suddivisi a seconda del proprio peso molecolare nelle voci “*dietilati*”, “*trietilati*” e “*pesanti*”. I prodotti della decomposizione del DEC che sono stati identificati sono:

- Etanolo (EtOH)
- Butanolo (BuOH)
- Etilacetato (EtOAc)
- Dietiletere (DEE)
- Butiletiletere (BEE)

Si farà riferimento ai prodotti non identificati della decomposizione del DEC come “*altri prodotti leggeri*”.

### 3.2 Schema d'impianto

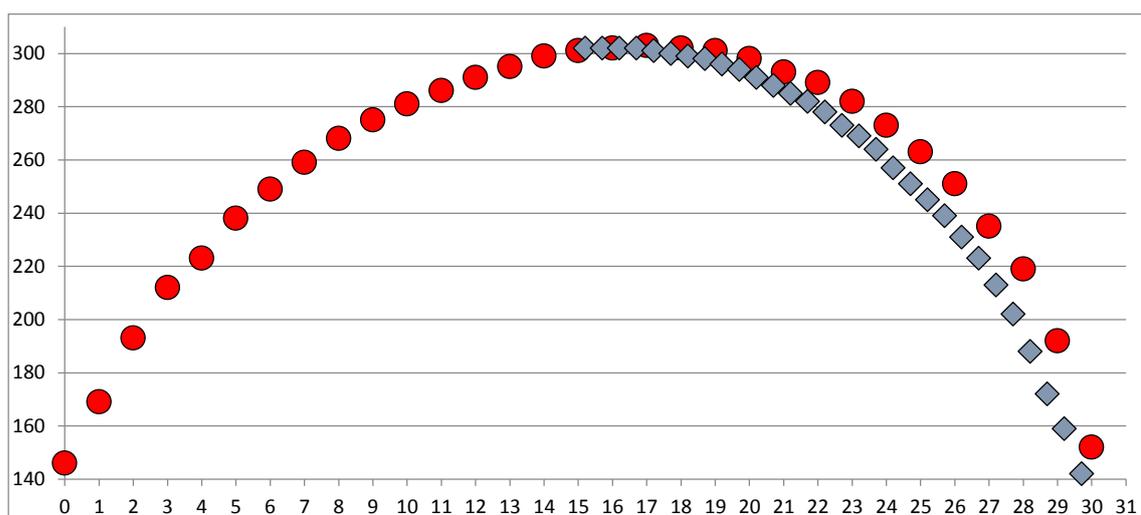
Il sistema di apparecchiature nel quale sono stati condotti i test catalitici è mostrato nella figura sottostante:



*Figura 30: schema sintetico d'impianto: a) alimentazione del carrier gassoso ( $N_2$ ); b) sistema di alimentazione della miscela reagente liquida; c) sezione di vaporizzazione dei reagenti; d) reattore; e) forno riscaldante; f) sistema di recupero dei prodotti tramite assorbimento in 2-propanolo.*

La prima sezione dell'impianto è quella di alimentazione, nella quale viene regolato il flusso di reagenti e carrier alimentati nel reattore. La miscela reagente, caricata all'interno di una siringa da 5 mL, è movimentata da una pompa volumetrica ad infusione ad alta precisione KD Scientific 100 (b), che garantisce una portata costante. Dato che la miscela reagente è liquida non può essere inviata tal quale al reattore; l'ago della siringa fora un setto in gomma e penetra per tutta la sua lunghezza all'interno di un capillare metallico connesso alla parte superiore del reattore. Sia il capillare che la parte superiore del reattore sono mantenuti costantemente a 250 °C per vaporizzare i reagenti ed evitarne la condensazione prima del letto catalitico. Il flusso di carrier che arriva dalla bombola (a) è

controllato da un mass flow meter “read out and control electronics 0154” della Brooks Instruments (FIC-1) ed è alimentato esattamente all’inizio della sezione di vaporizzazione per avere una miscela gassosa più regolare e omogenea possibile. Per verificare il corretto funzionamento del mass flow meter prima della sezione di alimentazione è presente una valvola a tre vie che consente lo switch del flusso di N<sub>2</sub> ad una linea che va al vent, sulla quale è montato un flussimetro a bolla. La sezione di reazione è costituita da un reattore in vetro del diametro di 1,5 cm e lungo 46,5 cm (d), inserito all’interno di un forno tubolare Carbolite modello MTF 12/25/250 (e). Il letto catalitico si trova a circa 20 cm dall’estremità inferiore del reattore, ed costituito solitamente da 1 cm<sup>3</sup> di pellet con meshaggio compreso tra 30 e 60 adagiati su uno strato di lana di quarzo di circa mezzo centimetro. La temperatura del letto viene misurata con una termocoppia (TI-1) inserita dalla sommità del reattore, che è posizionato nel forno in modo che il letto catalitico sia interamente all’interno della zona isoterma del forno stesso.



*Figura 31: profilo termico del forno riscaldante programmato alla temperatura di 300 °C.*

La miscela di reazione all’uscita dal reattore viene fatta gorgogliare all’interno di un accumulo in vetro contenente una quantità fissa di isopropanolo ed immerso in un bagno di ghiaccio (f). I gas incondensabili sono scaricati al vent, mentre i prodotti aromatici vengono condensati e campionati nel tempo. Questo implica che il risultato della successiva analisi è un risultato mediato sul tempo dell’accumulo. Se ad esempio il catalizzatore inizialmente convertisse il 100% del PhOH ma poi si disattivasse completamente nell’arco di un ora, la conversione risultante dall’analisi di un accumulo di un ora sarebbe teoricamente del 50%. Se invece la disattivazione richiedesse 5 ore, sarebbe possibile osservare un suo andamento medio nel tempo con accumuli di un’ora (nel

paragrafo 3.6 è riportata una spiegazione più dettagliata in merito). Quando d'ora in avanti si parlerà dell'andamento della conversione nel tempo non la si dovrà dunque confondere con la conversione che si avrebbe in un reattore batch (che è istantanea e non mediata). La sezione d'impianto che va dal reattore al sistema di campionamento è, come la sezione di vaporizzazione dei reagenti, riscaldata a 250 °C, per evitare la condensazione dei prodotti aromatici prima dell'accumulo. Questa temperatura viene controllata attraverso il TIC-2, che riceve il segnale proveniente da una termocoppia avvolta sull'estremità inferiore del reattore, e regola di conseguenza la potenza elettrica erogata ad una fascia riscaldante che avvolge il reattore e la termocoppia stessa. In modo analogo il TIC-1 regola la temperatura della sezione superiore dell'impianto, con un'altra termocoppia avvolta sul capillare metallico. Per sicurezza alla sezione di alimentazione è collegato un manometro (PI-1) che misura la differenza di pressione tra l'impianto e l'esterno. Essendo l'impianto progettato per operare a pressione atmosferica, questo indicatore dovrebbe fornire letture non nulle solo in caso di ostruzione delle linee o per l'inavvertita chiusura di una valvola a valle del reattore.

### ***3.3 Descrizione di un esperimento tipico***

Prima di ogni esperimento tutte le parti in vetro dell'impianto vengono lavate accuratamente e fatte asciugare. Una volta asciutte si prepara il letto catalitico del reattore compattando un batuffolo di lana di quarzo sull'apposito supporto posto nel reattore, dopodiché i pellets vengono versati sulla lana di quarzo, e la sommità del reattore viene chiusa con un pezzo che fa tenuta pur consentendo l'introduzione del portatermocoppia. Il reattore viene inserito nel forno e connesso alla sezione di alimentazione ed al blocco gorgogliatore/accumulo. A questo punto la termocoppia per la misura della temperatura d'uscita viene avvolta sul fondo del reattore, mentre quella per la misura della temperatura del letto catalitico viene inserita nel portatermocoppia. Quella per la misura della temperatura d'entrata non richiede di essere mai smontata dal capillare metallico; inoltre, questa operazione se ripetuta ogni volta potrebbe compromettere la giunzione in teflon tra il capillare d'acciaio e la campana di vetro che poi viene connessa alla testa del reattore, che è la parte più delicata di tutto l'impianto. Le fasce vengono avvolte sull'impianto in modo da coprire le termocoppie; infine le fasce sono completamente avvolte da bende di tessuto ceramico coibentante. La tenuta dell'impianto viene verificata prima di ogni esperimento collegando un cieco all'uscita laterale del gorgogliatore (che altrimenti va al

vent). Vengono effettuate solitamente tre prove: la prima dopo che il reattore è connesso alle linee d'entrata e d'uscita; la seconda dopo che è stata fasciata la parte superiore più delicata, dove c'è la giunzione teflon/metallo; la terza quando è fasciata anche la porzione inferiore dell'impianto. In un tipico esperimento, vengono preparati 8-10 mL di miscela reagente tramite pesata del fenolo e del dietilcarbonato all'interno di una beuta. Una piccola aliquota della miscela (0,5 mL) viene prelevata con una micropipetta e pesata per determinarne la densità. La portata di miscela reagente alimentata dalla pompa (0,46 mL/h) viene misurata prima di ogni prova per verificarne il corretto funzionamento, con il metodo seguente.

- La siringa di alimentazione viene caricata con 5 mL di miscela reagente e viene assicurata alla pompa; quest'ultima viene accesa e si attende che il flusso di liquido in uscita dalla siringa sia regolare.
- La pompa viene spenta e l'ago della siringa viene asciugato ed infilato in un vial da 2,5 mL precedentemente pesato, il cui tappo può essere forato.
- La pompa viene accesa per 30 minuti, dopodichè è spenta ed il vial contenente la miscela reagente è nuovamente pesato.

Il contenuto del vial viene trasferito accuratamente in un matraccio da 25 mL per essere analizzato. In parallelo alle operazioni sopracitate viene effettuato un controllo del flusso di carrier inviato dal flow meter tramite il flussimetro a bolla; subito dopo questo test l'impianto è portato a regime, mediante il progressivo riscaldamento delle fasce fino a 250 °C e del reattore fino alla temperatura di reazione presa in esame dall'esperimento. Al termine di tutte queste operazioni l'ago della siringa con la restante miscela reagente viene inserito nella sezione di alimentazione e la pompa viene accesa. Può capitare che alcuni composti aromatici altobollenti condensino sulle pareti interne della parte inferiore del reattore. Per questo motivo, la procedura di campionamento prevede inizialmente il distacco del blocco costituito da gorgogliatore ed accumulo ed il lavaggio delle pareti del fondo del reattore con 5 mL di isopropanolo, iniettati con una siringa di plastica modificata e dedicata interamente a questo scopo. L'isopropanolo usato per il lavaggio viene recuperato nell'accumulo con un imbuto, così come altri 3 mL utilizzati per lavare le pareti interne ed esterne del gorgogliatore. Il gorgogliatore viene rimontato al reattore con un accumulo di isopropanolo fresco, mentre l'accumulo precedente è trasferito in un matraccio da 25 mL. Le pareti dell'accumulo vengono risciacquate 2-3 volte con

isopropanolo fresco, che poi è trasferito a sua volta nel matraccio per l'analisi. Generalmente il campionamento procede per circa 5 ore dopodichè l'impianto viene spento mantenendo il reattore ancora caldo ed il catalizzatore sotto un piccolo flusso di azoto. Gli esperimenti in cui sono stati utilizzati EtOH e DEE sono state condotte in modo identico.

### ***3.4 Analisi della miscela di reazione***

Il contenuto degli accumuli e dei vial per il controllo dell'alimentazione dei reagenti è trasferito in matracci da 25 mL, ai quali vengono aggiunti 20 µL di decano oppure ottano come standard interno. Un'aliquota (0.5 µL) del contenuto dei matracci è quindi iniettata in gascromatografo.

#### ***3.4.1 Gascromatografia capillare con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID)***

La determinazione quantitativa dei costituenti della miscela di reazione è stata effettuata con un gascromatografo Thermo Focus GC, le cui specifiche sono riportate di seguito.

- Colonna apolare Agilent HP-5 (5% Fenil – 95% metilsilossano), dimensioni 25 m X 320 µm X 1.05 µm;
- Carrier: azoto;
- Iniettore split-splitless in modalità split (30:1, 36 mL/min) termostato a 280°C
- Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) termostato a 280°C;
- Programmata di temperatura (20 min): il forno mantiene 50°C per due minuti dall'inizio della corsa, poi inizia a riscaldare con un gradiente di 10°C/min fino alla temperatura di 280°C, che viene mantenuta fino alla fine della corsa (20 min).

#### ***3.4.2 Gascromatografia capillare con rivelatore a scansione di massa (GC-MS)***

I prodotti incogniti sono stati riconosciuti mediante gascromatografia abbinata a spettrometria di massa, perché presenti nel database oppure in seguito all'analisi della massa dello ione molecolare e delle sue frammentazioni. Il gascromatografo utilizzato è un Agilent Technologies 6890 accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 e le sue specifiche sono riportate di seguito:

- Colonna apolare (5% Fenil – 95% metilsilossano), dimensioni 30m X 250 µm X 1.05 µm.

- Gas carrier adoperato elio con un flusso in colonna pari a 1mL/min.
- Iniettore mantenuto ad una temperatura di 280°C ed in modalità split (50:1); flusso totale 23.9 mL/min
- Volume di soluzione iniettato pari a 0,5 µL;
- Programmata di temperatura (20 min): il forno mantiene 50°C per due minuti dall'inizio della corsa, poi inizia a riscaldare con un gradiente di 10°C/min fino alla temperatura di 280°C, che viene mantenuta fino alla fine della corsa (18 min).

I due gascromatografi utilizzati montano colonne di lunghezze differenti, ma la fase stazionaria è la stessa. Sebbene quindi i tempi di ritenzione dello stesso composto nelle due colonne siano diversi, l'ordine di eluizione è identico.

### ***3.5 Espressione dei risultati***

Le analisi sono state condotte con il metodo dello standard interno (20 µL). Per le prove condotte su allumina si è scelto il decano. Per le prove con MgO e l'ossido misto Mg/Al/O è stato necessario utilizzare l'ottano, perché il decano con la programmata di temperatura utilizzata eluisce contemporaneamente al fenetolo. L'area sottesa ad un segnale FID è proporzionale alla quantità di analita secondo l'equazione riportata nella pagina successiva.

- $A_i = s_i \cdot C_i$

Dove  $s$  è la sensibilità dello strumento per il composto  $i$ -esimo, cioè la costante di proporzionalità che lega l'intensità del segnale alla quantità di composto iniettato in colonna. Dato che il rivelatore FID misura la corrente ionica prodotta dalla combustione dei composti contenenti carbonio in una fiamma di idrogeno, quanto più è alto il numero di atomi di carbonio nella molecola bruciata tanti più ioni verranno prodotti. L'intensità del segnale aumenta anche all'aumentare della saturazione del composto in esame. Per questi motivi, i composti che vengono eluiti velocemente (i bassobollenti, in genere più leggeri o insaturi) producono un numero di ioni esiguo, dunque la sensibilità dello strumento è molto bassa. Viceversa quanto più un composto è pesante tanto maggiore è la sensibilità dello strumento. E' possibile combinare le equazioni degli analiti e dello standard interno in questo modo:

- $A_i/A_{SI} = s_i/s_{SI} \cdot (C_i/C_{SI});$

- $mol_i = mol_{SI} \cdot \left(\frac{A_i}{A_{SI}}\right) \cdot 1/f = mol_{SI} \cdot F \cdot \left(\frac{A_i}{A_{SI}}\right);$

Dove f è la pendenza della retta di taratura (ed equivale al rapporto tra la sensibilità del composto i-esimo e quella dello standard interno) ed F è detto fattore di risposta ed equivale all'inverso di f. I fattori di risposta sono stati calcolati preparando una soluzione madre concentrata degli analiti in un matraccio da 50 mL. Cinque aliquote della soluzione madre (100 µL, 1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL) sono trasferite in matracci da 25 mL ai quali vengono aggiunti 20 µL di ottano oppure decano. Infine si porta a volume e si inietta il campione al gascromatografo. Le aree dei segnali di ogni cromatogramma sono poi inserite in un foglio di calcolo per il calcolo della pendenza della retta di taratura tramite regressione lineare dei dati. Conversioni, rese e selettività sono espresse come di seguito:

- $Conv. \% = \left[ \frac{(mol_{PhOH-IN} - mol_{PhOH-OUT})}{(mol_{PhOH-IN})} \right] \cdot 100;$
- $Resa \% = \left[ \frac{(mol_i)}{(mol_{PhOH-IN})} \right] \cdot 100;$
- $Selett. \% = Resa \% / Conv. \% \left[ \frac{(mol_i)}{(mol_{PhOH-IN} - mol_{PhOH-OUT})} \right] \cdot 100;$

Infine, il calcolo del tempo di contatto è stato basato sulla portata volumetrica totale inviata sul reattore alla temperatura di reazione, mediante la seguente formula:

- $\tau = \left[ \frac{V_{cat}}{(\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{DEC} + \dot{V}_{PhOH})} \right] = \frac{[mL]}{[mL/sec]} = [sec];$

### 3.6 Sintesi dei catalizzatori

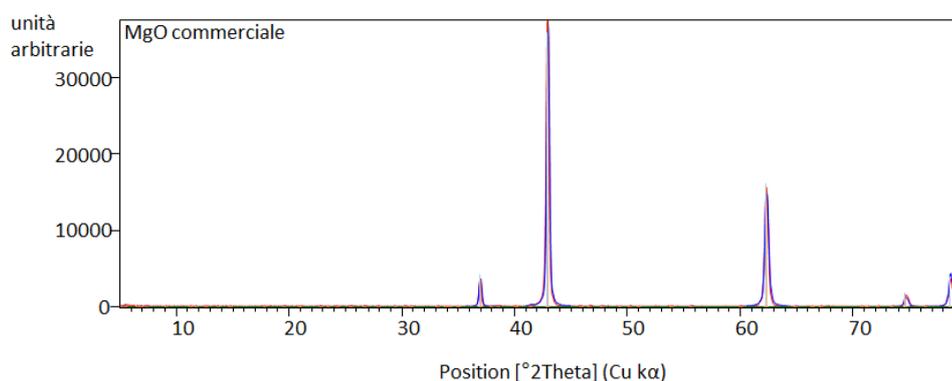
I catalizzatori studiati sono ossido di magnesio commerciale (MgO, Acros organics, riscalinato in aria statica per 5h a 500 °C), un ossido di magnesio di nostra sintesi, un ossido di alluminio commerciale ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 98%, Puralox SCF140, SASOL Germany GmbH) ed un ossido misto di magnesio ed alluminio di nostra sintesi. I catalizzatori sintetizzati durante il tirocinio sono stati preparati seguendo una metodica per la sintesi delle idrotalciti. L'idrotalcite è un solido con formula generica Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4(H<sub>2</sub>O) ed è il precursore per la sintesi degli ossidi misti di magnesio ed alluminio. Tuttavia la stessa metodica può essere utilizzata per la sintesi dell'ossido di magnesio, se non si aggiunge alcun precursore contenente alluminio. La metodica utilizzata prevedeva il lento gocciolamento della soluzione dei precursori metallici (nitrato di magnesio per la sintesi

di MgO, nitrato di magnesio e nitrato di alluminio in rapporto 3 a 1 per la sintesi dell'ossido misto) all'interno di una soluzione di carbonato di sodio il cui pH è aggiustato al valore ottimale di 10, ed è mantenuto costante ( $\pm 0,1$ ) tramite aggiunta di NaOH. La temperatura è mantenuta nell'intervallo 50-60 °C durante tutta la precipitazione e per i successivi 45 minuti di aging. Il precursore ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o idrotalcite) è dunque filtrato su buchner, lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  distillata tiepida (1L/3g) ed essiccato per 12h a 110°C. L'ossido di magnesio di sintesi è stato calcinato in aria statica a 450 °C per 5h, mentre l'ossido misto di magnesio ed alluminio è stato calcinato per 4h a 450 °C.

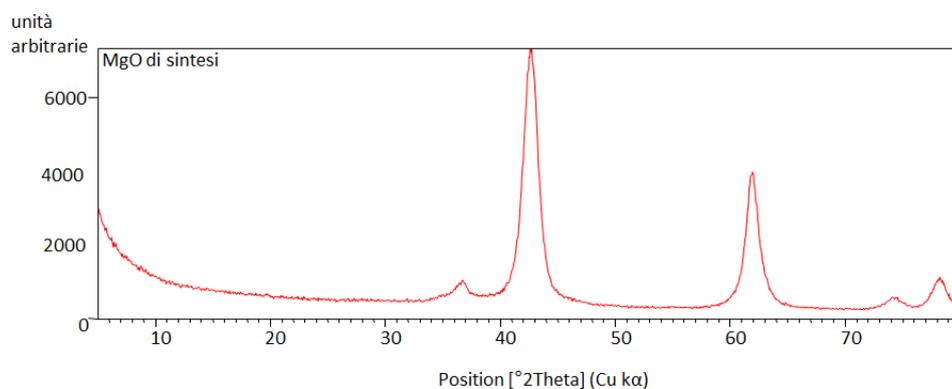
### ***3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori***

#### ***3.7.1 Caratterizzazione mediante misure di diffrazione dei raggi X***

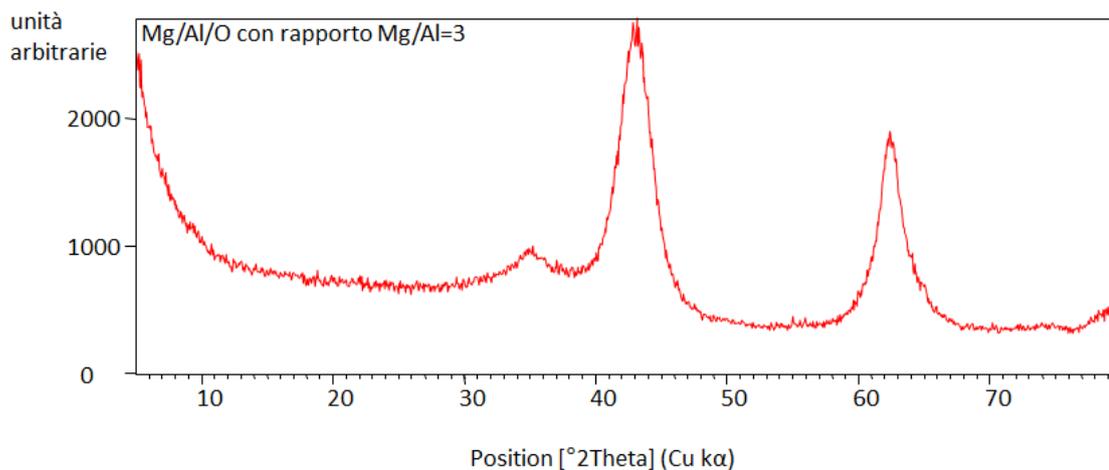
L'ossido di magnesio (commerciale e di sintesi) e l'ossido misto magnesio/alluminio sono stati caratterizzati mediante una misura di diffrazione dei raggi X sulle polveri. Di seguito sono riportati i diffrattogrammi XRD dell'MgO commerciale, di quello di sintesi e dell'ossido misto magnesio alluminio.



*Figura 32: diffrattogramma MgO commerciale.*



*Figura 33: diffrattogramma MgO di sintesi.*



*Figura 34: diffrattogramma ossido misto.*

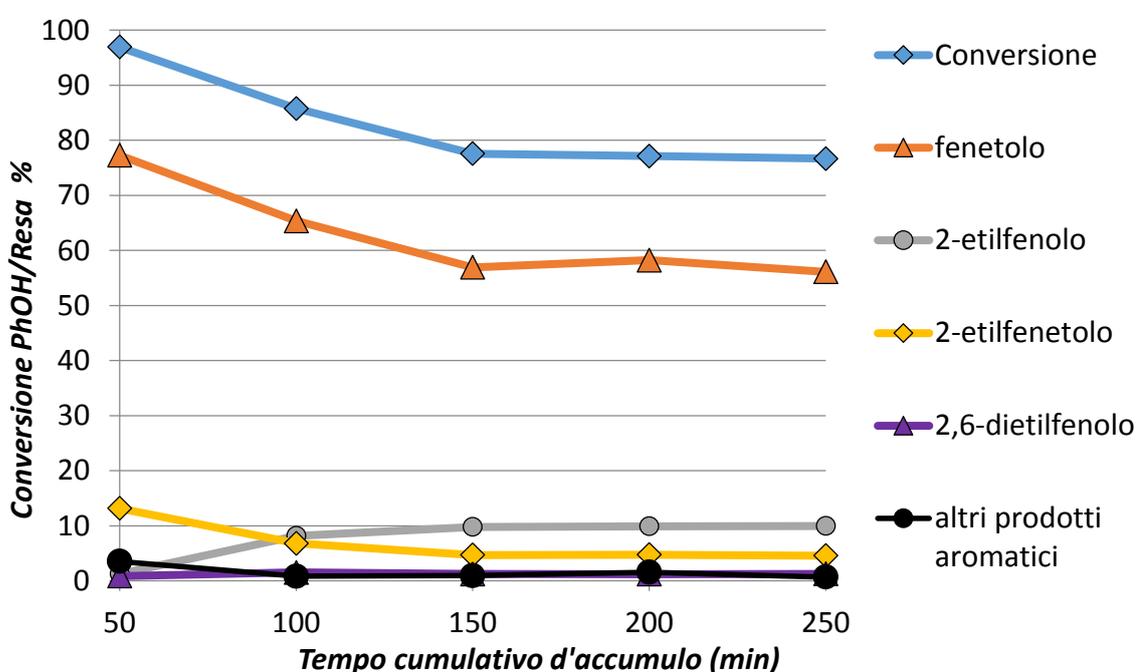
### **3.7.2 Determinazione dell'area superficiale specifica**

L'area superficiale specifica dell'MgO commerciale ricalcinato al fine di ripulire la superficie dai carbonati adsorbiti, di quello di nostra sintesi e dell'ossido misto di magnesio ed alluminio è stata determinate mediante fisisorbimento di N<sub>2</sub> alla sua temperatura di condensazione con il metodo BET, su campioni costituiti da 0,3-0,5 g di polveri. L'area superficiale specifica dell'ossido di magnesio commerciale ricalcinato è 20 m<sup>2</sup>/g, quella dell'ossido di magnesio di nostra sintesi è 200 m<sup>2</sup>/g, quella dell'allumina commerciale è 140 m<sup>2</sup>/g e quella dell'ossido misto è 160 m<sup>2</sup>/g

#### 4. Risultati

##### 4.1 Catalizzatori basici: MgO commerciale (20 m<sup>2</sup>/g) ed MgO di sintesi (200 m<sup>2</sup>/g)

Di seguito (figura 35) è riportato uno dei diagrammi a dispersione ottenuti al termine di un test catalitico, a titolo di esempio. Le condizioni di reazione utilizzate in questo test (rapporto molare tra DEC e PhOH nell'alimentazione pari a 10, tempo di contatto di 1 s e temperatura di reazione di 350 °C) sono state considerate adeguate per essere scelte come condizioni al contorno per la maggior parte delle prove successive. In altre parole, le prove in funzione della temperatura sono state condotte con rapporto molare DEC/PhOH = 10 e  $\tau = 1$  s, quelle in funzione di  $\tau$  sono state condotte con T=350 °C e rapporto molare 10 e così via.



*Figura 35: andamento della conversione del fenolo e delle rese nei prodotti di reazione per l'etilazione del fenolo con DEC; T=350 °C, rapporto molare DEC/PhOH=10,  $\tau=1$ s.*

Si noti come la conversione del fenolo dopo 50 minuti di reazione sia superiore al 90 % mentre dopo 150 minuti si assesti su un valore costante di poco inferiore all'80%. Questo è un fenomeno di disattivazione iniziale del catalizzatore che dall'andamento riportato sembra esaurirsi nell'arco di 150 minuti. In realtà, essendo la conversione mediata sul tempo di accumulo, se dopo 150 minuti e nei punti successivi la conversione è costante, significa che la conversione doveva essere costante anche tra 100 e 150 minuti; in altre parole la disattivazione iniziale del catalizzatore era già terminata dopo 100 minuti. In quest'ottica, non bisogna pensare che la conversione a 100 minuti mostrata dal grafico sia

una conversione istantanea; essa è la media delle conversioni istantanee tra 50 minuti e 100 minuti. Dunque la conversione all'inizio dell'accumulo (es:51 min) sarà >80%, mentre quella alla fine dell'accumulo (es:99 min) sarà circa 80 % e dalla loro media si ottiene una conversione media anch'essa >80%. E' importante notare che questi fenomeni di disattivazione iniziale potrebbero portare ad una sovrastima di conversione e rese, perciò tutti i risultati riportati in forma di istogramma sono stati ottenuti attraverso una media dei punti in cui l'eventuale disattivazione iniziale si è esaurita e conversioni e rese si sono assestate su un valore costante.

#### 4.1.1 Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione tempo di contatto su MgO a bassa area

A partire dai risultati mostrati nel paragrafo precedente si è deciso di studiare la reattività del DEC al variare del tempo di contatto. In questo modo è possibile valutare l'effetto di questo parametro sulla conversione del substrato aromatico e sulla selettività nel prodotto d'interesse (EFE), per trarne delle conclusioni sul meccanismo della reazione. Lo studio dei diversi tempi di contatto è stato effettuato alimentando una portata gassosa costante su quantità crescenti di catalizzatore (0,1 mL; 0,4 mL; 0,7 mL; 1,0 mL) ed i risultati dei test catalitici sono schematizzati nell'istogramma riportato in figura 36.

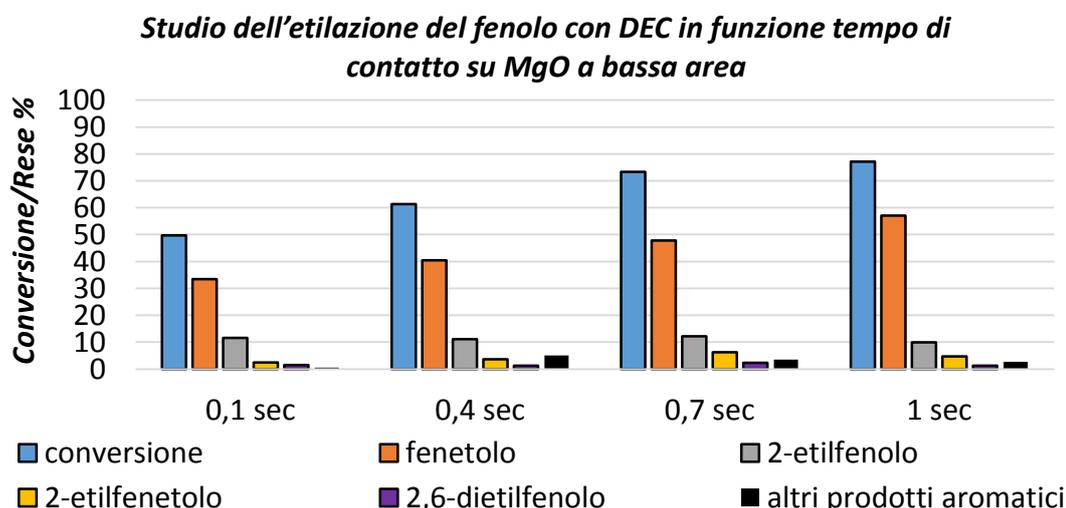


Figura 36: andamento di rese e conversione in funzione del tempo di contatto,  $T=350^{\circ}\text{C}$ , rapporto molare tra DEC e PhOH = 10.

La chemoselettività del DEC è decisamente orientata verso la O-alchilazione, soprattutto considerando l'eccesso di alchilante utilizzato, che avrebbe potuto favorire reazioni parassite di polialchilazione. I prodotti della reazione sono fenetolo (etossibenzene), 2-

etilfenolo, 2-etilfenetolo, 2,6-dietilfenolo, ed alcuni altri prodotti ottenuti generalmente in piccole quantità: 4-etilfenolo, 4-etilfenetolo, 2,6-dietilfenetolo ed alcuni suoi isomeri, raggruppati sotto “altri prodotti aromatici”. L’andamento che emerge è che la resa in tutti i prodotti principali e la conversione del fenolo aumentano in modo più o meno lineare con  $\tau$ , dunque la selettività nei vari prodotti non è fortemente influenzata dal tempo di contatto nell’intervallo indagato. I risultati mostrano che è possibile controllare la conversione del fenolo agendo sul tempo di contatto nell’intervallo esaminato senza che si abbiano drammatiche variazioni di selettività nei vari prodotti; in particolare, la selettività in fenetolo è superiore al 65% in tutto l’intervallo indagato. Tuttavia questi risultati implicano anche che  $\tau$  non è il parametro adatto su cui agire per aumentare la selettività in fenetolo.

#### 4.1.2 Studio dell’etilazione del fenolo con DEC in funzione del rapporto molare di alimentazione DEC/PhOH su MgO a bassa area

Nel test catalitico successivo si è deciso di studiare la possibilità di migliorare la selettività in fenetolo attraverso la riduzione dell’eccesso stechiometrico di DEC rispetto al fenolo da 10:1 a 4:1, per capire se questo potesse limitare la formazione di sottoprodotti polialchilati come 2-EFE e 2,6-DEF. I risultati di questo test sono riportati nella pagina seguente (figura 37). E’ evidente che anche in questo caso la selettività in EFE non è influenzata pesantemente dal rapporto molare tra i reagenti: con DEC/PhOH in rapporto molare pari a 4, la selettività in fenetolo è del 73%, mentre aumentando questo rapporto fino a 10 è del 74%, praticamente invariata. Viceversa, la conversione del fenolo aumenta proporzionalmente all’aumentare dell’eccesso stechiometrico.

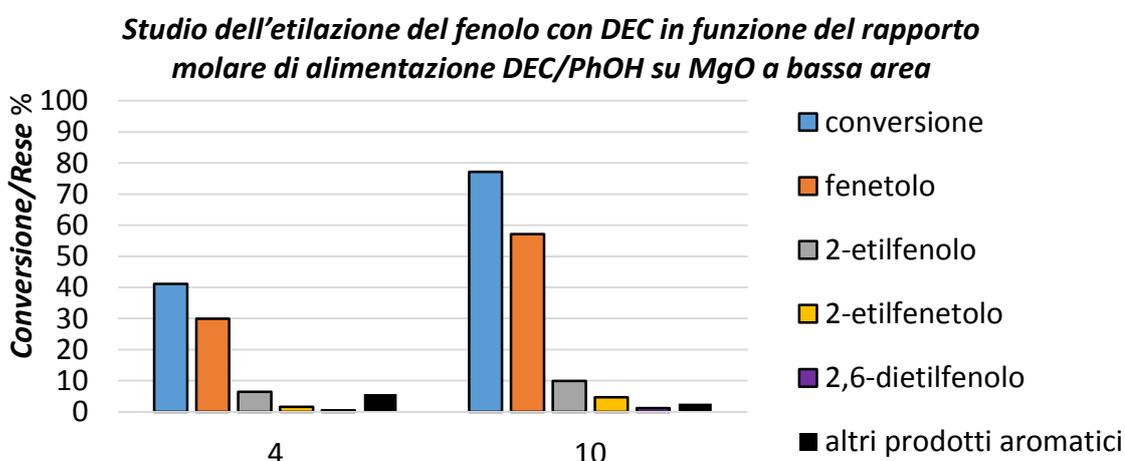
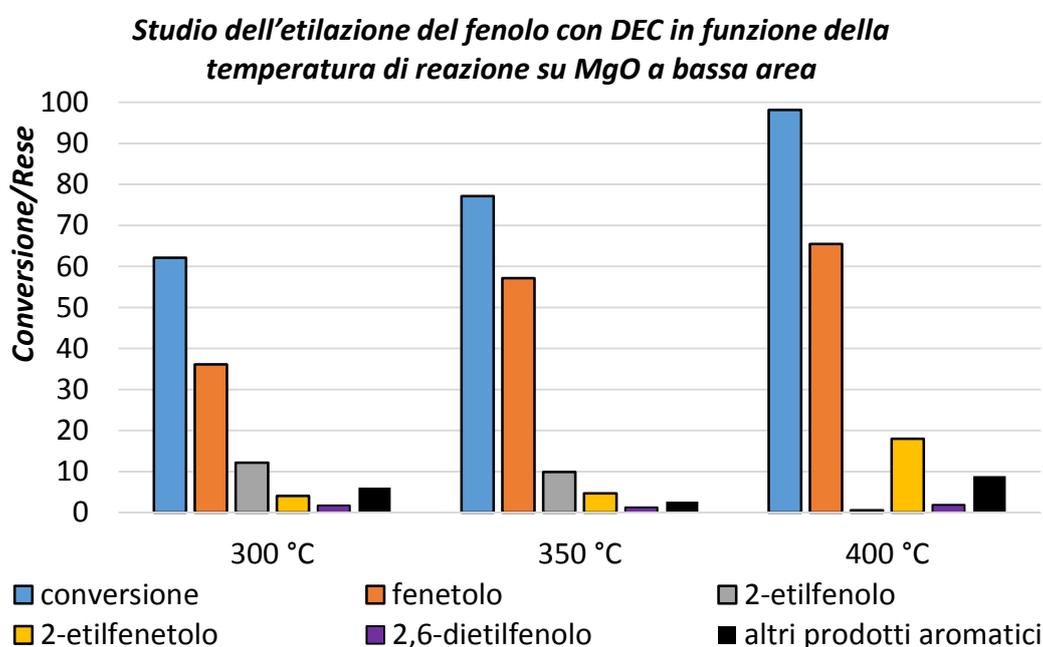


Figura 37: andamento di rese e conversione in funzione del rapporto molare,  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ .

Questi risultati, unitamente a quelli ottenuti al variare di  $\tau$ , indicano che alimentare DEC in eccesso ed aumentare il tempo di contatto sono entrambe strade percorribili per massimizzare la conversione del fenolo senza che si abbiano effetti rilevanti sulla distribuzione dei prodotti ed in particolare sulla selettività in EFE. Implicano tuttavia che alla temperatura di 350 °C non è possibile agire su questi parametri per aumentare la selettività in fenetolo, per lo meno negli intervalli indagati.

#### 4.1.3 Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione della temperatura di reazione su MgO a bassa area

Partendo dalle conclusioni tratte alla fine dell'ultimo paragrafo, si è deciso di indagare l'effetto della temperatura sulla distribuzione dei prodotti di reazione; le condizioni a contorno di questo test sono state anch'esse decise in base alle conclusioni tratte alla fine del paragrafo precedente, ovvero che un largo eccesso di DEC e un tempo di contatto pari a 1 secondo non inficiano la selettività in fenetolo. Come prevedibile, i risultati dello studio in funzione della temperatura di reazione (riportati nella figura sottostante), hanno dimostrato che quest'ultima è il parametro operativo con il maggior impatto sulla selettività in fenetolo.



*Figura 38: andamento di rese e conversione in funzione della temperatura, rapporto molare tra DEC e PhOH = 10,  $\tau = 1$  s.*

Nell'intervallo di temperature investigato, la conversione del fenolo cresce in modo continuo dal 62% (300 °C) fino al 98% (400 °C).

L'andamento delle selettività è riportato nella tabella seguente.

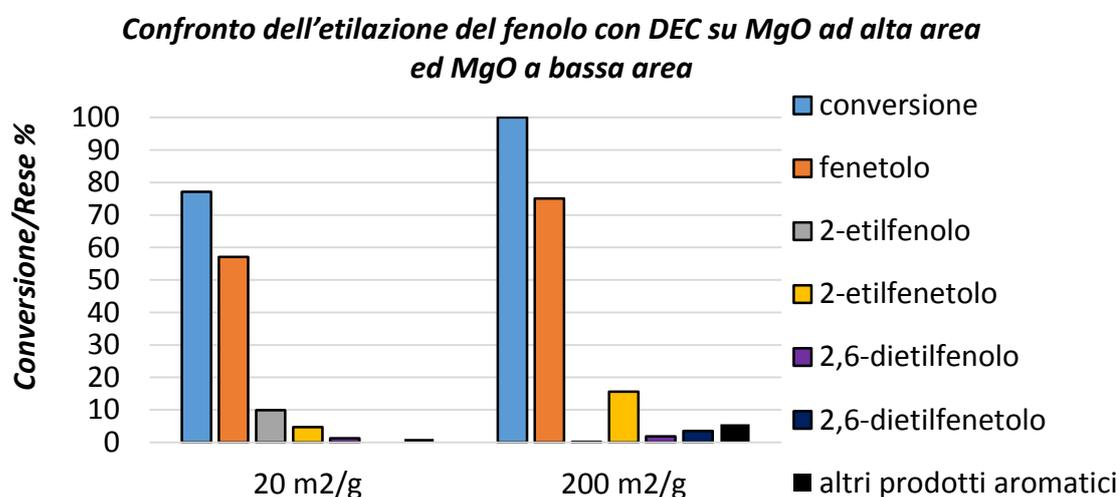
	<i>Selettività</i>		
	<i>300 °C</i>	<i>350 °C</i>	<i>400 °C</i>
<i>fenetolo (EFE)</i>	58	74	67
<i>2-etilfenolo (2-EF)</i>	20	13	1
<i>2-etilfenetolo (2-EFE)</i>	6	6	18
<i>2,6-dietilfenolo (2,6-DEF)</i>	3	2	2
<i>altri aromatici</i>	10	3	9

*Tabella 2: riepilogo delle selettività nei vari prodotti in funzione della temperatura*

Un trend molto interessante è quello del 2-EFE, la cui selettività è triplicata da 350 a 400 °C, a scapito di quelle in 2-EF (che è quasi assente) e, in misura minore, EFE. Questo andamento può essere spiegato con l'ipotesi che a 400 °C il catalizzatore sia più attivo e l'eccesso di DEC vada ad alchilare all'ossigeno anche il 2-EF (che è ottenuto a tutte le temperature indagate). Dato che il meccanismo di alchilazione del fenolo con DEC non spiega in alcun modo la formazione di 2-EF, è stata avanzata l'ipotesi che il fenetolo ottenuto come prodotto primario dall'etilazione del fenolo possa subire reazioni consecutive di trasposizione o disproporzione dell'etile sull'anello aromatico. A favore di questa ipotesi c'è il fatto che 3-etilfenolo e 4-etilfenolo non sono stati ottenuti pur essendo entrambi termodinamicamente più stabili, il che indica che gli isomeri orto sono cineticamente favoriti per un altro motivo. La trasposizione dell'etile di EFE, infatti, produce preferenzialmente 2-EF in quanto le posizioni in orto risultano essere quelle più disponibili e vicine al gruppo etossi. La disproporzione di 2 equivalenti di EFE porta invece alla formazione di 2,6-DEF e fenolo. A 400 °C è possibile che la maggior attività del catalizzatore per queste reazioni parassite di decomposizione del fenetolo porti ad una riduzione della selettività in fenetolo a causa della sua trasposizione a 2-EF, che però a questa temperatura è immediatamente alchilato all'ossigeno rendendo il 2-EFE il prodotto maggioritario subito dopo il fenetolo. A più basse temperature invece l'alchilazione all'ossigeno del 2-etilfenolo sembra sfavorita, probabilmente a causa del maggior ingombro sterico di 2-EF rispetto al fenolo, quindi si ottengono rese maggiori in 2-EF piuttosto che 2-EFE. La formazione di 2-EF è stata riscontrata a tutte le temperature; ad ogni modo, è evidente anche che l'MgO mostra solo una debole attività nei confronti della trasposizione o disproporzione del fenetolo, poiché quest'ultimo è sempre ottenuto con selettività nell'ordine del 60-70%.

#### 4.1.4 Confronto dell'etilazione del fenolo con DEC su MgO ad alta area ed MgO a bassa area

Un altro parametro che può essere studiato per variare l'attività e la selettività di un catalizzatore è la sua area superficiale; un netto aumento nell'area superficiale spesso aumenta l'attività di un catalizzatore, consentendo spesso di raggiungere conversioni maggiori a temperature più basse. Si è dunque deciso di studiare l'effetto che ha un netto aumento dell'area superficiale sulle selettività nei vari prodotti, alla temperatura di 350 °C, tempo di contatto pari ad 1 secondo e rapporto molare tra DEC/PhOH pari a 10, ovvero nelle condizioni migliori individuate dai tre studi precedenti. I risultati del test catalitico sono riportati in figura 39.



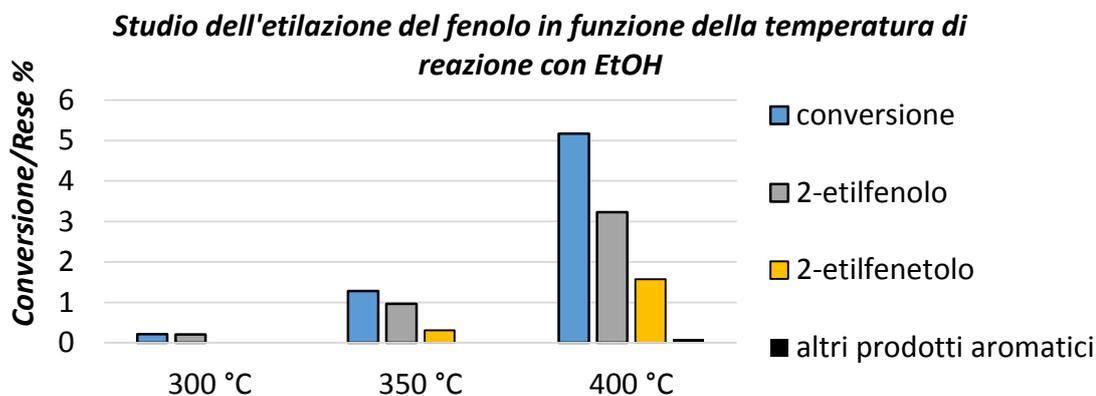
*Figura 39 studio dell'effetto dell'area superficiale, T = 350 °C, rapporto molare tra reagenti = 10,  $\tau = 1$  s.*

L'istogramma mostra chiaramente che nelle condizioni indagate l'attività dell'ossido di magnesio ad alta area superficiale è sufficiente ad ottenere una conversione quantitativa del fenolo. Inoltre, la selettività in EFE è praticamente identica a quella ottenuta su MgO a bassa area, dove la conversione non è quantitativa; infine, la distribuzione dei sottoprodotti di reazione (si notino in particolare l'assenza di 2-EF e la preponderanza del 2-EFE) ricorda quella ottenuta con MgO a bassa area a 400 °C. Questi fatti indicano che in tutte le condizioni di reazione finora studiate il DEC mostra un'elevata chemoselettività per la O-alkilazione dell'ossigeno fenolico, con selettività in fenetolo mai inferiori al 60%, e che fintanto che la conversione del fenolo non è quantitativa i principali sottoprodotti di reazione sono 2-etilfenolo e 2-etilfenetolo, quest'ultimo in minori quantità. Al contrario, quando la conversione del fenolo è quantitativa o molto vicina al 100%

(condizione raggiunta a 400 °C con MgO con 20 m<sup>2</sup>/g e a 350 °C con MgO con 200 m<sup>2</sup>/g) il principale sottoprodotto è il solo 2-EFE. Questo ci spinge ad affermare che esso si formi in seguito alla O-alchilazione del 2-EF, che avviene solo in condizioni spinte. In particolare sembra che il test in cui le reazioni consecutive siano avvenute più estesamente sia quello condotto sull'ossido di magnesio ad alta area, perché tra i sottoprodotti c'è anche una discreta quantità (7% del totale) di prodotti trialchilati. Tra questi, il 2,6-dietilfenetolo è quello preponderante (3.5% del totale), ma ci sono anche alcuni suoi isomeri ed almeno un trialchilato al carbonio; queste evidenze sperimentali indicano che l'ossido di magnesio con area superficiale 200 m<sup>2</sup>/g è così attivo da riuscire a catalizzare in piccola misura la O-alchilazione del 2,6-dietilfenolo, che è ancora più ingombrato del 2-etilfenolo, e che una successiva isomerizzazione/disproporzione è possibile, anche se avviene in misura limitata.

#### 4.1.5 Studio dell'etilazione del fenolo con reagenti alternativi su MgO commerciale a bassa area: EtOH e DEE

Come già detto, l'alchilazione industriale del fenolo utilizza alcoli come agenti alchilanti; al termine dello studio sulla reattività del DEC su MgO è stato dunque necessario confrontare la sua reattività con quella dell'etanolo, che è stato preso come riferimento.



*Figura 40: andamento di rese e conversione in funzione della temperatura, rapporto molare tra DEC e PhOH = 10,  $\tau = 1$  s.*

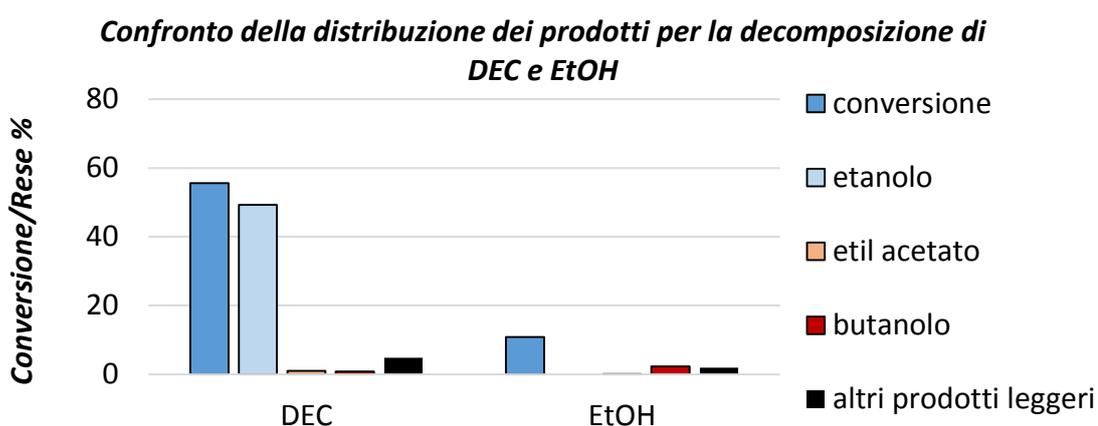
Lo studio dell'etilazione del fenolo con EtOH è stato condotto in funzione della temperatura. I test condotti, riportati in figura 36, dimostrano che il DEC è molto più reattivo dell'etanolo già a basse temperature: a 300 °C la conversione del fenolo con EtOH è inferiore all'1%, mentre con DEC arriva al 62%. A 400 °C la conversione del fenolo con DEC è praticamente quantitativa, mentre con etanolo arriva a malapena al 5%. Dunque, l'etanolo esibisce una chemoselettività analoga a quella riportata in letteratura per il

metanolo, prettamente orientata alla C-alchilazione, perché il prodotto maggioritario è il 2-EF, con minori quantità di 2-EFE. La chemoselettività del DEC invece è, come quella del DMC, prevalentemente orientata alla O-alchilazione ed il prodotto maggioritario è il fenetolo. Il confronto delle prestazioni catalitiche alle temperature di 300, 350, 400 °C sull'ossido di magnesio commerciale è stato replicato anche alimentando dietiletere (DEE) come agente alchilante. Inizialmente si pensava che il dietiletere, che ha una stabilità termica intermedia tra quella dell'etanolo e del DEC, avesse la capacità di comportarsi da agente alchilante nell'intervallo di temperature indagato. Inoltre, poiché si supposeva che uno dei prodotti di decomposizione del DEC sul catalizzatore potesse essere dietiletere (troppo leggero per poter essere efficacemente separato dal 2-propanolo usato come solvente per le analisi al gas-cromatografo, in quanto il metodo analitico era ottimizzato per l'analisi dei prodotti aromatici), era necessario stabilire se il vero agente alchilante, quando si alimenta il dietilcarbonato, non fosse in realtà il dietiletere. Sorprendentemente l'etere si è rivelato assolutamente privo di qualunque reattività, tant'è che non si è ottenuto nessun prodotto aromatico alchilato. Quest'evidenza conferma come sia proprio il DEC ad alchilare il fenolo e non i suoi eventuali prodotti di decomposizione. Inoltre, nonostante la stabilità e mancata reattività del DEE per la reazione di alchilazione su questi sistemi, il fenetolo, essendo un etere asimmetrico, si è dimostrato essere più reattivo del dietiletere, portando alle trasposizioni intramolecolari accennate in precedenza. Infine, la maggiore reattività dell'etanolo rispetto al DEE può essere spiegata dalla sua maggiore acidità: infatti, essendo l'etanolo un composto polare protico, gli è più facile chemisorbirsi dissociativamente sulla superficie dell'ossido di magnesio cedendo un protone ad un atomo di ossigeno vicinale, mentre per il dietiletere è molto più difficile perché è un solvente apolare e non ha la capacità di donare protoni acidi. Questi risultati indicano che il DEC è il più efficiente tra gli agenti alchilanti testati per l'alchilazione selettiva dell'ossigeno fenolico sull'ossido di magnesio.

#### ***4.1.6 Studio della decomposizione di DEC e di EtOH su MgO ad alta area: confronto della distribuzione dei prodotti ottenuti.***

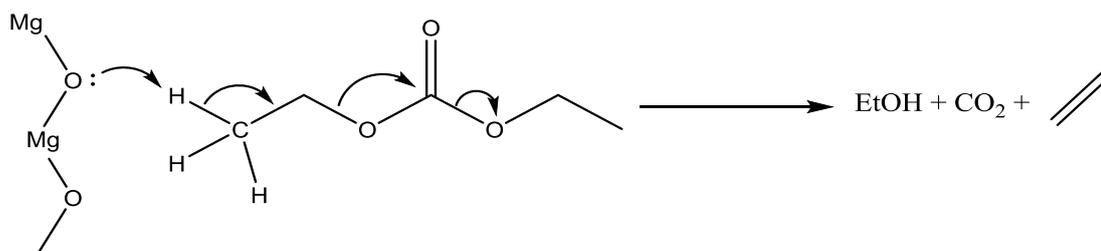
Il comportamento del fenolo sull'ossido di magnesio è ben noto. Viceversa, pochi studi sull'alchilazione del fenolo con carbonati organici hanno dato rilievo alla distribuzione dei prodotti di decomposizione dell'agente alchilante. Per questo motivo, si è deciso di condurre delle prove di decomposizione di DEC ed EtOH. Si è deciso di utilizzare l'MgO

a maggiore area superficiale per massimizzare la produzione di sottoprodotti e migliorare la comprensione delle trasformazioni in cui il DEC e l'etanolo possono incorrere sulla superficie dei catalizzatori basici. I test sono stati condotti a 350 °C e tempo di contatto 1 secondo, in modo da essere confrontabili con le rispettive prove di alchilazione del fenolo. Questo ha consentito di distinguere i composti incogniti ottenuti da reazioni del DEC o dell'etanolo a cui il fenolo non prende parte da quelli che invece si formano in seguito alla conversione del substrato aromatico.



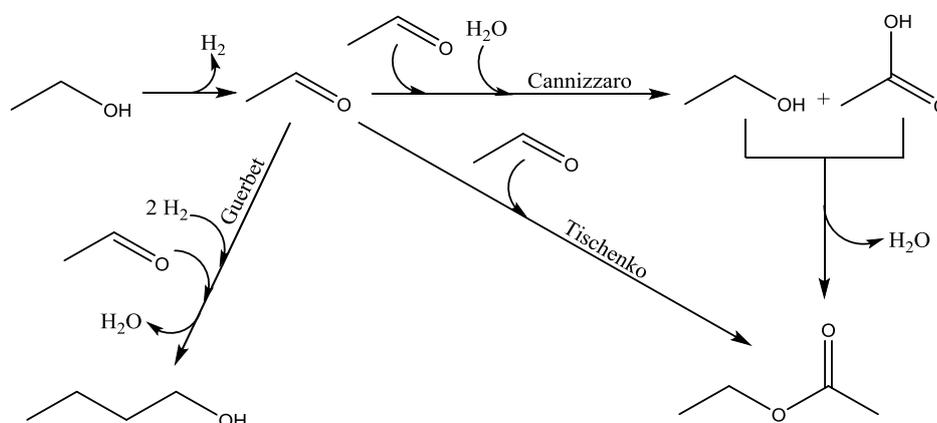
*Figura 41: decomposizione di DEC e EtOH a 350 °C su MgO ad alta area,  $\tau = 1$  s.*

L'istogramma in figura 39 mostra la conversione degli agenti alchilanti e le rese nei prodotti di decomposizione condensabili. L'entità della decomposizione del DEC sull'ossido di magnesio è superiore a quella dell'etanolo, ma questo era prevedibile tenendo conto della maggior reattività mostrata dal DEC anche nella reazione di alchilazione. E' generalmente accettato che la decomposizione termica del DEC produce uguali quantità di etilene, CO<sub>2</sub> ed etanolo<sup>59</sup>, mediante l'eliminazione di un protone- $\beta$  rispetto ai due ossigeni non carbonilici. E' ragionevole pensare che l'ossido di magnesio possa catalizzare un meccanismo di decomposizione di questo tipo facilitando l'estrazione del protone, come nel meccanismo proposto di seguito.



*Figura 42: meccanismo proposto di decomposizione del DEC su MgO*

Occorre notare che la formazione di CO<sub>2</sub> ed etilene non può essere osservata con il sistema di analisi utilizzato; tuttavia è possibile determinare l'EtOH, e nella prova di decomposizione la resa in etanolo è molto vicina alla conversione del DEC, coerentemente con il meccanismo proposto, che produce un equivalente di EtOH per ogni equivalente di DEC. Insieme all'etanolo tra i prodotti condensabili sono state riscontrate anche piccole quantità di etilacetato e butanolo. E' importante notare che questi prodotti non sono mai stati individuati con MgO a bassa area superficiale, e che la resa in etanolo in questi casi era quasi identica alla conversione del DEC. La decomposizione dell'etanolo su MgO porta soprattutto a prodotti leggeri (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, acetaldeide), come testimonia la differenza tra la conversione dell'etanolo e la somma delle rese nei prodotti condensabili da esso ottenuti, tuttavia la resa in butanolo è superiore rispetto alla prova con DEC. Questi risultati sembrano indicare che il butanolo derivi dall'etanolo; inoltre, la formazione di etilacetato rappresenta un'interessante analogia con la letteratura riguardante la decomposizione del metanolo su MgO discussa nel paragrafo 1.5.2; infatti in quel caso tra i prodotti individuati c'era il metilformiato. E' possibile che in assenza di fenolo l'acetaldeide formatasi dalla deidrogenazione dell'etanolo reagisca con se stessa in modo analogo a come faceva la formaldeide negli studi sulla decomposizione del metanolo: l'etilacetato teoricamente può essere ottenuto attraverso una reazione di Cannizzaro tra due equivalenti di acetaldeide ed uno di acqua, che porta alla formazione di un equivalente di etanolo ed uno di acido acetico, che successivamente condensano a dare l'estere. Questo è il meccanismo meno probabile, poiché non c'era acqua nell'alimentazione. E' anche possibile una reazione di Tischenko tra due equivalenti di acetaldeide che porta invece alla formazione diretta dell'estere. Il butanolo è invece prodotto dalla reazione di Guerbet tra due molecole di acetaldeide.



*Figura 43: Schema dei processi di decomposizione del DEC e dell'etanolo che avvengono sulla superficie dell'ossido di magnesio ( $A_{sup}=200m^2/g$ ).*

Infine, vale la pena notare che, se la decomposizione del DEC su MgO producesse anche DEE come ipotizzato nel paragrafo precedente, la sua formazione, pur non essendo osservabile al GC-FID, potrebbe essere dedotta da un ammanco al bilancio del DEC. Poiché la somma delle rese dei prodotti di decomposizione del DEC è uguale alla sua conversione, è possibile escludere che su MgO il DEC decomponga portando alla formazione di DEE.

#### 4.2 Catalizzatore acido: $Al_2O_3$ commerciale ( $ass=140\text{ m}^2/g$ ); studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione del rapporto molare di alimentazione DEC/PhOH alla temperatura di $300\text{ }^\circ\text{C}$

La reattività del DEC su un catalizzatore acido è diversa da quella che si ha su MgO perchè questo tipo di catalizzatore, attiva il carbonato e non il fenolo; è dunque ragionevole pensare che il DEC su tali catalizzatori possa avere una chemoselettività diversa, che si è deciso di investigare. I test catalitici sull'allumina sono stati condotti alla temperatura più bassa indagata con l'ossido di magnesio a bassa area ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ), in quanto è generalmente accettato che i catalizzatori acidi sono attivi a temperature inferiori rispetto a quelli basici. Inoltre, è noto come su catalizzatori molto acidi la selettività nei prodotti d'interesse può essere ridotta dalla polialchilazione. Si è dunque deciso di studiare l'effetto del rapporto molare tra i reagenti partendo da un rapporto DEC/PhOH pari a 4 (inferiore al rapporto DEC/PhOH pari a 10 tipicamente utilizzato su MgO) ed andando a ridurlo fino ad alimentare fenolo in eccesso, per valutare l'entità della polialchilazione e verificare se è possibile limitarla agendo su questo parametro. I risultati ottenuti sono illustrati in figura 44.

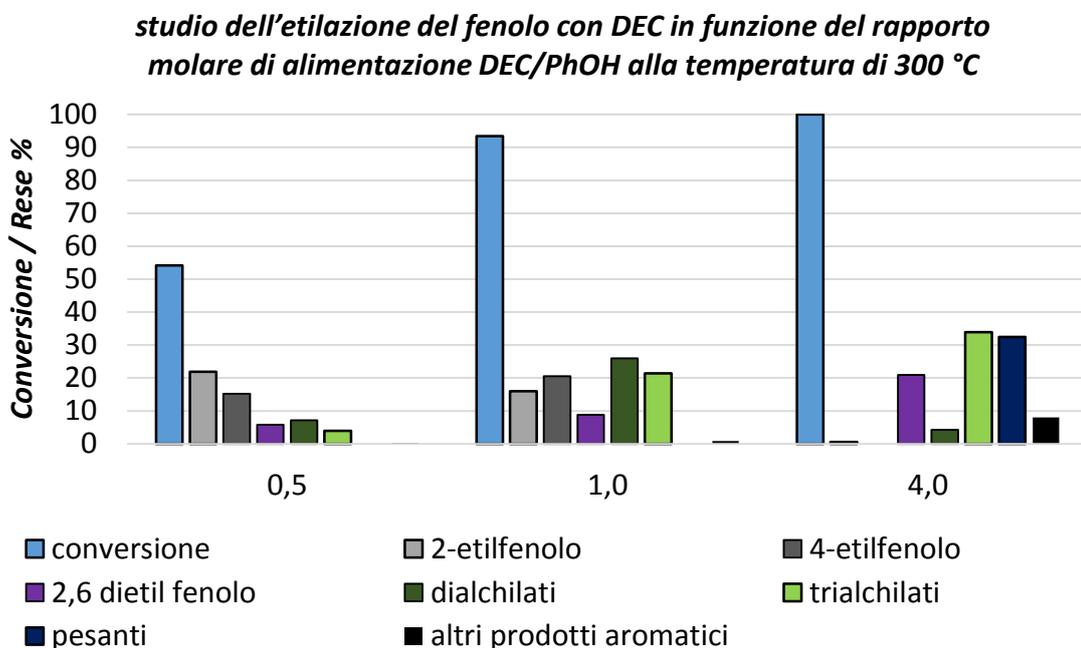
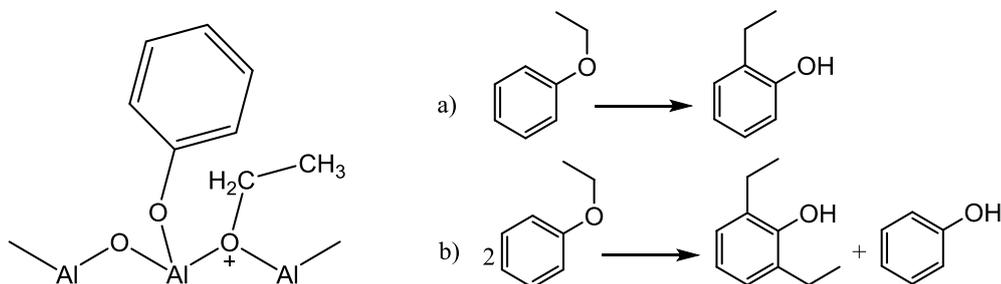


Figura 44: andamento di rese e conversione in funzione del rapporto molare,  $T = 300$ ,  $\tau = 1\text{ sec}$ .

Già a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  la conversione è quantitativa e con un eccesso di DEC pari a 4 praticamente non si ottengono prodotti monoalchilati, mentre i prodotti aromatici polialchilati con 3 o

più etili costituiscono da soli il 74% della miscela di reazione. Nei test successivi, pur limitando l'eccesso di DEC, non è stato possibile limitare la polialchilazione, che avviene anche quando il DEC è in difetto rispetto al fenolo. Per quanto riguarda invece la chemoselettività del DEC, su allumina è decisamente orientata verso la formazione dei prodotti di etilazione al carbonio, infatti EFE e 2-EFE sono assenti. Tuttavia tra i prodotti aromatici più pesanti sono stati individuati composti alchilati anche all'ossigeno. Questi risultati potrebbero indicare non tanto una netta chemoselettività verso il carbonio, quanto più la tendenza del DEC a produrre anche EFE che però è instabile sui siti acidi e viene convertito completamente in altri prodotti aromatici. In quest'ottica, la presenza di dietilfenetoli e trietilfenetoli tra i prodotti di reazione potrebbe essere giustificata con l'ipotesi che il loro ingombro sterico superiore rende più difficili ulteriori trasposizioni e disproporzioni sulla superficie del catalizzatore, perciò, pur subendo reazioni consecutive che formano composti alchilati superiori, la loro resa non va a zero come quella di EFE e 2-EFE. Non bisogna tuttavia pensare che la chemoselettività dell'alchilazione del DEC su allumina possa essere spiegata solo ed esclusivamente con il meccanismo di trasposizioni/disproporzioni qui proposto. E' infatti molto probabile che l'allumina sia in grado anche in grado di alchilare direttamente al carbonio e soprattutto dare reazioni di trans-alchilazione che aumentano il numero degli isomeri complessivamente formati. I risultati ottenuti a 400 °C con MgO a bassa area e quelli ottenuti a 350 °C con MgO ad alta area (in particolare la mancanza di 2-etilfenolo e la maggior resa in 2-etilfenetolo) indicano anch'essi che il fenetolo potrebbe trasformarsi in 2-etilfenolo, e successivamente essere etilato all'ossigeno. Essendo però il magnesio molto meno attivo per le trasposizioni, la O-alchilazione si ferma al 2-etilfenetolo con quello a bassa area e al 2,6-dietilfenetolo su quello ad alta area. In effetti in letteratura è riportato che il fenetolo e l'anisolo hanno la capacità di chemisorbirsi dissociativamente sugli atomi di alluminio dell'allumina e degli ossidi misti di alluminio e magnesio per poi subire reazioni di disproporzione e trasposizione<sup>60</sup>. Lo stesso studio riporta che all'aumentare del tenore di Mg nell'ossido misto la conversione di anisolo e fenetolo diminuisce considerevolmente e che MgO puro non ha la capacità di attivare l'*anisolo* alle trasposizioni. Tuttavia un'altra pubblicazione arriva a conclusioni opposte<sup>47</sup>. Tuttavia, gli autori<sup>60</sup> non fanno alcun riferimento al *fenetolo*, ed occorre notare che i test riportati nello studio citato sono stati condotti in condizioni diverse a quelle da noi utilizzate: fase liquida in autoclave in presenza di H<sub>2</sub> (40 bar) a 350 °C. La figura 43 illustra il meccanismo di chemisorbimento del fenetolo e le

stechiometrie della sua trasposizione intramolecolare e della sua disproporzione; questo meccanismo è del tutto analogo a quello proposto dagli autori per l'anisolo.



*Figura 45: meccanismo di chemisorbimento di EFE e schemi di reazione per a) trasposizioni e b) disproporzioni, analoghi a quelli proposti dagli autori della pubblicazione per l'anisolo<sup>60</sup>.*

Per quanto invece riguarda la stabilità del fenetolo sull'allumina, un test di decomposizione ha consentito di confermare che quando viene alimentato puro decompone portando agli stessi prodotti ottenuti alimentando DEC e PhOH.

### 4.3 Catalizzatore con funzionalità acido/base: ossido misto magnesio alluminio (MgAlO con rapporto atomico Mg/Al=3 e ass=160 m<sup>2</sup>/g)

#### 4.3.1 Studio dell'etilazione del fenolo con DEC in funzione della temperatura di reazione

L'effetto sinergico delle funzionalità basiche tipiche dell'ossido di magnesio (responsabili della O-alchilazione) e di quelle acide della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (responsabili della C-alchilazione, o della trasposizione/disproporzione dei fenoli in etilfenoli) è stato studiato su un ossido misto di magnesio con rapporto Mg/Al=3. In particolare si è indagata la possibilità di controllare la chemoselettività dell'etilazione modificando la temperatura di reazione. L'attività mostrata dalla  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> negli esperimenti precedenti ha inizialmente lasciato presupporre che l'ossido misto sarebbe stato molto più attivo rispetto all'ossido di magnesio perciò si è deciso di limitare il rapporto molare DEC/PhOH a 4, come con l'allumina. I risultati dell'esperimento sono riportati in figura 46.

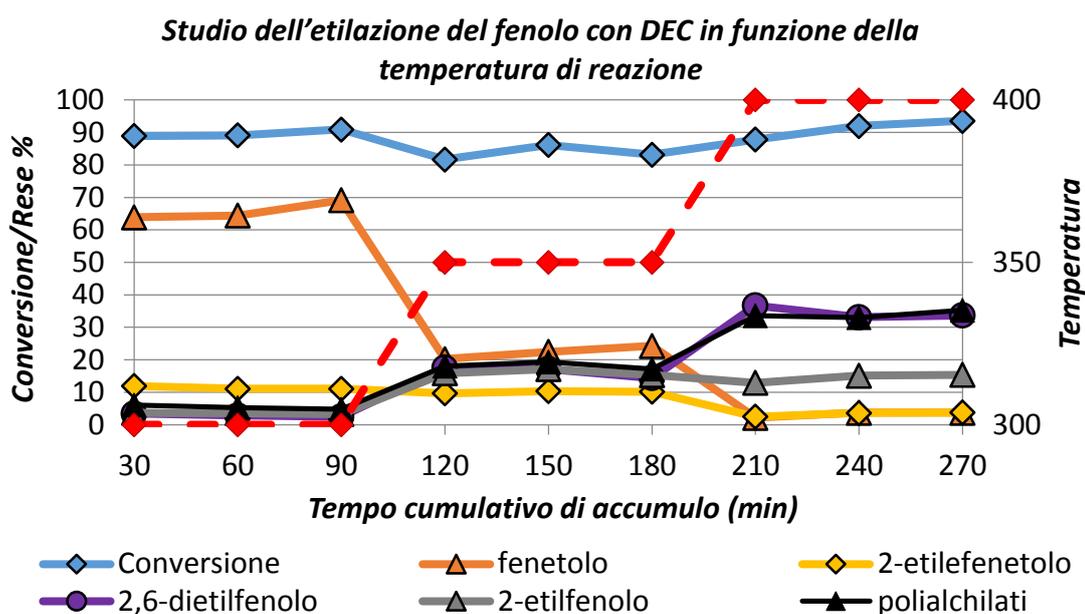
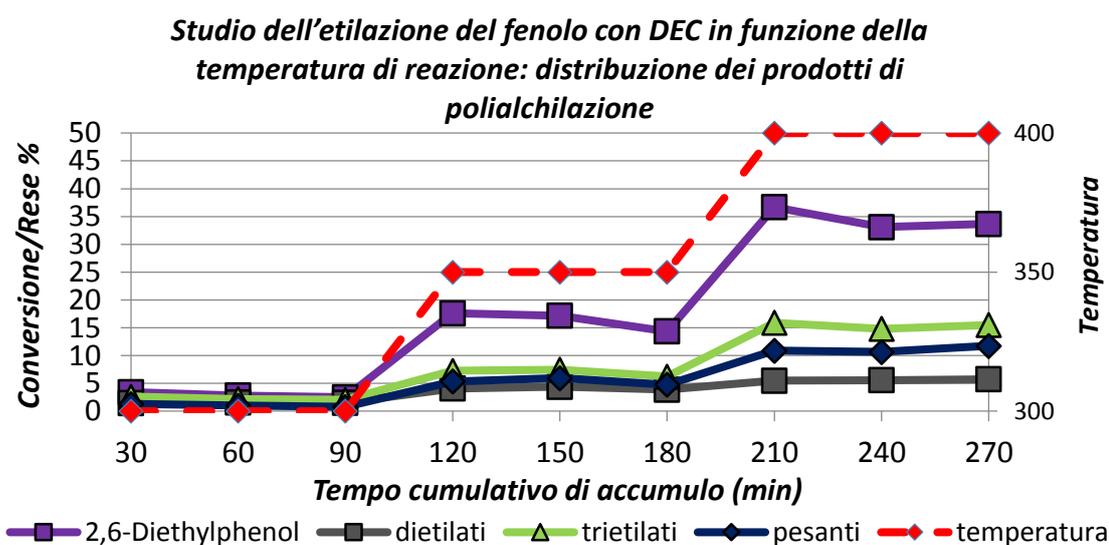


Figura 46: studio dell'andamento di reazione in funzione della temperatura, Rapporto DEC/PhOH = 4,  $\tau = 1$  s; nel conto dei polialchilati sono compresi tutti i prodotti aromatici dietilati e più pesanti, alchilati all'ossigeno ed al carbonio, ad eccezione del 2,6-dietilfenolo.

L'ossido misto è in effetti molto attivo: oltre ai prodotti polialchilati individuati su l'allumina ne sono stati individuati altri mai formati in precedenza (tra questi, un grande contributo è dato dai polietilfenetoli PEFE). A 300 °C l'attività catalitica è analoga a quella dell'ossido di magnesio e la selettività in EFE è del 73 %; sull'ossido di magnesio a bassa

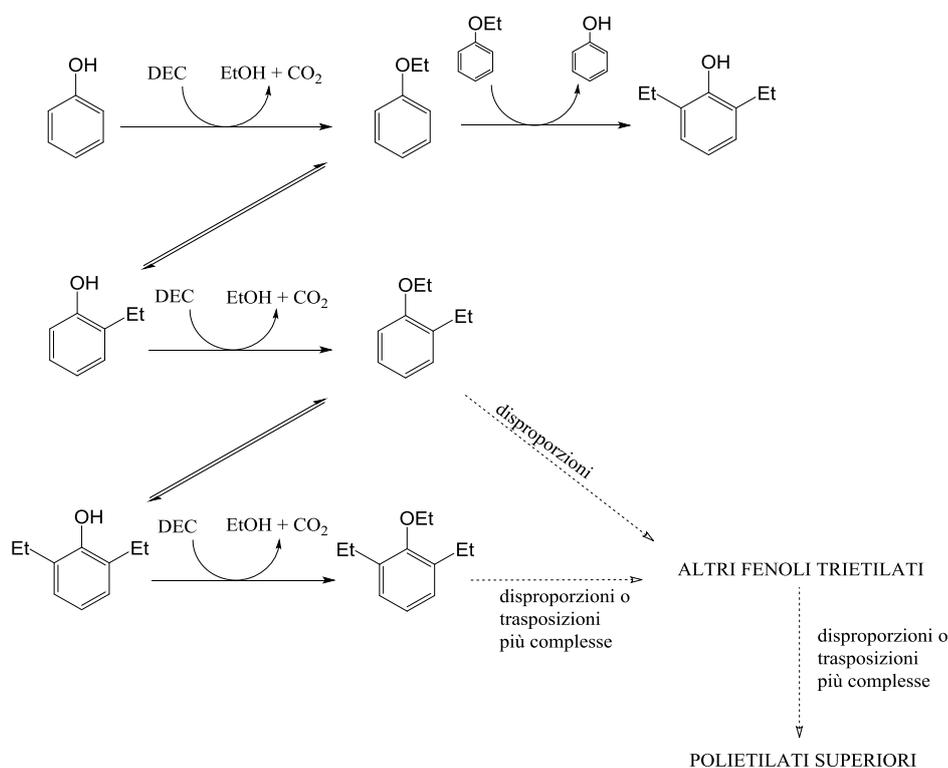
area nelle stesse condizioni la selettività è del 74%. Già a 350 °C però la selettività crolla al 27% e a 400 °C si assesta sul 4%, mentre le rese in 2-EF e 2,6-DEF aumentano sostanzialmente, tant'è che a 400 °C la miscela di reazione è così costituita: fenolo 9%, fenetolo 3%, 2-etilfenolo 15%, 2-etilfenetolo 3%, 2,6-dietilfenolo 35% e polialchilati 35%. Gli andamenti ottenuti mostrano chiaramente come alla relativamente bassa temperatura di 300 °C la trasposizione e la disproporzione di EFE avvengano solo in modo limitato, dunque l'ossido misto si comporta in modo analogo all'ossido di magnesio; tuttavia, nelle stesse condizioni su MgO a bassa area le rese in 2-EF, 2,6-DEF e 2-EFE sono 10%, 1%, e 5%, mentre sull'ossido misto per questi tre prodotti la resa è rispettivamente 5%, 5% e 10%. Questo, unitamente alla formazione di limitate quantità di aromatici pesanti, sembra indicare che anche a bassa temperatura la presenza dell'alluminio favorisca le trasposizioni/disproporzioni. Aumentando la temperatura il fenetolo è sempre più instabile e subisce una trasposizione dell'etile dall'ossigeno fenolico al carbonio in orto. A questo punto il 2-EF può essere nuovamente etilato all'ossigeno (2-EFE) e trasporre nuovamente, producendo 2,6-DEF. Un'ulteriore etilazione all'ossigeno è possibile, ed anche ulteriori disproporzioni o trasposizioni più complesse di quelle finora descritte. Il 2,6-DEF può formarsi anche mediante la disproporzione di due molecole di EFE, coproducendo fenolo. Questa seconda reazione riduce la conversione e potrebbe spiegare come mai quest'ultima mediamente diminuisce da 89% a 83% aumentando la temperatura da 300 e 350°C. La distribuzione dei polialchilati in funzione della temperatura è illustrata nel diagramma sottostante.



*Figura 47: studio dell'andamento di reazione in funzione della temperatura: distribuzione dei prodotti polialchilati in funzione della temperatura.*

A 300 °C la formazione di polialchilati è complessivamente inibita, tuttavia si ottengono comunque piccole quantità di prodotti dietilati, trietilati e pesanti. All'aumentare della temperatura, e soprattutto a 400 °C, vengono prodotti principalmente composti dietilati (40% della miscela di reazione) con 2,6-DEF largamente preponderante (35%), e minori quantità di trietilati (15%) e pesanti (11%). Sembra che la formazione di una certa quantità, seppur minima, di prodotti polialchilati anche pesanti sia inevitabile anche alle basse temperature. Poiché sull'ossido di magnesio ad alta area non si sono mai ottenuti prodotti più pesanti dei trialchilati, è possibile ascrivere la loro formazione sull'ossido misto alla presenza dell'alluminio.

Di seguito è riportato uno schema complessivo di reazione ottenuto attraverso l'analisi di tutti i risultati fin qui ottenuti sui tre diversi tipi di catalizzatore.

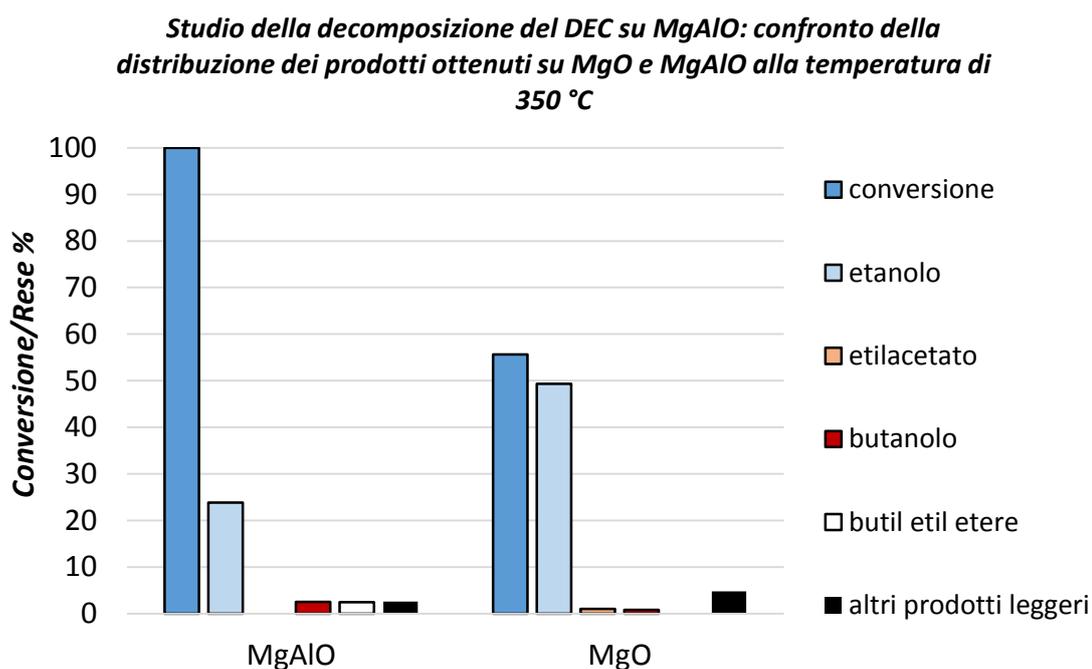


*Figura 48: schema di reazione proposto per l'ottenimento dei prodotti alchilati al carbonio mediante reazioni di disproporzione e trasposizione dei fenetoli.*

#### **4.3.2 Studio della decomposizione del DEC su MgAlO: confronto della distribuzione dei prodotti ottenuti su MgO e MgAlO alla temperatura di 350 °C**

Il monitoraggio della conversione del DEC e della somma delle rese nei suoi prodotti di decomposizione durante i test di alchilazione del fenolo sull'ossido misto ha evidenziato

uno scostamento significativo. Questo ammanco al bilancio è stato considerato un'evidenza indiretta della formazione di dietilere. Poiché è stato accertato che il dietilere non si ottiene su MgO, la sua ipotetica formazione è ascrivibile alla presenza dell'alluminio nell'ossido misto. Sebbene il dietilere non sia quantificabile tramite GC-FID perché è coperto dal segnale del solvente, la sua presenza è stata determinata tramite GC-MS. Le frammentazioni del solvente utilizzato per le analisi, 2-propanolo, sono (59/45/31); le frammentazioni del dietilere sono invece (74/59/45/31). Andando quindi a considerare soltanto le intensità dei segnali corrispondenti agli ioni di massa 74 nei cromatogrammi ottenuti dalle analisi sulle miscele di reazione con l'ossido misto, questa frammentazione è stata individuata al tempo di ritenzione del 2-propanolo. Era invece assente in un cromatogramma acquisito su un campione di 2-propanolo puro. In questo modo il vistoso ammanco al bilancio osservabile nell'istogramma sottostante (figura 49) è spiegato dalla formazione del DEE.



*Figura 49: confronto tra la distribuzione dei prodotti di decomposizione del DEC puro a 350 °C su MgAlO e MgO,  $\tau = 1$  s.*

Confrontando questa distribuzione di prodotti con quella ottenuta su MgO ad alta area, si nota che la resa in etanolo cala drasticamente in favore di quella in DEE (che va desunta dalla differenza tra conversione e somma delle rese). La conversione totale del DEC indica che sull'ossido misto esso decompone in misura maggiore che su MgO. Il butanolo è presente, ma l'etilacetato no, ed al suo posto è stato individuato invece butil-etil etere. La

presenza del BEE può essere spiegabile con una reazione di transcarbonatazione tra butanolo e DEC seguita da decomposizione in CO<sub>2</sub> e BEE, però il primo step è termodinamicamente e cineticamente sfavorito. La reattività del fenetolo sull'ossido misto lascia pensare anche ad un'altra possibilità: il DEE, pur essendo poco reattivo, formandosi in quantità significativa potrebbe essere scisso in cationi CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> sulla superficie dell'ossido misto; a questo punto è sufficiente che del butanolo chemisorbito sulla superficie del catalizzatore incontri uno dei cationi CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> perché si formi il BEE.

#### 4.3.3 Studio dell'etilazione del fenolo con DEE su MgAlO: confronto della distribuzione dei prodotti ottenuta con DEC e DEE alla temperatura di 350 °C

La possibilità che il DEE sia reattivo sull'ossido misto è stata indagata indirettamente con un test catalitico di alchilazione del fenolo. In altre parole, non potendo determinare la conversione del DEE in un test di decomposizione per capire l'entità della sua reattività, si è pensato di valutarla con un test catalitico in base alla conversione del fenolo. I risultati del test catalitico sono illustrati nell'istogramma sottostante, assieme a quelli ottenuti con il DEC a mo' di confronto.

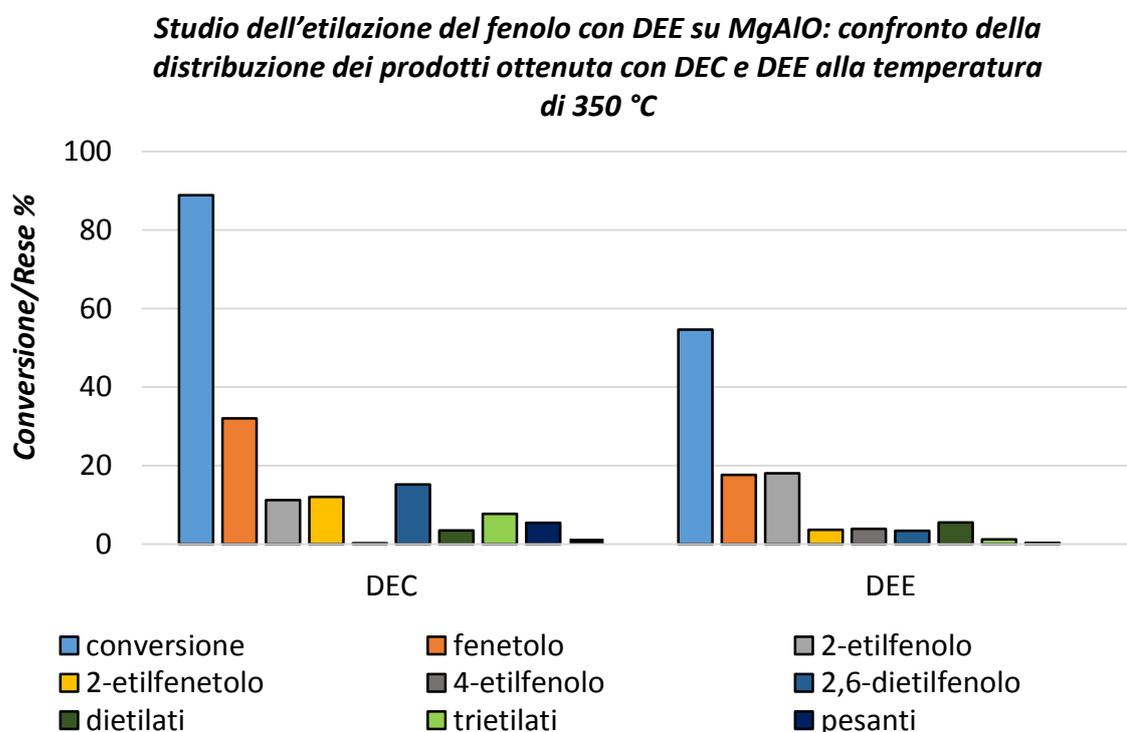


Figura 50: confronto distribuzione prodotti dell'alchilazione del fenolo con DEC e DEE; T=350 °C, rapporto DEC-PhOH = 10, τ = 1 s.

Sorprendentemente, sull'ossido misto e nelle condizioni indagate il dietiletere mostra una discreta capacità alchilante, e la sua conversione arriva al 55%. I risultati ottenuti dall'alchilazione del fenolo su MgO con DEE, unitamente a questi, consentono di affermare con sicurezza che gli eteri richiedano delle funzionalità acide per essere chemisorbiti dissociativamente sulla superficie del catalizzatore ed agire da alchilanti. Confermano inoltre il meccanismo di formazione del BEE proposto nel paragrafo precedente. La razionalizzazione della distribuzione dei prodotti ottenuta con DEE sull'ossido misto è invece più complicata: sembra che l'alchilazione proceda in modo poco selettivo, tant'è che si sono ottenute pari quantità di EFE e 2-EF. E' interessante che solo in questo caso 4-EF è stato ottenuto in quantità significativa (4%). Infine, la distribuzione dei prodotti pesanti ottenuta con DEE ha un andamento diverso rispetto a quella ottenuta con il DEC.

## 5. Conclusioni

I carbonati organici hanno dimostrato di essere ottimi solventi per i composti aromatici e reagenti molto reattivi e selettivi per la loro O-alchilazione. Inoltre, i carbonati organici sono reagenti/solventi atossici che possono essere usati senza particolari precauzioni, a differenza dei rispettivi eteri che sono più tossici e pericolosi dal punto di vista dell'inflammabilità, e degli alcoli, anch'essi più tossici.

Sui catalizzatori basici, anche quelli più semplici come MgO commerciale, il dietilcarbonato ha mostrato una reattività di gran lunga superiore a quella agenti alchilanti alternativi testati e una netta chemoselettività verso la O-alchilazione. La resa nel prodotto di O-alchilazione viene ridotta leggermente a causa dell'isomerizzazione degli eteri fenilici ad etilfenoli: questi processi di trasposizione o disproporzione dei fenetoli sono favoriti da un alta temperatura, da lunghi tempi di contatto e dai catalizzatori ad alta area superficiale. Avvengono tuttavia a tutte le temperature testate. Su MgO il fenetolo è comunque sufficientemente stabile da poter dire che questi fenomeni si verificano solo limitatamente. Si è dunque dimostrato possibile agire sul tempo di contatto, la temperatura e l'eccesso stechiometrico di DEC per aumentare la conversione del PhOH senza che si abbia una drastica diminuzione della selettività in fenetolo.

Su un catalizzatore molto acido come la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  il controllo della selettività dell'alchilazione è molto difficile. Anche nelle prove in cui si è alimentato DEC in difetto rispetto al fenolo non è stato possibile limitare la polialchilazione. E' probabile che questi sistemi abbiano la capacità di catalizzare la C-alchilazione diretta dell'anello fenolico e la transalchilazione tra 2 diversi polialchilati, il che aumenta il numero di isomeri polialchilati al carbonio ottenuti. E' inoltre è possibile che abbia una certa capacità di alchilare anche l'ossigeno fenolico, perché si sono ottenuti fenetoli polialchilati. Il fatto che EFE e 2-EFE siano completamente assenti dalla miscela di reazione indica infine che la loro isomerizzazione a etilfenoli o dietilfenoli è di gran lunga più favorita che sull'ossido di magnesio, anche a basse temperature.

Su un catalizzatore come l'ossido misto di magnesio ed alluminio il DEC ha mostrato una reattività peculiare, perché si è dimostrato possibile orientare l'alchilazione verso la produzione di eteri fenilici oppure etilfenoli variando la temperatura di reazione. Infatti, alle basse temperature EFE ha una stabilità su MgAlO confrontabile con quella che ha su MgO e la sua selettività nei due casi è quasi uguale. Viceversa all'aumentare della

temperatura l'alchilazione può essere orientata alla produzione di etilfenoli e dietilfenoli perché i prodotti dell'etilazione all'ossigeno (EFE, 2-EFE, 2,6-EFE...) diventano instabili e traspongono/disproporzionano sulla superficie del catalizzatore. La disproporzione del fenetolo coproduce fenolo, perciò l'effetto della temperatura sulla conversione del fenolo su MgAlO è più complesso che nel caso di MgO. Difatti, a 300 °C le disproporzioni sono favorite solo in misura limitata perciò la conversione è elevata. Tuttavia a 350 °C cominciano ad avvenire in misura maggiore e la conversione del fenolo diminuisce per poi crescere nuovamente a 400 °C. In nessuno dei tre casi la conversione è quantitativa.

In sintesi, gli ossidi misti di magnesio ed alluminio mostrano l'interessante capacità di alchilare selettivamente i fenoli all'ossigeno a basse temperature, unita alla possibilità di catalizzare la trasposizione e disproporzione degli eteri fenilici così prodotti, ma solo a temperature più alte.

## 6. Riferimenti Bibliografici

---

- <sup>1</sup> P. Anastas and M. Kirchhoff, "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry," *Accounts of chemical research*, vol. 35, pp. 686–694, 2002.
- <sup>2</sup> J. e. a. Clark, "Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future," *Green chemistry*, vol. 8, pp. 853-860, 2006
- <sup>3</sup> A. Bridgewater and G. Peacocke, "Fast Pyrolysis Processes for Biomass," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 4, pp. 1-73, 2000.
- <sup>4</sup> S. Czernik and A. Bridgewater, "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil," *Energy & fuels*, vol. 18, pp. 590-598, 2004.
- <sup>5</sup> A. Bridgewater, "The technical and economic feasibility of biomass gassification for power generation," *Fuel*, vol. 74, pp. 631-653.
- <sup>6</sup> L. Wang, C. Weller, D. Jones and M. Hanna, "Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production," *Biomass & bioenergy*, vol. 32, pp. 573-581, 2008.
- <sup>7</sup> A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, "Selective Hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalyst," *Green chemistry*, vol. 10, pp. 1033-1037, 2008.
- <sup>8</sup> D. Fan, D. Dai and H. Wu, "Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations," *Materials*, vol. 6, pp. 101-115, 2013.
- <sup>9</sup> E. e. a. Grziwa, "Methods for bisphenol A production". Patent US4906789 A, 1990.
- <sup>10</sup> A. Lindsay and H. Jeskey, "The Kolbe-Schmitt reaction," *Chemical reviews*, vol. 57, pp. 583–620, 1957
- <sup>11</sup> V. Drevina, L. Markitanova and V. Nesterov, "Improvements in the technology of production of aspirin. Catalytic acetylation of salicylic acid," *Pharmaceutical chemistry journal*, vol. 10, pp. 1335-1337, 1976.
- <sup>12</sup> K. Davenport and C. Hilton, "Process for producing N-acyl-hydroxy aromatic amines". Patent US4524217 A, 1985.
- <sup>13</sup> M. Corbet, P. Metivier and F. Decampo, "Process for production of vanillin and vanillin derivatives". Patent US 20150119606 A1, 2015.
- <sup>14</sup> P. Ratnasamy and S. Sivasanker, "Process for the conversion of phenol to hydroquinone and catechol". Patent US 5493061 A, 1996.

- 
- <sup>15</sup> H. Fiege, "Cresols and Xylenols," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, pp. 419.
- <sup>16</sup> H. Affholter and V. Molinari, "Process for the sulfonation of benzene". Patent US 2692279 A, 1954.
- <sup>17</sup> W. Prahl and S. Lederman, "Phenol from haloaromatics". Patent US 3213146 A, 1965.
- <sup>18</sup> J. e. a. Eggert, "Benzene oxychlorination". Patent US 3644542 A, 1969.
- <sup>19</sup> T. Macnaughtan, "Manufacture of phenol from cumene". Patent US 2906789 A, 1959.
- <sup>20</sup> G. Gajda and R. Gajek, "Modified zeolite beta, processes for preparation and use thereof". Patent US 5522984 A, 1996.
- <sup>21</sup> J. Hester and A. Shmidl, "Synthesis of isopropyl benzene". Patent US 3109037 A, 1963.
- <sup>22</sup> W. e. a. Kaeding, "Catalytic oxidation of aromatic carboxylic acids to phenols". Patent US 2727926 A, 1955.
- <sup>23</sup> F. Mizia, M. Notari, F. Rivetti, U. Romano and C. Zecchini, "Carbonati alchilici solventi della nuova generazione," *La chimica e l'industria*, aprile 2001.
- <sup>24</sup> M. Arakawa and J. Yamaki, "The cathodic decomposition of propylene carbonate in lithium batteries," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 219, pp. 273-280, 1987.
- <sup>25</sup> J. e. a. Kenar, "Physical properties of oleochemical carbonates," *Journal of oil & fat industries*, vol. 82, pp. 201-205, 2005.
- <sup>26</sup> M. Pacheco and C. Marshall, "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and characteristics as fuel additive," *Energy & fuels*, vol. 11, pp. 2-29, 1997.
- <sup>27</sup> H. Babad and A. Zeiler, "Chemistry of phosgene," *Chemical reviews*, vol. 73, pp. 75-91, 1973.
- <sup>28</sup> G. Cipriani and E. Perrotti, "Process for the carboxylation of alcohols in heterogeneous phase". Patent US3980690, 1976.
- <sup>29</sup> J. Hallgreen, "Catalytic aromatic carbonate process". Patent US4201721, 1980.
- <sup>30</sup> K. Kohno and T. Sakakura, "The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide," *Chemical communication*, pp. 1312-1330, 2009.
- <sup>31</sup> A. Shaik and S. Sivaram, "Dialkyl and diaryl carbonates by carbonate interchange reaction with dimethyl carbonate," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 31, p. 1167-1170, 1992.
- <sup>32</sup> P. Tundo and A. Perosa, "Green Organic Syntheses: Organic Carbonates As Methylating Agents," *The chemical record*, vol. 2, pp. 13-23, 2002

- 
- <sup>33</sup> S. e. a. Fukuoka, "A Novel Non-Phosgene Process for Polycarbonate Production from CO<sub>2</sub>: Green and Sustainable Chemistry in Practice," *Catalysis surveys from asia*, vol. 14, pp. 146-163, 2010.
- <sup>34</sup> K. Jen and T. Moran, "Melt transesterification process for the production of polycarbonates". Patent US5221761 A, 1993.
- <sup>35</sup> J. Otto, "Preparation of polycarbonates by suspension polymerization". Patent US3143525 A, 1964.
- <sup>36</sup> J. A. Parrot, "The Continuous Acid-Catalysed Etherification of Aliphatic Alcohols Using Stoichiometric Quantities of Dialkyl Carbonates," *Organic process research & development*, vol. 14, pp. 1420-1426, 2010.
- <sup>37</sup> W. Smutz, "Process for the preparation of anisole". Patent US 2529887 A, 1950.
- <sup>38</sup> D. Findlay, "Process for the methylation of hydroxybenzene derivatives". Patent US 4065504 A, 1977.
- <sup>39</sup> E. Fuhrmann, J. Talbiersky, "Synthesis of Alkyl Aryl Ethers by Catalytic Williamson Ether Synthesis with Weak Alkylation Agents", *Organic process research & development*, vol. 9, pp. 206–211.
- <sup>40</sup> M. Selva and A. Perosa, "Green chemistry metrics: a comparative evaluation of dimethyl carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents," *Green Chemistry*, vol. 10, pp. 457-464, 2008.
- <sup>41</sup> C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbuhler, "What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents", *Green chemistry*, vol. 9, pp. 927-934, 2007.
- <sup>42</sup> M. Balat, H. Balat, C. Oz, "Progress in bioethanol processing", *Progress in energy and combustion science*, vol. 34, pp. 551–573, 2008.
- <sup>43</sup> S. Namba, T. Yashima, Y. Itaba, N. Hara, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 5, pp. 105, 1980.
- <sup>44</sup> J-P. Bodibo, G. Perot<sup>1</sup>, M. Guisnet, Alkylation of aromatics: Part I. Reaction network of the alkylation of phenol by methanol on ushy zeolite, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 50, pp. 211-218, 1989
- <sup>45</sup> K. Tanabe, T. Nishizaki, *Proceed.6th ICC, the Chemical Society*, London, pp. 863, 1977.
- <sup>46</sup> M.E. Sad, C.L. Padrò, C.R. Apesteguía, "Synthesis of cresols by alkylation of phenol with methanol on solid acids", *Catalysis today*, pp. 720–728, 2008.
- <sup>47</sup> N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, A. Montaletti, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, "The transformations involving methanol in the acid- and base-catalyzed gas-phase methylation of phenol", *Journal of catalysis*, Vol. 251, pp. 423–436, 2007.
- <sup>48</sup> F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri and A. Lercher, "Catalytic methylation of phenol on MgO – Surface chemistry and mechanism," *Journal of catalysis*, vol. 269, pp. 340-350, 2010.

- 
- <sup>49</sup> K. Tanabe, "Catalysis by solid bases and related subjects", *Studies in surface science and catalysis*, vol. 20, pp. 1-14, 1985.
- <sup>50</sup> N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, S. Rovinetti, "Mechanistic studies of the role of formaldehyde in the gas-phase methylation of phenol", *Journal of Catalysis*, vol. 256, pp. 215-225, 2008.
- <sup>51</sup> H. Nakajima, F. Nomura, S. Iszwa, "Selective methylation of phenols". Patent US 3855318 A, 1974.
- <sup>52</sup> A. Perosa, P. Tundo and M. Selva, "Reaction of Functionalized Anilines with Dimethyl Carbonate over NaY Faujasite. Chemoselectivity toward Mono-N-methylation," *Journal of organic chemistry*, vol. 68, pp. 7374-7378, 2003.
- <sup>53</sup> P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio and F. Ligorati, "Continuous-Flow Processes under Gas-Liquid Phase-Transfer Catalysis (GL-PTC) Conditions: The Reaction of Dialkyl Carbonates with Phenols, Alcohols, and Mercaptans", *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 27, pp. 1565-1571, 1988.
- <sup>54</sup> B. Xue et al, "Acid-base properties of TiO<sub>2</sub>-modified MCM-41 mesoporous silica and its catalytic performance for ortho-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate", *Journal of molecular catalysis A: chemical*, vol. 357, pp. 50-58, 2012.
- <sup>55</sup> S. Udayakumara, A. Pandurangan, P.K. Sinha, "Para-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves", *Applied catalysis A: general*, Vol. 272, pp. 267-279, 2004.
- <sup>56</sup> S. R. Kirumakki et al, "A facile O-alkylation of 2-naphthol over zeolites H $\beta$ , HY, and HZSM5 using dimethyl carbonate and methanol", *Journal of catalysis*, vol. 221, pp. 549-559, 2004.
- <sup>57</sup> M. Vijayaraj, C. S. Gopinath, "Selective production of methoxyphenols from dihydroxybenzenes on alkali metal ion-loaded MgO", *Journal of catalysis*, vol. 243, pp. 376-388, 2006.
- <sup>58</sup> T.M. Jyothi, T. Raja, M.B. Talawar b, B.S. Raoa, "Selective O-methylation of catechol using dimethyl carbonate over calcined Mg-Al hydrotalcites", *Applied catalysis A: general*, vol. 211, pp. 41-46, 2001.
- <sup>59</sup> A.S. Gordon, W.P. Norris, "A Study of the Pyrolysis of Methyl Ethyl and Diethyl Carbonates in the Gas Phase", *The journal of physical chemistry*, Vol. 60, 1985.
- <sup>60</sup> Z. Strassberger, S. Tanase and G. Rothenberg, "Reductive dealkylation of anisole and phenetole: towards practical lignin conversion", *European journal of organic chemistry*, Vol. 2011, pp. 5246-5249, 2011.