

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi del metil metacrilato mediante reazione tra metil propionato e metanolo in fase vapore

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATA

Martina Eberle

RELATORE

Dr. Tommaso Tabanelli

CORRELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

Dr. Jacopo De Maron

Abstract

Il metil metacrilato (MMA) è un importante intermedio chimico principalmente utilizzato come monomero per la sintesi del poli metil metacrilato (PMMA). Il processo più moderno e sostenibile per la sintesi di MMA è il processo Alpha, che consiste nell'idrossi-metilazione del metil propionato (MP) con formaldeide (FAL) seguita dalla disidratazione dell'intermedio ottenuto. Il MP, attualmente prodotto tramite carbonilazione dell'etilene in presenza di metanolo (MeOH), può essere sintetizzato anche da glicerolo (coprodotto dalla produzione del biodiesel), un'economica molecola piattaforma di origine rinnovabile. Il principale svantaggio del processo Alpha consiste nell'utilizzo di FAL pura, notoriamente cancerogena. Questo inconveniente può essere superato promuovendo la formazione di FAL mediante deidrogenazione in-situ del MeOH, nello stesso reattore in cui avviene la reazione tra MP e FAL. Per questo motivo, la sintesi di MMA a partire da MP e MeOH è stata studiata in un reattore in continuo operante in fase vapore, investigando inizialmente due ossidi metallici come catalizzatori eterogenei: ossido di magnesio (MgO) e ossido di gallio (β -Ga₂O₃). Quest'ultimo è risultato molto più selettivo grazie alla moderata basicità ed al forte potere redox in grado di favorire la deidrogenazione del MeOH, tuttavia ha mostrato problemi di disattivazione. Nel tentativo di modulare le caratteristiche acido-base e redox dei catalizzatori, sono stati sintetizzati due ossidi misti con rapporto atomico Mg/Ga uguale a 10 e 20. L'introduzione di Ga³⁺ nella struttura aumenta l'attività catalitica per la deidrogenazione di MeOH e riduce la basicità totale rendendo il catalizzatore meno attivo per le reazioni parassite di chetonizzazione e riduzione tramite meccanismo di H-transfer. L'influenza dei principali parametri operativi (T, rapporto MeOH/MP, time factor) sul decorso della reazione è stato investigato approfonditamente ed è stato possibile proporre un complesso schema di reazione.

Abstract

Methyl methacrylate (MMA) is an important chemical intermediate which is mainly used as a monomer for the synthesis of poly methyl methacrylate (PMMA). The most modern and sustainable process for the synthesis of MMA is the Alpha process, which consists of the hydroxy-methylation of methyl propionate (MP) with formaldehyde (FAL) followed by dehydration of the obtained intermediate. Nowadays, MP is mainly obtained through the carbonylation of ethylene in the presence of methanol (MeOH). However, it can be synthesized also from glycerol, obtained as a co-product from the production of biodiesel, which represents an economical and renewable platform molecule. The main disadvantage of the Alpha process is the need to feed pure FAL, notoriously carcinogenic, to the reactor. However, this drawback can be overcome by promoting the in-situ production of FAL inside the reactor by means of MeOH dehydrogenation. For this reason, the synthesis of MMA in gas phase directly starting from MP and MeOH has been investigated. The reaction was initially studied on two oxides: magnesium oxide (MgO) and gallium oxide (β -Ga₂O₃). The latter resulted much more selective toward MMA production due to the moderate basicity and stronger redox properties able to enhance the in-situ dehydrogenation of MeOH to FAL. Moreover, in an attempt to modulate the acid-base and redox characteristics of the catalysts, two mixed oxides with an atomic ratio of Mg / Ga equal to 10 and 20 were synthesized. In this way we found that the introduction of Ga³⁺ in the catalyst structure increases the catalytic activity for the dehydrogenation of MeOH and reduces the total basicity making the catalyst less active for the parasitic reactions of ketonization and reduction through the H-transfer mechanism. Finally, the influence of the main operating parameters (temperature, MeOH / MP ratio, time factor) on the course of the reaction was thoroughly investigated and allowed us to propose a complex reaction pathway.

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 I dodici principi della Green Chemistry	1
1.2 Le biomasse	2
1.2.1 La bioraffineria	4
1.2.2 I biocarburanti	7
1.2.3 Il biodiesel	8
1.3 Il glicerolo: intermedio per la sintesi di derivati ad alto valore aggiunto	11
1.4 Metil metacrilato (MMA) ed acido metacrilico (AM)	14
1.4.1 Sintesi industriale del metil metacrilato	16
1.4.2 Stato dell'arte: catalizzatori utilizzati per la produzione di MMA con metanolo	20
2. Scopo della tesi	22
3. Parte sperimentale	23
3.1 Reagenti utilizzati, prodotti di reazione, nomenclatura e sigle utilizzate	23
3.2 Schema d'impianto	24
3.3. Descrizione di un esperimento tipico	25
3.4 Analisi della miscela di reazione	27
3.5 Espressione dei risultati	30
3.6 Sintesi dei catalizzatori	32
3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori	34
4. Risultati e discussione	35
4.1 Risultati della caratterizzazione dei catalizzatori	35
4.2 Idrossi-metilazione/disidratazione di MP con MeOH su MgO e β -Ga ₂ O ₃	38
4.3 Idrossi-metilazione/disidratazione di MP con MeOH sui sistemi misti	46
5. Conclusioni	53
6. Riferimenti Bibliografici	55

1. Introduzione

1.1 I dodici principi della Green Chemistry

Il riscaldamento globale, l'esaurimento delle risorse naturali, la crescita economica dei paesi in via di sviluppo, il crescente problema dei rifiuti e gli impatti ambientali e sociali associati a tutti i precedenti fattori, sono problemi chiave che la comunità globale deve affrontare nel XXI secolo. In particolare, la trasformazione sia dei sistemi energetici che produttivi dai combustibili fossili alle energie rinnovabili, rappresenta uno degli obiettivi centrali per la politica, l'industria e la società. ^[1] L'industria chimica, oltre alle pressioni sociali, si è trovata ad affrontare difficoltà burocratiche ed 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 protezione ambientale. 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). L'industria chimica è quindi sempre più proiettata verso la progettazione di prodotti e processi chimici energeticamente più efficienti che riducano o eliminino l'uso o la generazione di sostanze pericolose e che cerchino di limitare le emissioni e i rifiuti in maniera economicamente accettabile; questo è possibile solo riuscendo a trovare un compromesso tra la sostenibilità ambientale e quella economica. Altra sfida per il settore è il progressivo passaggio dalla dipendenza da materie prime fossili all'utilizzo di materie prime rinnovabili. Questi concetti furono raggruppati nel 1998 da Paul Anastas e John C. Warner in un elenco di 12 linee guida note come i 12 principi della green chemistry ^[2], qui di seguito elencati:

1. Sviluppare processi che minimizzano la formazione di rifiuti (prevenzione);
2. Progettare reazioni che massimizzano l'incorporazione di tutti gli atomi dei reagenti nei prodotti finali (economia atomica).
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.
7. Utilizzare materie prime rinnovabili.

8. Nelle sintesi multistadio, evitare l'utilizzo di gruppi protettivi.
9. Sviluppare processi catalitici anziché stechiometrici.
10. Produrre composti e materiali facilmente degradabili (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.

La chimica verde è una conseguenza della legge sulla prevenzione dell'inquinamento del 1990 (PPA: Pollution Prevention Act) e attinge da tutte le discipline chimiche inclusa organica, inorganica, analitica, biochimica e chimica fisica. Quello della chimica verde è un approccio di tipo preventivo al rischio e all'impatto ambientale piuttosto che propenso a trattare eventuali conseguenze. Per i principi, qualitativi, della green chemistry sono stati ideati degli indicatori matematici (green metrics) che mirano a quantificare l'efficienza di una reazione/processo focalizzandosi su un solo aspetto per volta, ad esempio $E = environmental\ factor$, quantifica la produzione di rifiuti in termini di Kg di rifiuti per Kg di prodotto ed $AE = atom\ economy$, quantifica la percentuale di atomi di reagente incorporata nel prodotto. [3] Tuttavia, una valutazione approfondita e completa in grado di quantificare l'impatto ambientale complessivo di un processo chimico (dalla produzione della materia prima allo smaltimento del prodotto a fine vita) richiede l'utilizzo di apposite banche dati e programmi in moda da fare un'analisi di tipo Life Cycle Assessment (LCA). [4]

1.2 Le biomasse

La domanda in continua crescita delle materie prime di origine fossile, unitamente al loro lento ma inesorabile esaurirsi fa sì che il loro prezzo, nonostante le fluttuazioni temporanee, aumenti in maniera costante. [5] Inoltre, si devono considerare i danni ambientali associati alle attività minerarie e la quantità significativa di emissioni di CO_2 derivanti dalla loro combustione per produrre l'elettricità, calore e come combustibile per i trasporti. Le enormi emissioni di CO_2 ed altri gas serra derivanti dalle attività umane sono state identificate come la principale causa del cambiamento climatico.

Per questi motivi, la comunità globale sta lentamente riconoscendo l'insostenibilità del vecchio modello economico basato sul petrolio e la necessità di una transizione verso un'economia circolare e a basso impatto ambientale. L'industria chimica in questo ambito ha un ruolo fondamentale nel facilitare tale transizione. I settori dell'elettricità, del riscaldamento e dell'autotrazione sono più avanzati rispetto a quello chimico riguardo la disponibilità di alternative rinnovabili (biogas, biodiesel, solare, eolico...). La produzione chimica su larga scala invece è ancora essenzialmente basata su materie prime di origine fossile. ^[1] La combustione delle biomasse non incide sul bilancio al carbonio atmosferico perché rilascia anidride carbonica che era stata precedentemente sottratta all'atmosfera durante lo sviluppo della biomassa stessa. ^[6] Per l'industria chimica dunque, la transizione implica il passaggio dalla dipendenza dal petrolio all'utilizzo di materie prime rinnovabili, come ad esempio le biomasse lignocellulosiche. ^[1] Non tutte le biomasse sono però adatte alla produzione chimica, poiché alcune sono in competizione con l'alimentazione umana. Di seguito è riportata la classificazione delle biomasse:

- di prima generazione: colture classiche adibite all'alimentazione umana.
- di seconda generazione: materie prime non in competizione con l'alimentazione umana.

Quelle di seconda generazione consistono in:

- residui agricoli, erbosi e lignocellulosici (da foreste, parchi giardini);
- colture non edibili (foreste a basso tempo di rotazione, colture oleose).
- rifiuti industriali (dall'industria del legno, agroalimentare).
- rifiuti solidi urbani.

L'utilizzo delle biomasse tuttavia comporta difficoltà di gran lunga maggiori rispetto all'utilizzo del petrolio. Difatti la grande eterogeneità della loro composizione (anche nel caso di lotti diversi della stessa biomassa), per ora, fa sì che si possa raggiungere un'adeguata efficienza solo in impianti di piccole dimensioni, specializzati su una determinata materia prima. Inoltre, ci sono da considerare i problemi legati alla minore sicurezza dell'approvvigionamento (dovuto alle fluttuazioni di produttività legate alla stagionalità delle colture), ai maggiori costi di trasporto (dovuti alla bassa densità della biomassa) ed alla stabilità durante lo stoccaggio. Infine, si vedono necessari diversi processi di pretrattamento della biomassa, spesso onerosi in termini energetici. La biomassa lignocellulosica, infatti, è caratterizzata da un elevato contenuto d'acqua che è necessario ridurre tramite essiccamento per rendere più efficienti i trattamenti

2) Degradazione termica

È l'approccio meno sensibile alla composizione della biomassa utilizzata ed è perciò utilizzabile su qualunque tipo di biomassa: le macromolecole che la costituiscono vengono frammentate in molecole a più basso peso molecolare mediante riscaldamento. A seconda dell'atmosfera utilizzata i processi termici si distinguono in:

- Pirolisi

È una reazione endotermica che si verifica in assenza di ossigeno a temperature comprese tra 300 e 650 °C. La degradazione produce una miscela di prodotti la cui quantità relativa varia in base alla biomassa e ai parametri operativi utilizzati. I prodotti della pirolisi sono: bio-olio (utilizzabile come fuel dopo purificazione e raffinazione), un residuo solido carbonioso (detto "char") e una miscela di gas che viene solitamente bruciata nello stesso impianto per rendere autotermica la pirolisi).^[11]

- Gassificazione

Metodo di termolisi (condotto a temperatura compresa tra 650 e 900 °C) che prevede la presenza di ossigeno in difetto per produrre syngas (CO+H₂) utile in molti processi chimici convenzionali (ad esempio la sintesi di metano, metanolo, e carburanti sintetici tramite reazione Fischer-Tropsch).^[12]

- Termovalorizzazione

Combustione totale delle biomasse per produrre energia termica.

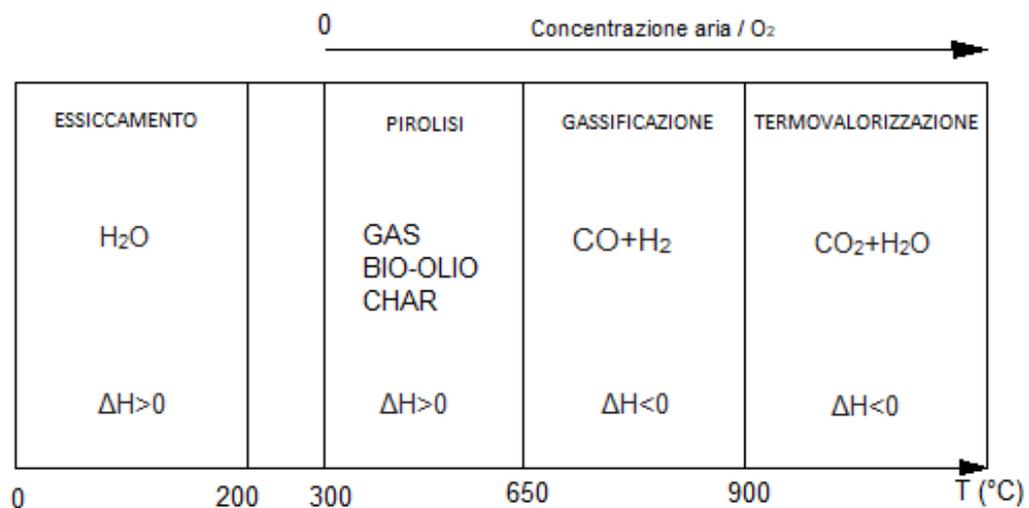


Figura 2. Trattamenti termici delle biomasse lignocellulosiche.

3) Valorizzazione per via chimica

Questo approccio è mirato all'ottenimento in resa elevata, mediante processi catalitici, di molecole specifiche, chiamate molecole piattaforma, che in virtù della loro struttura chimica possono essere trasformate in un ampio ventaglio di altre molecole a maggior valore aggiunto. A differenza della degradazione termica, i processi catalitici sono solitamente molto sensibili al tipo di biomassa utilizzata e questo complica molto la loro progettazione e la loro applicabilità industriale.

a) Materiali lignocellulosici ($15-17 \cdot 10^{10}$ Mt/y ^[13]): sono costituiti da tre diverse macromolecole: il 40-50% in massa è cellulosa, il 25-30% in massa è emicellulosa e il restante 15-20% in massa è lignina. La suddivisione del materiale lignocellulosico nelle sue tre componenti richiede operazioni di pretrattamento e separazione che utilizzano metodi fisici, chimici, fisico-chimici e biologici. ^[14] Dalla depolimerizzazione della cellulosa è possibile ottenere il glucosio, che poi può intraprendere le classiche vie fermentative (per l'ottenimento di etanolo o acido lattico) o vie di conversione catalitica per l'ottenimento di molecole come HMF (5-idrossimetilfurfurale) ^[15] e acido levulinico. ^[16] L'emicellulosa è un polisaccaride eterogeneo costituito da zuccheri pentosi ed esosi da cui è possibile ottenere furfurale, acido glucarico ed altri composti. ^[17] La lignina ha una struttura chimica completamente diversa da emicellulosa e cellulosa: è un complesso polimero costituito da unità monomeriche di composti fenolici caratterizzato da una buona stabilità. Questo rende complessa la fase di depolimerizzazione ma la sua valorizzazione permetterebbe di ottenere molecole aromatiche ad elevato valore aggiunto. ^[18]

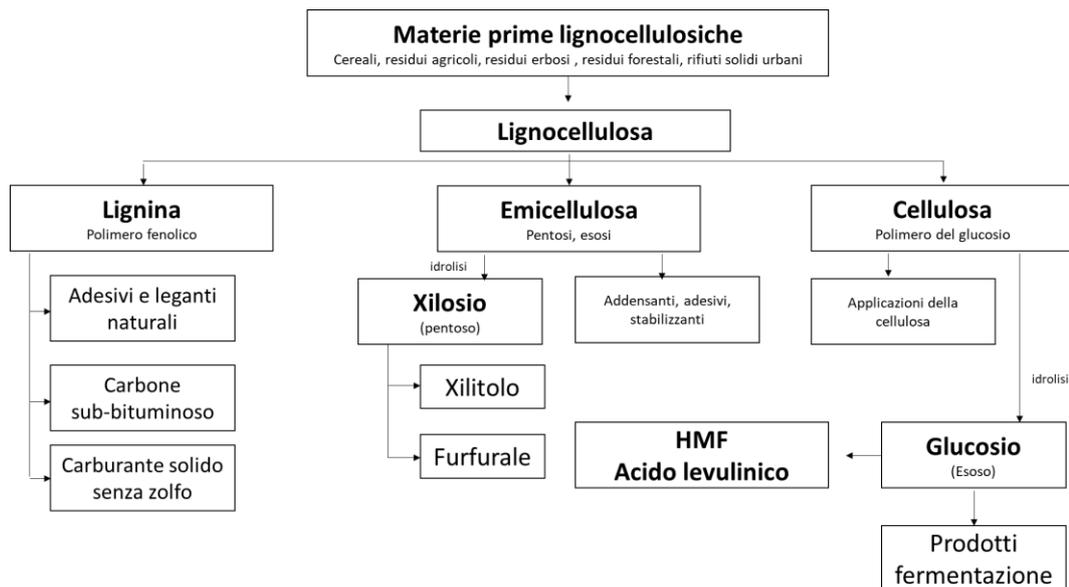


Figura 3. Biomassa lignocellulosica, componenti costituenti e possibile molecole piattaforma ottenibili nell'ambito di una bioraffineria integrata.

- b) Grassi animali (scarti macellazione), oli vegetali (ottenuti da semi non edibili e raccolti oleosi), costituiti da trigliceridi (glicerolo condensato con tre acidi grassi a lunga catena). La transesterificazione con un alcol in fase liquida e catalisi basica di questi composti porta all'ottenimento di una miscela di esteri degli acidi grassi con caratteristiche simili al diesel (viene infatti definito come biodiesel) e di glicerolo come coprodotto. Il biodiesel e il glicerolo verranno trattati in dettaglio nei paragrafi seguenti.

1.2.2 I biocarburanti

Con il termine biocarburante si indica un combustibile gassoso o liquido derivato da materie prime rinnovabili, come le biomasse, da impiegare nel settore del trasporto. I trasporti sono diventati ormai fondamentali nell'attuale economia globalizzata. È il settore che utilizza la maggiore quantità di combustibili fossili, rilasciando grandi quantità di inquinanti nell'atmosfera. Nell'Unione Europea si è stimato che il trasporto è responsabile del 21 % di tutte le emissioni di gas serra. ^[19] Al fine di soddisfare gli obiettivi di sostenibilità, in particolare la riduzione delle emissioni di gas a effetto serra concordate nell'ambito del Protocollo di Kyoto, l'Unione Europea ha impartito la

direttiva sulle energie rinnovabili 2009/28/CE che promuove l'uso di energia rinnovabile e la riduzione al minimo delle emissioni di gas serra. Essa fissa obiettivi nazionali vincolanti per tutti i paesi dell'UE, allo scopo di portare la quota di energia da fonti energetiche rinnovabili al 20 % entro il 2020 e al 10 % specificatamente per il settore dei trasporti. [20] La produzione di biocarburanti su larga scala richiede enormi quantità di bio-risorse, che dovrebbero essere attentamente valutate considerando che gli ecosistemi hanno una limitata capacità di fornire materie prime biologiche, di conseguenza sono richiesti ancora molti sforzi nel campo della ricerca, dell'innovazione e di una politica appropriata a sostegno dei criteri di sostenibilità.

1.2.3 Il biodiesel

Il biodiesel consiste in una miscela di esteri metilici (FAME fatty acid methyl ester) ed acidi grassi a lunga catena (FFA free fatty acids) e possiede alcune caratteristiche che lo rendono migliore del diesel tradizionale: biodegradabilità (in caso di sversamento), basso contenuto di zolfo, assenza di composti aromatici, buone proprietà lubrificanti, miscibilità con diesel tradizionale in qualsiasi rapporto, numero di cetano maggiore e minore tendenza alla formazione di particolato grazie all'elevato contenuto di ossigeno (da 10 a 11% in peso). [21] Il principale metodo di produzione su scala industriale è la transesterificazione degli oli vegetali o grassi animali con alcoli.

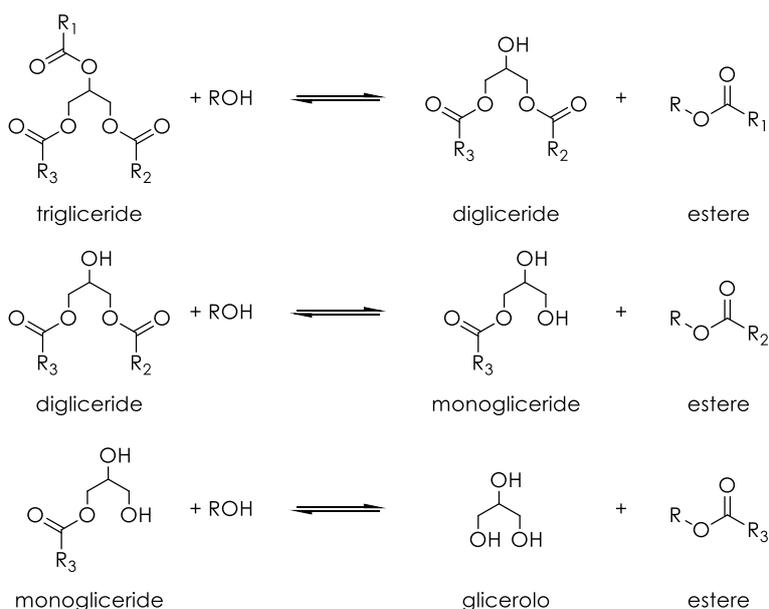


Figura 4. Reazione di transesterificazione dei trigliceridi.

La reazione può essere effettuata con diversi catalizzatori, riportati nella tabella seguente:

METODO	VANTAGGI	SVANTAGGI
Omogeneo alcalino (NaOH, KOH)	Alta resa, bassi costi ed elevata velocità di reazione	Neutralizzazione dei FFA, generazione di acque reflue, difficile recupero del catalizzatore e purificazione dei prodotti.
Omogeneo acido (H₂SO₄, HCl)	Alta resa (in determinate condizioni), conversione dei FFA in biodiesel, basso costo e media velocità di reazione	Generazione di acque reflue, corrosione delle apparecchiature, difficile recupero del catalizzatore e purificazione dei prodotti
Eterogeneo alcalino (Ossidi metallici, zeoliti basiche)	Alta resa, medio costo, elevata velocità di reazione, catalizzatore riciclabile e compatibilità con l'utilizzo in un processo continuo	Elevata richiesta di energia, lenta preparazione del catalizzatore, lisciviazione del catalizzatore e bassa area superficiale
Eterogeneo acido (eteropoliacidi, resine a scambio ionico)	Alta resa, medio costo, elevata velocità di reazione, catalizzatore riciclabile, conversione dei FFA in biodiesel e compatibilità con l'utilizzo in un processo continuo	Bassa concentrazione dei siti attivi, alti costi delle materie prime per la produzione del catalizzatore, lenta preparazione del catalizzatore e lisciviazione del catalizzatore

Tabella 1. Metodi di transesterificazione a seconda del sistema catalitico impiegato: vantaggi e svantaggi. [22]

La qualità del biodiesel è fortemente influenzata dalla sua purezza. Tali impurità consistono in acqua, acidi grassi liberi, residui di catalizzatore, glicerolo, alcol in eccesso e sali. Il processo più comune per la rimozione delle impurità è il lavaggio ad acqua. Il processo di purificazione è molto importante in quanto il prodotto finale biodiesel comprende altri composti che sono limitati dagli standard di qualità necessari per ridurre i rischi e i guasti e promuovere la vita del motore. Questi standard di qualità comprendono gli standard D6751 di ASTM (American Society for Testing and Materials), la norma europea EN 14214 e gli standard di altri paesi. [21]

Gli incentivi fiscali sulla produzione del biodiesel volti a sviluppare questa tecnologia basata su fonti rinnovabili hanno causato un boom nella sua produzione negli ultimi 20 anni che ha portato a due conseguenze di notevole importanza:

- 1) I principali produttori si trovano nel sud est asiatico e la maggior parte del biodiesel viene prodotto da monoculture di olio di palma e colza che hanno un pesante impatto sull'ecosistema locale; inoltre il processo di produzione è oneroso energeticamente e produce grandi quantità di acque reflue. Di conseguenza la valutazione dei vantaggi ambientali di questa tecnologia non è facile come potrebbe sembrare in un primo momento. [23]
- 2) La disponibilità di glicerolo ha anch'essa subito una rapida ascesa (infatti la produzione di biodiesel genera circa il 10% in massa di glicerolo come

coprodotto) ma la sua domanda di mercato è rimasta costante, per cui si è creato un grave scoppio tra domanda ed offerta che ha fatto crollare il prezzo del glicerolo. ^[24] In dettaglio, il prezzo del glicerolo puro per cosmesi è sceso da 4000 €/tonnellata nell'anno 2000 a 450 €/tonnellata all'inizio del 2010, facendo sì che il glicerolo grezzo fosse considerato come un rifiuto senza valenza economica, che veniva bruciato o utilizzato per la formulazione di mangimi zootecnici. ^[25]

L'economicità, l'abbondanza e le origini rinnovabili del glicerolo hanno stimolato la ricerca, sia a livello accademico che industriale, al fine di individuare nuove vie di valorizzazione e nuove potenziali applicazioni del glicerolo come molecola piattaforma. In particolare, integrare la produzione di prodotti chimici a base biologica con quella dei biocarburanti in una bioraffineria, contribuisce a un utilizzo più efficiente della materia prima, rende più facile la scalabilità e comporta vantaggi dal punto di vista della sostenibilità economica dell'intera filiera, grazie al più alto prezzo di mercato dei prodotti di chimica fine rispetto ai biocarburanti. ^[8] In generale se paragonati ai biocarburanti, le sostanze chimiche e i materiali provenienti dalla biomassa presentano un prezzo di mercato maggiore e un volume di mercato basso, mentre i biocarburanti hanno un volume di mercato maggiore ed un prezzo inferiore (Figura 5). Quindi, produrre molecole ad elevato valore aggiunto dal glicerolo è una strategia interessante per migliorare le entrate e ridurre il costo di produzione del biodiesel. ^{[6][26]}

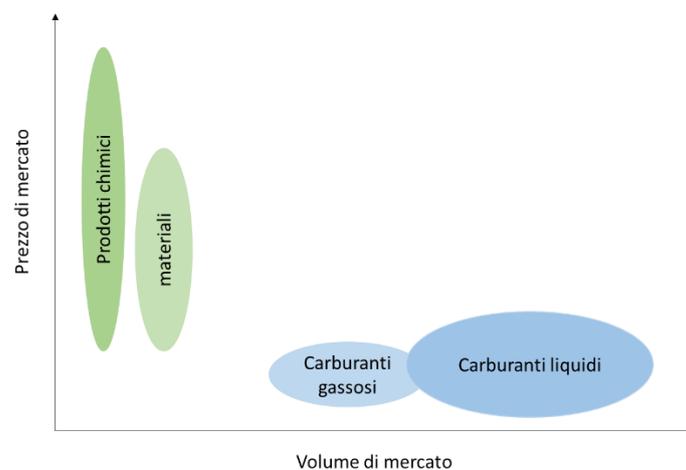
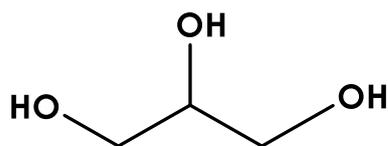


Figura 5. Prezzo e volume di mercato per diversi prodotti che si possono ottenere dalle biomasse.

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

Il glicerolo (1,2,3-propantriolo), la cui struttura è riportata in figura 6, è un liquido viscoso, incolore ed inodore che in soluzione acquosa al 95 % in massa prende il nome di glicerina. La molecola di glicerolo è molto polare a causa della presenza dei tre gruppi idrossilici, caratteristica che lo rende miscibile in acqua, metanolo ed altri solventi polari protici ma immiscibile con i solventi apolari. Le proprietà chimico-fisiche del glicerolo puro e anidro a 20 °C sono riportate nella tabella 2. [27] Il glicerolo è atossico e commestibile quindi trova applicazione in molte formulazioni di prodotti farmaceutici e alimentari. [28] Inoltre, è stabile per lunghi periodi, non irritante, e completamente biodegradabile. [27]



Proprietà chimico-fisiche del glicerolo a 20 °C	
Formula bruta	$C_3H_5(OH)_3$
Densità	1,261 g/cm ³
Viscosità	1,5 Pa · s
Punto di fusione	18,2 °C
Punto di ebollizione	290 °C

Figura 6. Molecola di glicerolo.

Tabella 2. Proprietà chimico-fisiche del glicerolo.

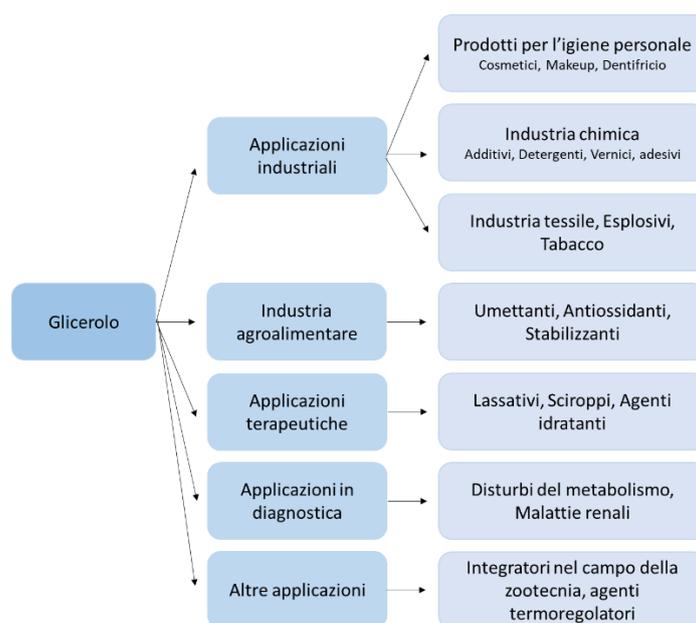


Figura 7. Possibili applicazioni del glicerolo.

Come accennato nel paragrafo precedente, il glicerolo è il principale coprodotto della produzione del biodiesel. Viene separato dal biodiesel tramite estrazione in acqua insieme al metanolo non reagito, ai sali, ad eventuali residui di catalizzatore ed altri prodotti organici polari.

In base al grado di purezza viene classificato come:

- grezzo (70-90% in massa di glicerolo);
- per applicazioni industriali, puro al 96,0-99,5% in massa;
- per l'utilizzo in campo della cosmesi, dei prodotti farmaceutici e quello alimentare il glicerolo deve essere puro al 99,5-99,7% in massa.

La raffinazione del glicerolo grezzo a glicerolo puro per cosmesi o uso farmaceutico è un processo energivoro che richiede più stadi:

- 1) neutralizzazione;
- 2) stripping;
- 3) filtrazione/centrifugazione;
- 4) distillazione sottovuoto. [29]

Per questi motivi, la messa a punto di processi in grado di convertire direttamente il glicerolo grezzo in prodotti ad alto valore aggiunto permetterebbe di ridurre sensibilmente gli attuali costi di produzione. [23]

Grazie alla presenza dei tre gruppi idrossilici, può essere convertito in numerosi composti attraverso vari tipi di reazioni chimiche (Figura 8).

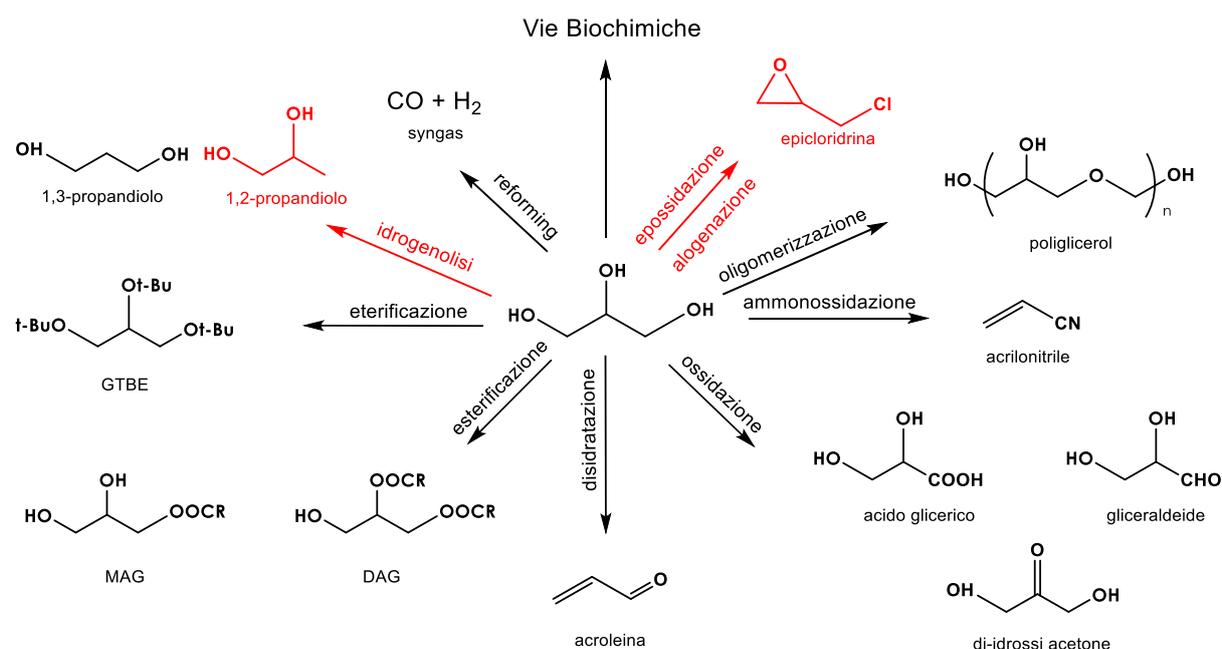


Figura 8. Principali reazioni di derivatizzazione del glicerolo (in rosso le reazioni già sviluppate a livello commerciale).

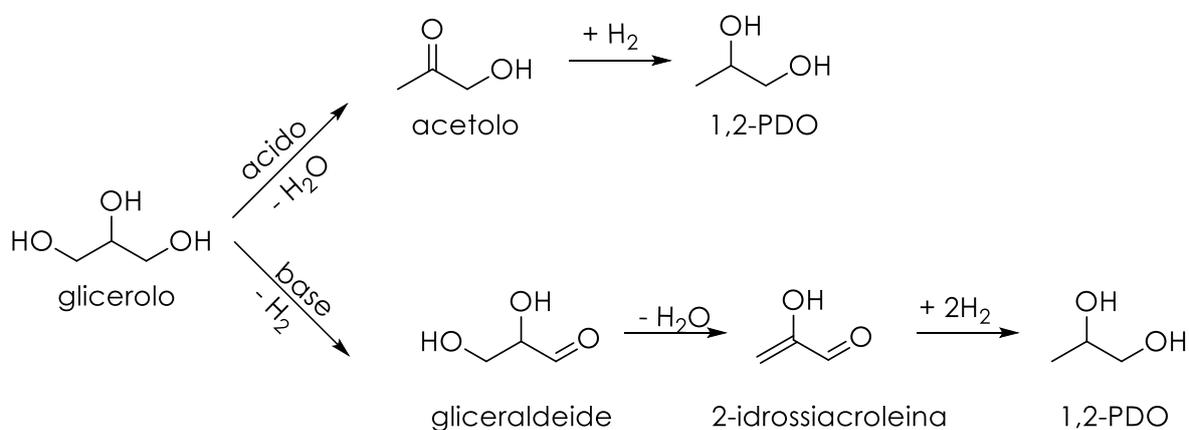
Alcuni processi sono stati sviluppati fino al livello commerciale, in particolare:

- il processo Epicerol di Solvay ed il processo GTE di Dow Chemical Company ^[30] che attraverso l'alogenazione del glicerolo con acido cloridrico producono su larga scala l'epicloridrina, un intermedio importante per la produzione delle resine epossidiche.
- il processo industriale per la sintesi di 1,2-propandiolo da glicerolo grezzo sviluppato nel 2012 da BASF e Olean. ^[31] 1,2-propandiolo trova applicazione come monomero per la produzione di resine poliestere, umettante per il tabacco, antigelo, solvente in preparati farmaceutici.

La sintesi dell'1,2-propandiolo (1,2-PDO) può avvenire attraverso l'uso di diversi catalizzatori:

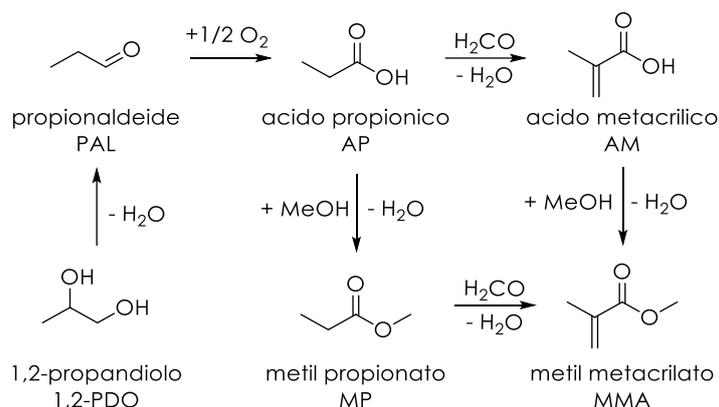
- metalli nobili supportati (Rh, Ru, Pt e Pd su C, SiO₂ e Al₂O₃)
- metalli nobili su supporti neutri combinati con un acido (Ru/C + H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂) o con una base (Ru/TiO₂ + LiOH, Pt/C + NaOH)
- metalli nobili supportati su solidi acidi (Pt/SiO₂-Al₂O₃) o su solidi basici (Pt/MgO)
- complessi omogenei di metalli nobili combinati con un acido (complesso di Rh e H₂WO)
- metalli nobili supportati modificati con ossidi metallici (Rh-ReO_x/SiO₂)
- metalli della prima serie di transizione supportati o bulk (Cu-ZnO, Cu RANEY[®], Ni RANEY[®]).

Il meccanismo di reazione cambia a seconda del tipo di catalizzatore impiegato come si può osservare nello schema 1:



Schema 1. Reazione di idrogenolisi per la produzione di 1,2-PDO.

Utilizzando supporti acidi il glicerolo disidrata ad acetolo ed è successivamente idrogenato a 1,2-PDO; quest'ultima reazione è catalizzata da metalli nobili. Con supporti basici invece il glicerolo subisce una deidrogenazione a gliceraldeide con successiva disidratazione di quest'ultima a 2-idrossiacroleina, che infine viene idrogenata a 1,2-PDO. [32] La messa a punto di processi chimici in grado di trasformare l'1,2-PDO in prodotti di valore consentirebbe di ridurre ulteriormente il costo di produzione del biodiesel ampliando contemporaneamente la filiera del glicerolo. Particolarmente interessante è la sintesi dell'acido metacrilico o metil metacrilato a partire da 1,2-PDO. Questa via sintetica prevede la disidratazione di 1,2-PDO a propionaldeide (PAL) con catalizzatori acidi di Brønsted; una successiva ossidazione della PAL, con catalizzatori redox, porta all'ottenimento di acido propionico (AP). Quest'ultimo può essere infine esterificato con metanolo producendo metil propionato (MP) (Schema 2). [33] MP e AP sono i reagenti di partenza per la sintesi dell'acido metacrilico (AM) e del metil metacrilato (MMA).



Schema 2. Possibili vie sintetiche per la produzione di MMA da 1,2-PDO rinnovabile.

1.4 Metil metacrilato (MMA) ed acido metacrilico (AM)

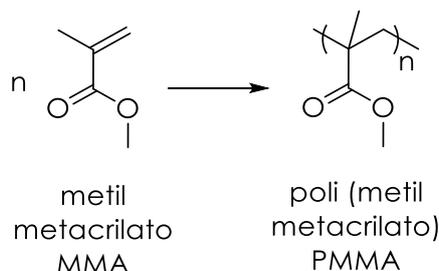
L'acido metacrilico (AM) è un composto liquido a temperatura ambiente, incolore, irritante e mediamente volatile; è completamente solubile in acqua e miscibile in molti solventi organici. [34] Insieme ai suoi esteri e ad altri derivati polimerizza facilmente se esposto a luce, calore e ossigeno. L'acido metacrilico presenta sia la reattività tipica

della funzione carbossilica (esterificazione con alcoli, reazione con epossidi per ottenere idrossi alchil metacrilati) sia quella tipica della funzionalità vinilica (polimerizzazione, addizione al doppio legame, reazioni di Diels-Alder).^[35] Il doppio legame è polarizzato dall'effetto elettron-attrattore del gruppo carbossilico che ne incrementa la reattività.^[35]

MMA è un importante intermedio per l'industria chimica con una produzione mondiale che ammonta a circa 2,7 Mt/y (dato 2007).^[34] È caratterizzato dalla presenza sia di un gruppo estereo (RCOOCH₃) che di un doppio legame (C=C) che lo rende reattivo per reazioni di polimerizzazione.^[31] Infatti, il suo principale utilizzo è come monomero per la sintesi del poli (metil metacrilato) (PMMA), con una produzione di circa 1,6 Mt/y (dato 2010)^[36], un polimero caratterizzato da buone proprietà meccaniche (resistente alla frattura), eccellenti proprietà ottiche (trasparenza, lucentezza), resistente agli agenti atmosferici, termoformabile, colorabile, pigmentabile e con possibilità di subire un grande numero di trattamenti. Esso ha una vastissima gamma di applicazioni:

- sostituto sintetico del vetro;
- polimero tecnico per veicoli, macchinari, strumenti;
- vernici;
- componenti ottici, lenti, riflettori, prismi;
- schermi piatti LCD.

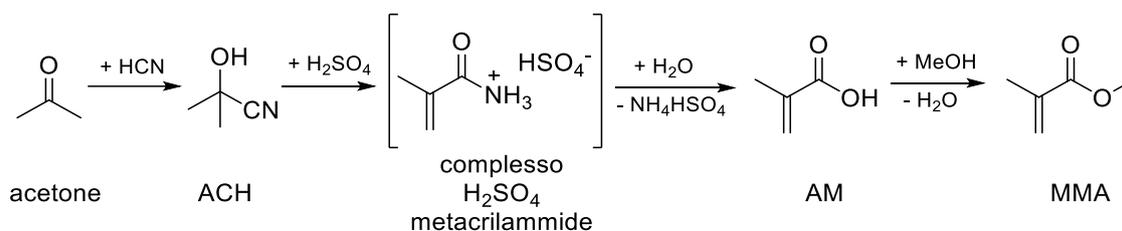
La sua sintesi avviene tramite un processo di polimerizzazione radicalica o anionica. Quest'ultimo metodo è meno utilizzato industrialmente perché il monomero deve essere sottoposto ad una estesa purificazione e la polimerizzazione deve avvenire a temperature basse. La polimerizzazione radicalica può essere indotta con una radiazione elettromagnetica (luce, radiazioni γ), termicamente o con iniziatori radicalici. Gli iniziatori radicalici più utilizzati sono gli azocomposti e i perossidi organici. La polimerizzazione radicalica del MMA può essere omogenea (in massa o in soluzione) o multifasica (in sospensione o in emulsione).^[36]



Schema 3. Polimerizzazione del metil metacrilato (MMA) a PMMA.

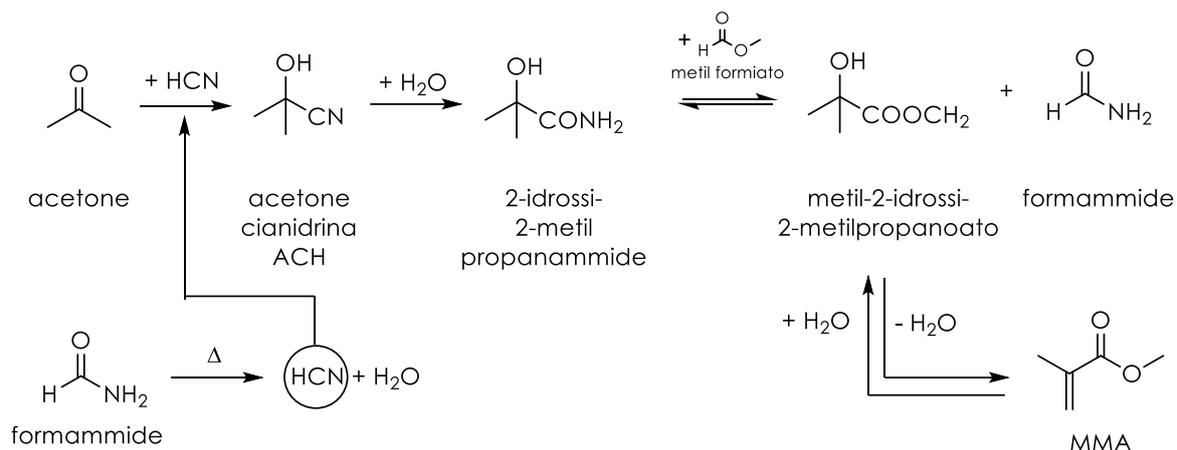
1.4.1 Sintesi industriale del metil metacrilato

Considerata l'importanza del MMA, diverse vie sintetiche sono state portate a livello industriale. I processi commerciali per la sintesi del metil metacrilato sono tutti basati su materie prime fossili, diversificati in base al numero di atomi di carbonio dell'intermedio di partenza. Il primo è stato il processo ACH^[36] (processo via acetone cianoidrina) sviluppato da DuPont e ICI: riguarda la reazione tra acetone e acido cianidrico (HCN) per produrre acetone cianoidrina (ACH), che viene quindi fatto reagire con acido solforico in eccesso (H₂SO₄). L'idrolisi del risultante complesso acido solforico e metacrilammide con acqua o metanolo (MeOH) porta ad ottenere rispettivamente acido metacrilico (AM) o MMA e bisolfato di ammonio (NH₄HSO₄) come sottoprodotto (Schema 4).



Schema 4. Schematizzazione del processo ACH.

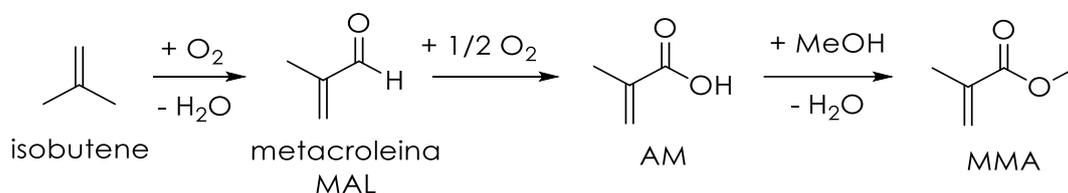
Tuttavia, l'impiego di HCN (estremamente tossico), i problemi legati alla corrosione dovuta all'utilizzo di un forte eccesso di H₂SO₄, i costi di separazione e smaltimento di NH₄HSO₄, hanno portato Mitsubishi Gas Chemical a modificare il processo ACH.^[35] In questo caso ACH viene idrolizzata con acqua su un catalizzatore di MnO₂ producendo 2-idrossi-2-metilpropanammide; un'ulteriore reazione con metil formiato porta al metil-2-idrossi-2-metilpropanoato e formammide. L'estere viene quindi disidratato in MMA, mentre la formammide viene decomposta in acqua e HCN (quest'ultima viene riciclata per la sintesi di ACH) (Schema 5).^[37]



Schema 5. Nuovo processo ACH.

I problemi di sicurezza legati all'utilizzo di HCN hanno portato molte aziende a sviluppare processi basati su materie prime totalmente diverse come isobutene ed etilene.

Le aziende giapponesi Nippon Shokubai e Sumitomo commercializzano un processo che consiste in due stadi di ossidazione catalitica dell'isobutene o dell'isobutanolo, con la metacroleina (MAL) come intermedio (Schema 6).^[37]

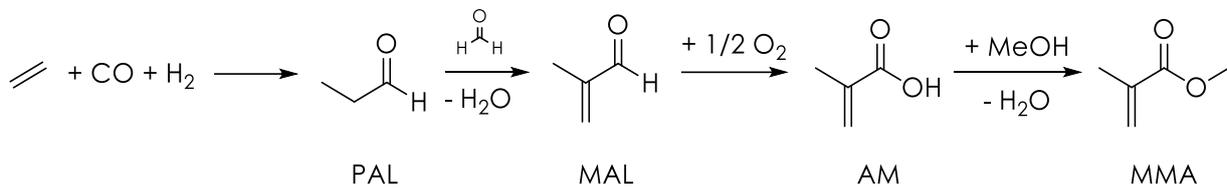


Schema 6. Processo Nippon Shokubai-Sumitomo.

Halcon e Asahi Chemical hanno sviluppato ulteriori miglioramenti utilizzando come materia prima l'isobutano, più economico rispetto l'isobutene, grazie allo sviluppo di un primo stadio di deidrogenazione e all'integrazione dell'ossidazione della metacroleina con l'esterificazione dell'acido metacrilico al fine di ottenere direttamente il MMA.^[36] Infine, il MMA può essere prodotto a partire dal più economico etilene, con due diversi processi:

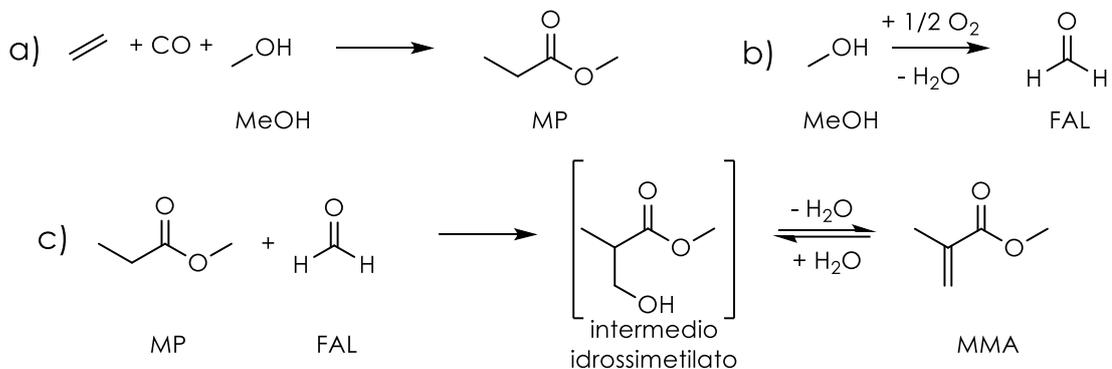
- processo BASF: prevede l'idroformilazione dell'etilene a dare propionaldeide (PAL), che successivamente viene idrossimetilata con formaldeide (FAL) e disidratata producendo MAL. Quest'ultima viene ossidata cataliticamente con aria

ad acido metacrilico che può andare incontro ad esterificazione con metanolo come di consueto (Schema 7).^[37]



Schema 7. Processo BASF.

- processo Alpha (Lucite International): i reagenti di partenza sono etilene, monossido di carbonio (CO) e MeOH, che in presenza di un catalizzatore omogeneo (complesso bifosfinico di Pd)^[38] reagiscono producendo MP in un singolo step. La reazione avviene in condizioni di temperatura e pressione moderate. Il secondo step consiste nell'idrossi-alcilazione del metil propionato con la formaldeide che avviene in fase gas in un reattore a letto fisso a temperature comprese tra 300 e 400°C. La formaldeide è prodotta attraverso l'ossidazione parziale di MeOH seguita da distillazione per separare l'acqua coprodotta (Schema 8).



Schema 8. Processo Alpha: a) sintesi di metil propionato (MP); b) deidrogenazione ossidativa metanolo-formaldeide (FAL), c) idrossi-alcilazione di MP con FAL e disidratazione dell'intermedio per ottenere MMA

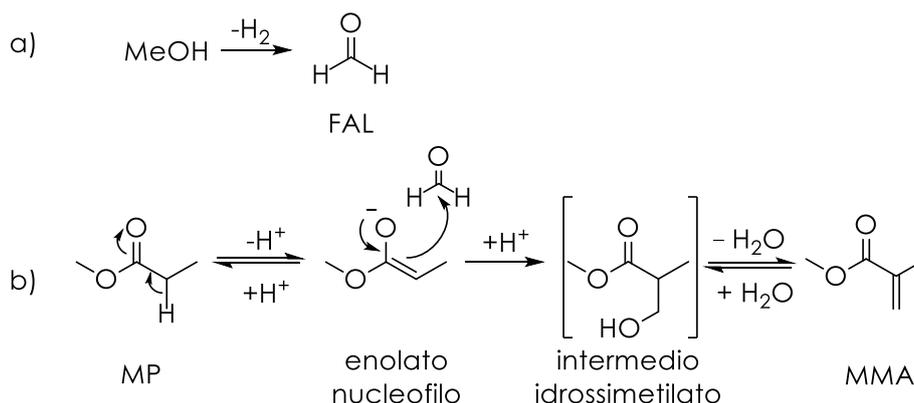
In questo processo, viene promossa sia la reazione di idrossi-alcilazione del metil propionato con la formaldeide che la successiva disidratazione dell'intermedio ottenuto grazie alla contemporanea presenza di siti sia acidi che basici nel catalizzatore utilizzato: ossido di cesio supportato su silice, Cs₂O/SiO₂.^[39]

Infatti, le proprietà basiche dell'ossido di cesio (Cs_2O), permettono l'estrazione di un protone acido in alfa al carbonile del metil propionato, portando alla formazione di un carbanione o enolato attivo come nucleofilo. La silice (SiO_2), d'altra parte, è caratterizzata da una lieve acidità di Brønsted e la formaldeide può essere resa più elettrofila all'interazione con un idrossile (Si-OH). L'attacco nucleofilo dell'enolato alla formaldeide produce un intermedio idrossimetilato che può subire disidratazione portando alla formazione di MMA tramite un meccanismo concertato sullo stesso letto catalitico. Il processo Alpha è caratterizzato da una buona selettività, produce una bassa percentuale di scarti ed utilizza materie prime disponibili a basso costo (etilene, CO e MeOH). Il principale svantaggio dei processi sopraelencati è che tutti dipendono da materie prime di origine fossile ed impiegano reagenti pericolosi. Il processo ACH è il meno efficiente dal punto di vista ambientale perché impiega HCN (tossico) ed H_2SO_4 (corrosivo) che a fine processo non vengono incorporati nel prodotto, determinando un valore scarso di atom economy e un elevato E factor. Il processo Nippon Shokubai-Sumitomo, invece, produce come intermedio metacroleina che, come la maggior parte delle aldeidi, è cancerogena ed irritante. La metacroleina viene prodotta anche nel processo BASF che inoltre utilizza CO e formaldeide. Il processo più sostenibile dal punto di vista ambientale è il processo Alpha, nonostante anche quest'ultimo utilizzi reagenti pericolosi come CO e formaldeide. Quest'ultima dev'essere anidra poiché il vapore acqueo riduce l'attività del catalizzatore e questo requisito rende l'operatività dell'impianto più costosa a causa delle necessarie misure di sicurezza (la formaldeide è stata recentemente inserita nell'elenco dei cancerogeni). Questo inconveniente potrebbe essere superato se la formaldeide venisse prodotta in-situ mediante deidrogenazione del MeOH nello stesso reattore dove avviene la reazione con MP. Questa strategia "one-pot" permetterebbe di evitare sia un flusso in entrata di formaldeide che uno in uscita, difatti la formaldeide verrebbe convertita completamente dalla reazione di interesse e/o da reazioni di decomposizione termica alle condizioni di reazione. Inoltre, per rendere più sostenibile la sintesi di metil metacrilato, l'ideale sarebbe ottenere il metil propionato ed il metanolo da fonti rinnovabili; come detto in precedenza, il metil propionato potrebbe essere prodotto a partire dal glicerolo, mentre il metanolo può essere ottenuto attraverso la fermentazione del biogas^[40] o la idrogenazione catalitica della CO_2 .^[41]

1.4.2 Stato dell'arte: catalizzatori utilizzati per la produzione di MMA con metanolo

La reazione tra metil propionato (MP) e metanolo (MeOH) richiede un catalizzatore in grado di promuovere le seguenti reazioni:

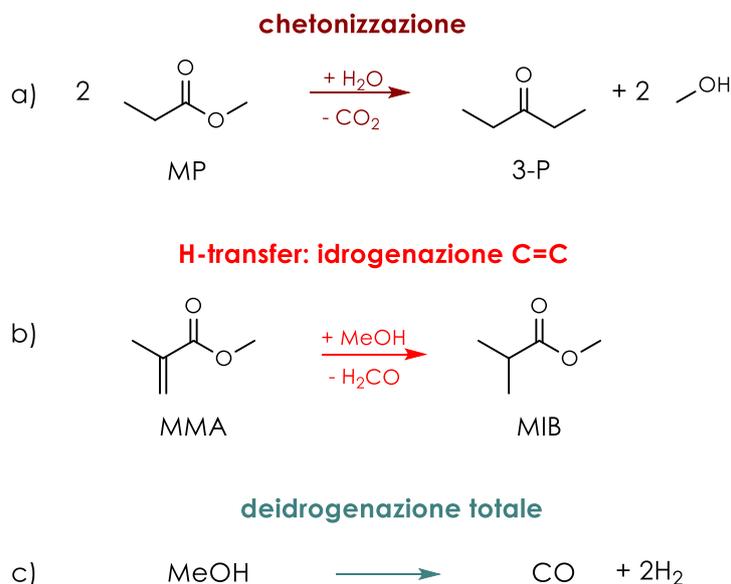
- la deidrogenazione di MeOH a FAL (Schema 9, a).
- l'idrossi-alchilazione/disidratazione del MP con FAL (Schema 9, b)



Schema 9. a) deidrogenazione del MeOH a formaldeide
b) reazione di idrossi-metilazione/disidratazione di MP su ossidi basici/redox Cs/Ag/Zr/Si/O e Mn(II)/MgO

L'idrossi-alchilazione di MP richiede catalizzatori con proprietà basiche (per l'attivazione di MP mediante estrazione di un protone acido in posizione alfa rispetto al carbonile che porta all'ottenimento di uno ione enolato nucleofilo) e basiche o redox per la deidrogenazione del metanolo. L'idrossi-metilazione di MP (o AP) con MeOH è stata studiata molto meno rispetto a quella con formaldeide. Al meglio delle nostre conoscenze, questo argomento è stato trattato solo in due pubblicazioni. Nella prima [42], la reazione è stata investigata con un catalizzatore analogo a quello usato industrialmente per il processo Lucite (ossidi di Cs, Ag e Zr supportati su SiO₂): il Cs conferisce la basicità richiesta all'attivazione di MP, il supporto conferisce la debole acidità necessaria all'attivazione di FAL, Ag promuove la deidrogenazione del metanolo e Zr è un promotore che aumenta l'attività catalitica complessiva. Più in particolare, un catalizzatore con Ag/Zr/Cs/Si in rapporto atomico 4/10/22/1000 è in grado di convertire il 20,1 % di MP con una resa in MMA pari al 14 % (rapporto MeOH/MP=1,5, tau=8 s*g/mL, T=360°C). Nelle prime ore di reazione il prodotto principale è metil isobutirato (MIB) unitamente a piccole quantità di CO e idrogeno,

formate dalla decomposizione del metanolo. Il MIB deriva molto probabilmente dall'idrogenazione per trasferimento di idruro del doppio legame C=C di MMA da parte del MeOH o della FAL. Il metil metacrilato comincia a formarsi all'aumentare del time-on-stream fino a raggiungere un massimo (14% di resa in MMA) oltre il quale il catalizzatore si disattiva a causa della riduzione dell'ossido di argento a Ag metallico. L'aggiunta di ossigeno nell'ambiente di reazione ripristina l'attività catalitica e il MMA viene prodotto in modo continuo, ma con una selettività minore ^[42]. La seconda pubblicazione ^[43] riguarda lo studio di un MgO impregnato con vari metalli di transizione (M-MgO con M = Al(III), Fe(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)). Il catalizzatore più attivo e selettivo (conversione MP=10,5%, selettività MMA=58%) è quello contenente il 5,3% in peso di Mn(II); nelle condizioni di reazione investigate (rapporto molare di alimentazione MeOH/MP=10, temperatura=400°C e tau=1s*g/mL) i principali sottoprodotti della reazione sono 3-pentanone (prodotto dalla decarbossilazione chetonica di MP) e metil isobutirrato (prodotto dall'idrogenazione di MMA per H-transfer da parte di MeOH o H₂CO). L'analisi della letteratura disponibile permette quindi di individuare nella chetonizzazione ^[44], nell'idrogenazione per H-transfer ^[45] e nella deidrogenazione totale di MeOH che produce CO e H₂ le principali reazioni parassite che avvengono su catalizzatori che possiedono caratteristiche basiche e redox.



Schema 10. Reazioni parassite: a) chetonizzazione, b) H-transfer, c) deidrogenazione totale di MeOH.

2. Scopo della tesi

Questo lavoro di tesi è dedicato allo studio della sintesi di MMA mediante reazione in continuo in fase vapore del metil propionato con formaldeide prodotta in-situ mediante deidrogenazione del metanolo. La reazione verrà studiata inizialmente utilizzando due ossidi metallici come catalizzatori: ossido di magnesio (MgO) e ossido di gallio (o gallia, β -Ga₂O₃). Successivamente l'attività catalitica di questi due ossidi è stata confrontata con quella di due ossidi misti sintetizzati mediante co-precipitazione in laboratorio con rapporto atomico Mg/Ga rispettivamente uguale a 10 a 1 e 20 a 1 (Mg/Ga-10 e Mg/Ga-20) e di una miscela fisica dei due ossidi (MgO e β -Ga₂O₃) con rapporto atomico Mg/Ga uguale a 10 (mix Mg/Ga) nel tentativo di modulare le caratteristiche acido-base e redox dei catalizzatori. Scopo ultimo di questo elaborato di tesi è stato infatti quello di correlare l'attività dei catalizzatori alle loro proprietà acido/basiche/redox in modo da determinare quali caratteristiche consentano di ottenere una maggiore selettività in MMA. Infine, l'effetto dei vari parametri operativi quali temperatura, time factor e rapporto molare MeOH/MP sulla reazione, è stato valutato in modo da investigare il percorso di reazione e come questi influenzino la formazione di MMA e dei vari sottoprodotti.

3. Parte sperimentale

3.1 Reagenti utilizzati, prodotti di reazione, nomenclatura e sigle utilizzate

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

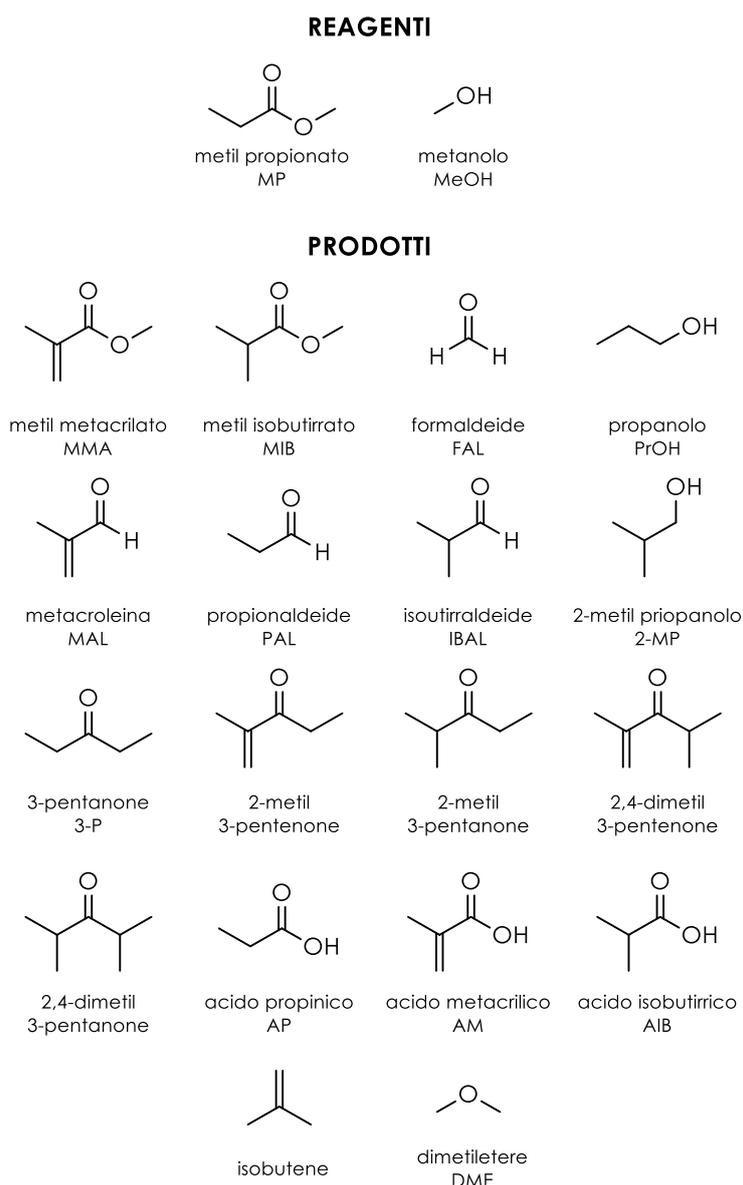


Figura 9. Reagenti utilizzati e principali prodotti.

I prodotti non riconosciuti, o riconosciuti ma ottenuti in quantità trascurabili sono stati raggruppati, riportandoli sotto la voce "Altri prodotti". I gas formati sono principalmente l'idrogeno (H₂) derivante dalla deidrogenazione di MeOH e l'anidride carbonica (CO₂)

derivante dalla chetonizzazione di MP. In alcuni casi sono state ottenute tracce di etilene (C_2H_4), propilene (C_3H_6) e monossido di carbonio (CO).

3.2 Schema d'impianto

I test catalitici sono stati condotti nell'impianto operante in continuo in fase vapore schematizzato nella figura sottostante.

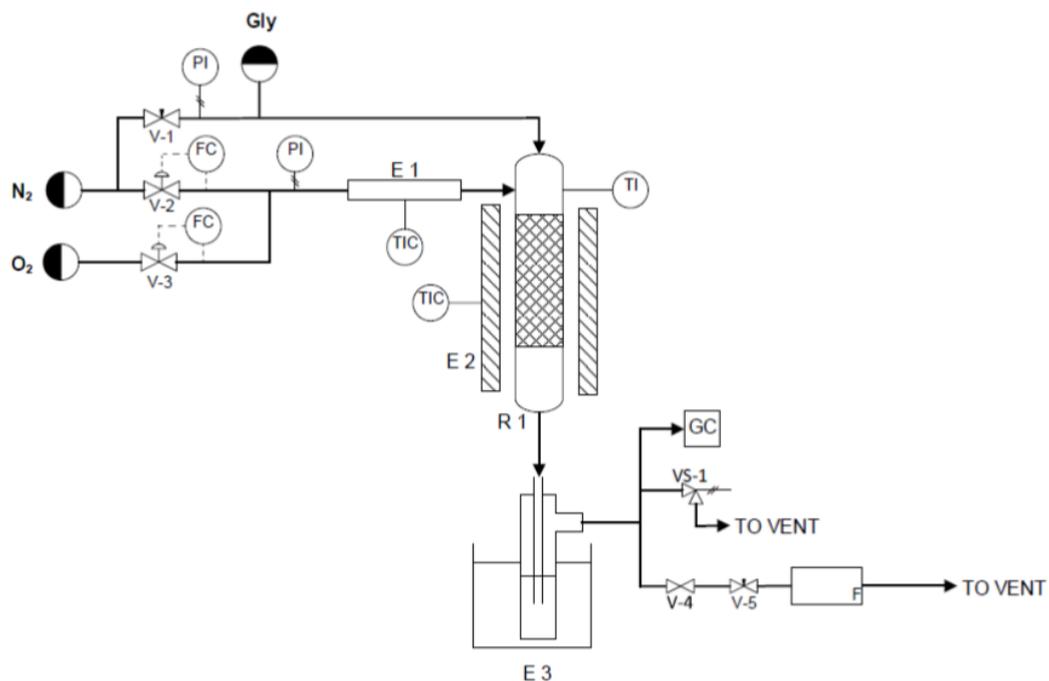


Figura 10. Schema dell'impianto utilizzato per i test catalitici.

L'impianto è costituito da tre zone:

- 1) zona di alimentazione: il reagente liquido è alimentato attraverso una siringa il cui stantuffo è movimentato da una pompa volumetrica ad infusione Infors HT Precidor Syringe Pump, che inietta in un capillare metallico. Il liquido nel capillare è sospinto da un flusso di N_2 regolato su un valore costante con una valvola a spillo (V-1); il capillare è inserito in testa al reattore ed arriva a circa 5 centimetri al di sopra del letto catalitico. L'alimentazione liquida vaporizza in testa al reattore. Un altro flusso di azoto viene inviato in testa al reattore previo riscaldamento a $210^\circ C$, mediante una fascia riscaldante (E-1) controllata tramite una termocoppia (TIC-1). Le portate di gas sono controllate attraverso

mass-flow meter Brooks “mass flow controller 5850 Eseries” (FC). Il valore nominale della portata erogata dal mass flow meter viene verificato prima di ogni esperimento mediante un flussimetro a bolle.

- 2) zona di reazione: il reattore (R-1) è costituito da un tubo in quarzo, con un diametro interno di 11 mm. Il catalizzatore in forma di pellets con granulometria compresa tra 30 e 60 mesh è inserito all'interno del reattore, adagiato sopra un setto poroso di vetro sinterizzato che funziona come supporto. Il tutto è inserito all'interno di una fornace tubolare (Lenton thermal designs) (E-2) in modo tale che il letto catalitico si trovi interamente all'interno della zona isoterma. Nella fornace è presente una termocoppia che controlla la potenza termica erogata dalla stessa (TIC-2), ma la temperatura del letto catalitico viene misurata con una termocoppia posta all'interno del reattore ed in contatto con il catalizzatore (TI).
- 3) zona di campionamento dei prodotti di reazione: la coda del reattore è collegata a tre gorgogliatori in serie riempiti di etanolo (o acetonitrile a seconda dei casi) ed immersi in un bagno di ghiaccio (E-3) così da assorbire i prodotti e reagenti condensabili. I gas incondensabili vengono analizzati on-line da un GC con rivelatore TCD. La zona a valle degli accumuli opera in leggera sovrappressione, che viene mantenuta costante agendo su una valvola a spillo (V-5) per garantire che i loop iniettino sempre lo stesso numero di moli di gas.

3.3. Descrizione di un esperimento tipico

Prima di ogni test catalitico si procede alla pulizia accurata del reattore, dei gorgogliatori e della siringa. Si pesa il catalizzatore e lo si carica nel reattore, dopodiché la testa del reattore viene chiusa con un tappo munito di un setto forato per alloggiare il porta termocoppia ed il capillare d'alimentazione. Il reattore viene quindi inserito nel forno e collegato al capillare di alimentazione, alla linea che porta il carrier preriscaldato in testa al reattore ed ai gorgogliatori. A questo punto si esegue una prova di tenuta portando l'impianto in pressione alimentando azoto. Una volta fermata l'alimentazione del gas, se la pressione risulta stabile dopo aver atteso per un certo

lasso di tempo (2 minuti con una sovrappressione di circa 0,5 atmosfere) si può essere relativamente certi di non avere perdite e che l'impianto è a tenuta. Si procede dunque avvolgendo le fasce riscaldanti intorno al sistema di alimentazione e alla testa del reattore e infine ricoprendo queste fasce con bende di tessuto ceramico coibentante. Quando l'impianto è fasciato si ripete la prova di tenuta per assicurarsi che piccoli movimenti o torsioni durante la fasciatura non abbiano provocato delle perdite. Si procede con la misura della portata d'azoto del capillare che solitamente è mantenuta tra 12 e 15 mL/min e con quella della portata di azoto totale mediante un flussimetro a bolla: la portata totale è data dalla somma di quelle inviate tramite il capillare e la linea in testa al reattore. A questo punto è possibile portare in temperatura il forno (temperatura di reazione a cui si devono eseguire i test) e la fascia riscaldante (210 °C). In un esperimento tipico si preparano dai 4 ai 7 mL di miscela di reagente tramite la pesata del MP e del MeOH all'interno di una beuta. La miscela viene inserita all'interno della siringa che viene posta sulla pompa volumetrica. Si controlla che il pistone della pompa sia a battuta con lo stantuffo della siringa facendo alimentare dalla pompa la portata necessaria per la prova catalitica e controllando che il liquido esca dalla siringa in modo costante. Quando il sistema è in temperatura come ultima operazione si pesa la siringa "a battuta", si inserisce l'ago della siringa nel capillare metallico di alimentazione e si accende la pompa. La durata del campionamento è solitamente pari a 90 minuti durante i quali, vengono effettuate le analisi TCD online (solitamente 2 o 3). Tra un campionamento e l'altro non si blocca la pompa e si procede rapidamente al cambio degli accumuli dopo aver lavato la coda del reattore al di sotto del letto catalitico usando un'apposita siringa con circa 10 mL di solvente per recuperare eventuali prodotti organici che possono essersi condensati in uscita dal reattore. Il tutto è raccolto in una beuta assieme al contenuto degli accumuli. Si aggiunge una quantità nota di dodecano (standard interno delle analisi) e si inietta la miscela al GC-FID. Solitamente in una giornata si effettuano dai 4 ai 5 campionamenti di 90 minuti ciascuno per avere un numero di prove statisticamente rilevante e permettere di raggiungere una condizione di stato stazionario. Per evitare lo stripping dei prodotti volatili della reazione i tre accumuli sono immersi in un bagno di acqua e ghiaccio. Per avere conferma che i prodotti non stiano strippando la fase gassosa viene prelevata con una siringa attraverso un setto immediatamente a valle degli accumuli e la si inietta in un gascromatografo collegato ad uno spettrometro di massa. Queste iniezioni servono anche per identificare e quantificare il dimetiletere e

l'isobutene che non sono separabili dal carrier nell'analisi al GC online. Infatti, è possibile tarare queste due specie al GC-MS anche se non vengono separate dal carrier andando a considerare il solo segnale M/Z derivante dalla frammentazione dei loro ioni molecolari, anziché la "totali ion current". Nelle prove catalitiche sono stati utilizzati due solventi diversi poiché il picco dell'etanolo (solvente) si sovrappone a quello della PAL; mentre quello dell'acetonitrile (solvente) consente di quantificare la PAL ma si sovrappone a quello dell'isobutirraldeide (IBAL) e della metacroleina (MAL).

3.4 Analisi della miscela di reazione

L'analisi dei prodotti di reazione viene effettuata sia on-line per determinare la composizione del flusso gassoso uscente dal reattore, sia off-line per l'analisi dei prodotti condensati nei gorgogliatori. Entrambe le analisi vengono effettuate mediante tecnica GC con l'ausilio del gascromatografo HP-5890 series II. Il carrier utilizzato è argon (Ar) ed il campionamento per l'iniezione nelle colonne collegate al TCD viene compiuto con l'ausilio di due loops in serie collegati tramite due valvole a sei vie; le valvole sono movimentate da attuatori pneumatici ed il blocco valvole è termostato alla temperatura di 120°C. L'analisi on-line dei gas viene effettuata utilizzando due colonne in parallelo, una CP Silica Plot per separare CO₂, etilene e CO e una CP Molecular Sieve (5Å) per separare N₂, O₂, H₂, N₂ e CH₄. L'iniezione nelle due colonne avviene a 2 minuti di distanza l'una dall'altra e l'uscita delle due colonne è collegata tramite un union, in modo che i gas eluiti vengano inviati allo stesso rivelatore TCD ottenendo un unico cromatogramma, dato dalla somma del segnale dei composti eluiti dalle due colonne in tempi diversi. In figura 11 è rappresentata la rampa di temperatura utilizzata.

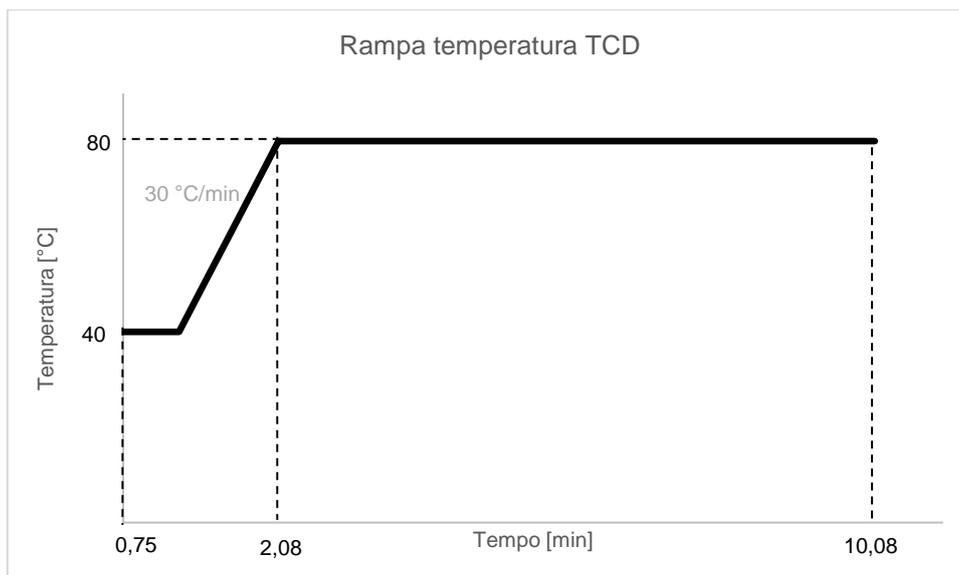


Figura 11. Rampa di temperatura per analisi incondensabili, colonna collegata al TCD.

I gas eluiti dalla colonna vengono inviati al TCD (thermal conductivity detector) il quale consente di determinare quantitativamente un gas grazie alla sua diversa conducibilità termica rispetto al gas carrier (argon). Il TCD è costituito da un ponte di Wheatstone: in due camere riscaldate separate sono presenti due resistenze; nella prima camera passa il gas di riferimento (carrier) mentre nella seconda il gas campionato (carrier + prodotti). La differente conducibilità termica del campione rispetto al riferimento genera un segnale elettrico che viene amplificato e riportato rispetto al tempo. La taratura del GC-TCD è effettuata collegando una bombola contenente i gas che si vogliono tarare ad una linea appositamente dedicata e registrando l'area dei picchi dei vari costituenti della miscela gassosa variandone la frazione molare mediante diluizione con N₂.

L'analisi off-line sul condensato è effettuata mediante GC-FID previa aggiunta di una quantità nota di uno standard interno (dodecano). Il campione così preparato viene iniettato nel GC (iniettore split-splitless in modalità split, temperatura iniettore = 240 °C). La colonna utilizzata per l'analisi è una semi capillare a polarità media (14%-cianopropil-fenil-86%dimetilpolisilossano) DB-1701 8-W Scientific (30m x 0,530mm x 1µm) in questo modo i componenti della miscela di reazione vengono separati in funzione della loro polarità e della loro volatilità relativa. La rampa di temperatura utilizzata consiste in 8 minuti a 50 °C seguiti da riscaldamento con alla velocità di 15 °C/min fino a 190 °C; tale temperatura viene mantenuta per tre minuti per poi incrementarla fino a 225 °C con una velocità di 30 °C/min; questa temperatura è mantenuta per altri 30 minuti (Figura 12).

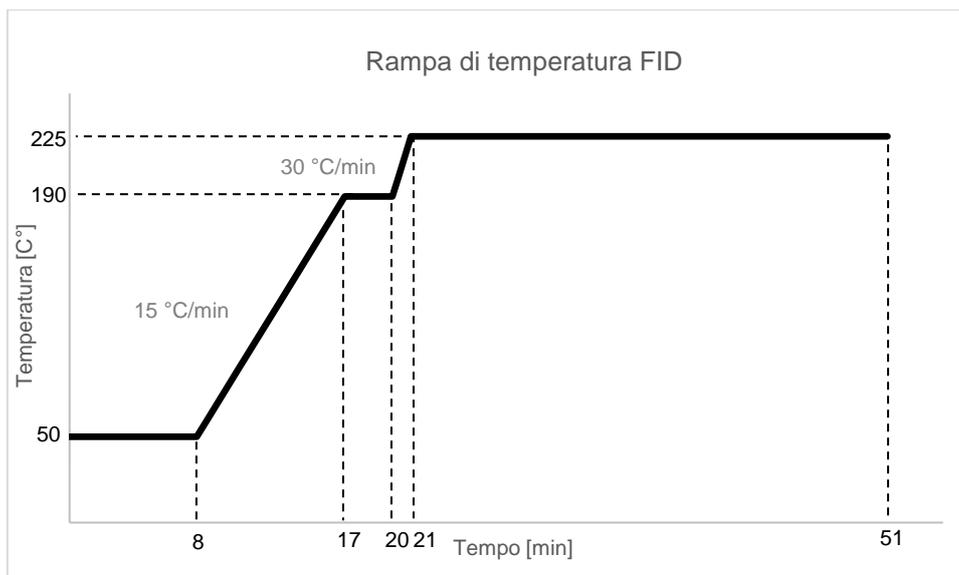


Figura 12. Rampa di temperatura per analisi prodotti condensati, colonna collegata al FID.

I prodotti di reazione vengono rivelati grazie al segnale elettrico prodotto durante la loro combustione in aria con una fiamma d'idrogeno. Il campione, nella camera di combustione, brucia generando specie ioniche che vengono catturate dalla differenza di potenziale tra un anodo e un catodo, generando una corrente elettrica che viene misurata. Queste analisi sono state possibili grazie ad una calibrazione con campioni a concentrazione nota dei prodotti e reagenti di reazione che hanno permesso di ottenere una retta di taratura per ciascuno; da ogni retta è stato possibile ricavare i fattori di risposta specifici per ogni componente. Le specie chimiche delle quali è stata fatta la calibrazione sono le seguenti:

- Metil propionato (MP);
- Metanolo (MeOH);
- Isobutirraldeide (IBAL);
- Propanolo (PrOH);
- Propionaldeide (PAL);
- 2-Metil propanolo (2-MP);
- Metil isobutirrato (MIB);
- Metil metacrilato (MMA);
- 3-Pentanone (3-P);
- 2-Metil-3-pentanone;
- 2,4-Dimetil-3-pentanone;

- Acido Propionico (AP);
- Acido Isobutirrico (AIB);
- Acido Metacrilico (AM);

I prodotti incogniti sono stati identificati mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa. Il gascromatografo utilizzato è un Agilent Technologies 6890, lo spettrometro di massa è un Agilent Technologies 5973. La colonna utilizzata è apolare (5 % Fenil – 95 % metilsilossano) ed ha dimensioni 30m x 250 µm x 1.05 µm. Il gas carrier è elio (flusso in colonna pari a 1 mL / min). La rampa di temperatura usata è uguale a quella utilizzata nell'analisi FID sopra descritta.

I prodotti non riconosciuti e quelli ottenuti in quantità trascurabile sono raggruppati nei grafici sotto la voce "Altri".

3.5 Espressione dei risultati

Dopo aver ottenuto i cromatogrammi ed integrato le aree del segnale TCD per le specie incondensabili è possibile risalire alle loro frazioni molari (y_i^{out}) mediante la seguente formula:

$$y_i^{out} = \frac{Area_i}{F.R._i}$$

Dove $F.R._i$ è il fattore di risposta della specie i -esima determinato mediante la costruzione della retta di taratura. Nel caso della determinazione delle specie condensate nei gorgogliatori (GC-FID), per eseguire le analisi viene utilizzato il metodo dello standard interno; l'area sottesa ad un segnale FID (A_i) è proporzionale alla concentrazione di analita (C_i) secondo l'equazione:

$$A_i = f_i \cdot C_i$$

Dove f_i rappresenta il fattore di risposta per la specie i -esima. Il rivelatore FID misura la corrente ionica prodotta dalla combustione di composti contenenti carbonio in una

fiamma di idrogeno perciò, più atomi di carbonio sono presenti nel composto eluito tanti più ioni verranno prodotti. Per questo motivo, i composti che vengono eluiti velocemente (i bassobollenti, in genere più leggeri) producono un numero di ioni ridotto ed hanno un f_i minore di quello di composti con molti più atomi di carbonio. Il rapporto tra le equazioni che correlano area e concentrazione dell'analita i -esimo e dello standard interno consente di eliminare la dipendenza dalla concentrazione perché i due composti quando vengono iniettati sono contenuti nello stesso volume:

$$\frac{A_i}{A_{SI}} = \frac{f_i}{f_{SI}} \cdot \frac{C_i}{C_{SI}} = F_i \cdot \frac{\text{mol}_i}{\text{mol}_{SI}}$$

In questo modo è possibile correlare direttamente il rapporto tra le aree (misurato sperimentalmente) con le moli di SI note (mol_{SI}) e quelle incognite dell'analita (mol_i) attraverso il fattore di risposta F_i , che equivale al coefficiente angolare della retta di taratura:

$$\text{mol}_i = \frac{A_i}{A_{SI}} \cdot \text{mol}_{SI} \cdot \left(\frac{1}{F_i} \right)$$

Avendo così ottenuto le moli di tutte le specie è possibile calcolare la conversione di MP, le selettività e le rese dei prodotti di reazione. La conversione percentuale ($X\%$) di MP è definita come:

$$X\% = \frac{\text{mol}_{MP}^{\text{in}} - \text{mol}_{MP}^{\text{out}}}{\text{mol}_{MP}^{\text{in}}} \cdot 100$$

Dove le moli di MP in ingresso sono calcolate misurando la differenza in peso della siringa tra l'inizio e la fine della prova catalitica (prima di accendere la pompa e dopo averla fermata), divisa per il peso molecolare di MP. Per il calcolo della resa percentuale ($Y\%$) è stata utilizzata la formula:

$$Y_j\% = \frac{\text{mol}_j^{\text{out}}}{\text{mol}_{MP}^{\text{in}}} \cdot 100$$

Per il calcolo della selettività percentuale (S_j) è stata utilizzata la formula:

$$S_j \% = \frac{Y_j}{X} \cdot 100$$

Per verificare il recupero di tutti i prodotti della reazione al termine di un test catalitico si è calcolata la somma delle rese rispetto a MP, che è stata poi confrontata con la sua conversione. L'ammancio al bilancio è calcolato con la formula seguente:

$$\text{Ammancio} = X \% - \sum_j Y_j \%$$

Il time factor, indicato come W/F è stato calcolato dividendo la massa di catalizzatore caricata nel reattore per la portata volumetrica totale di alimentazione alla temperatura di reazione.

$$W/F = \text{time factor} = \frac{m_{\text{catalizzatore}}}{V_{\text{alimentazione}}} = \left[\frac{\text{g} \cdot \text{s}}{\text{mL}} \right]$$

3.6 Sintesi dei catalizzatori

I catalizzatori sintetizzati durante il tirocinio sono stati preparati adattando una metodica di co-precipitazione per la sintesi delle idrotalciti. L'idrotalcite è un solido con formula generica $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ed è il precursore per la sintesi degli ossidi misti di magnesio ed alluminio. Tuttavia la stessa metodica può essere utilizzata sia per la sintesi dell'ossido di magnesio, se si precipita solo il precursore di magnesio, sia per la sintesi degli ossidi misti di magnesio e gallio, co-precipitando un precursore di Mg con uno di Ga. La metodica utilizzata prevedeva il lento gocciolamento di una soluzione di nitrato di magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in una soluzione basica sotto forte agitazione per la sintesi di MgO e di una miscela di nitrato di magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato di gallio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in rapporto molare 10 a 1 e 20 a 1 per la sintesi degli ossidi misti Mg/Ga-10 e Mg/Ga-20 rispettivamente). La soluzione

basica in cui i nitrati metallici venivano gocciolati era costituita da carbonato di sodio, il cui pH è stato aggiustato con acido nitrico concentrato al valore ottimale di 10 (per MgO) e 8,5 (per gli ossidi misti). Il pH della soluzione è stato mantenuto costante ($\pm 0,1$) durante il gocciolamento mediante l'aggiunta di una soluzione concentrata di NaOH. La temperatura è mantenuta nell'intervallo 50-60 °C durante tutta la precipitazione e per i successivi 45 minuti di invecchiamento. Il precursore (Mg(OH)_2 o una miscela di Mg(OH)_2 e Ga(OH)_3 a seconda del catalizzatore) è dunque filtrato su buchner, lavato con H_2O distillata a 50-60 °C (1L di acqua per ogni 3g di prodotto) ed essiccato per 12h a 110°C. Dopo l'essiccamento la polvere così ottenuta viene macinata in un mortaio d'agata e calcinata. MgO è stato calcinato in aria statica a 500 °C per 5h, mentre gli ossidi misti di magnesio e gallio sono stati calcinati per 3h a 450 °C. Per quanto riguarda la miscela fisica (mix Mg/Ga) sono stati semplicemente miscelati in un mortaio di agata i due ossidi puri (MgO sintetizzato e Ga_2O_3 commerciale Alfa Aesar, 99,99%) in rapporto molare 10 a 1. Successivamente la miscela è stata calcinata per 3h a 450°C. Nella tabella seguente sono riportate le informazioni salienti riguardanti la sintesi dei vari catalizzatori.

Catalizzatore	Precursore	pH sintesi	T calc. [°C]
MgO	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	500
Mg/Ga-20	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,5	450
Mg/Ga-10	$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,5	450
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Commerciale Alfa Aesar	/	450
Mix Mg/Ga	MgO , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	/	450

Tabella 3. Dati relativi alla sintesi

3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori

L'area superficiale dei sistemi catalitici è stata misurata con porosimetria a fisisorbimento di azoto e la basicità e acidità totale sono state misurate mediante desorbimento di CO₂ ed NH₃ in programmata di temperatura. Di seguito vengono riportati i dettagli delle strumentazioni utilizzate.

Porosimetria a fisisorbimento di azoto: effettuata mediante lo strumento BET Fisons Sorpty 175.

Diffraattometria a raggi X di polveri: diffrattometro Philips X'Pert, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame (K α , $\lambda = 1,5718$ nm) ed analizzando il campione in un range tra 5 e 80 °2 θ .

Desorbimento di CO₂ in programmata di temperatura: strumento Micromeritics Autochem II 2920. Circa 0,2 g di campione sono stati pretrattati per ripulirne la superficie da molecole adsorbite come H₂O e CO₂ mediante riscaldamento (10 °C/min) in flusso di He fino alla temperatura di calcinazione; quest'ultima temperatura viene mantenuta per 1 ora alla fine della rampa. Successivamente il campione è raffreddato a 40 °C e posto in contatto con un flusso di 10% CO₂/He per 1 ora (adsorbimento). Dopo l'adsorbimento la superficie del campione viene lavata con un flusso di He puro per 1 ora per rimuovere l'anidride carbonica fisisorbita, dopodiché il desorbimento di CO₂ viene effettuato allo stesso modo del pretrattamento.

Desorbimento di NH₃ in programmata di temperatura: strumento Micromeritics Autochem II 2920. Si è eseguita l'analisi in maniera analoga a quanto descritto in precedenza per la CO₂, tuttavia si è ovviamente utilizzata una miscela al 10% NH₃/He e la temperatura per l'adsorbimento è stata settata a 100°C.

Analisi termogravimetrica (TGA): permette di determinare le variazioni di massa che il campione subisce in funzione dell'aumento di temperatura, in atmosfera inerte (azoto) oppure in aria. In particolare, questo metodo è stato utilizzato per determinare le perdite in peso derivanti dalla presenza di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore, depositati durante la reazione. Alcuni campioni di catalizzatore post-reazione sono stati analizzati utilizzando lo strumento SDT Q 600, riscaldando il

campione in un flusso di aria (100mL/min) a 10°C/min fino alla temperatura di calcinazione

4. Risultati e discussione

4.1 Risultati della caratterizzazione dei catalizzatori

I risultati della caratterizzazione dei catalizzatori in termini di area superficiale e densità di siti sia acidi che basici superficiali vengono riportati nella tabella sottostante.

<i>catalizzatore</i>	<i>Fase Cristallina (XRD)</i>	<i>SSA [m²/g]</i>	<i>Basicità totale [μmol/m²]</i>	<i>Acidità totale [μmol/m²]</i>
<i>MgO</i>	Cubica (periclasio)	181	3.53	0.09
<i>Mg/Ga-20</i>	Cubica (periclasio)	118	2.54	0.41
<i>Mg/Ga-10</i>	Cubica (periclasio)	132	1.26	1.13
<i>β-Ga₂O₃</i>	Monoclina	14	0.41	3.86
<i>Mix Mg/Ga</i>	Cubica + Monoclina	/	/	/

Tabella 4. Dati relativi alla caratterizzazione dei catalizzatori studiati.

La struttura cristallina dei catalizzatori è stata determinata mediante diffrazione a raggi X (XRD) sulle polveri; i diffrattogrammi dei vari catalizzatori sono riportati in figura 13.

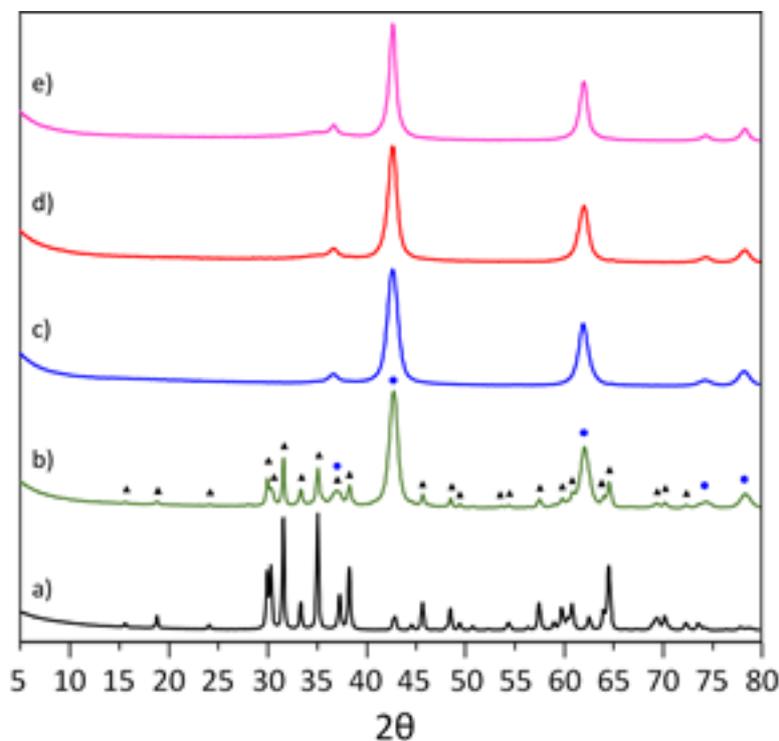


Figura 13. Diffrattogrammi per a) β - Ga_2O_3 , b) miscela fisica MgO/β - Ga_2O_3 , c) MgO , d) $\text{Mg}/\text{Ga}-20$, e) $\text{Mg}/\text{Ga}-10$.

Simboli: (▲): riflessi β - Ga_2O_3 , (●): riflessi MgO .

La gallia commerciale è molto cristallina e ha un'area superficiale molto bassa; il suo diffrattogramma mostra riflessi intensi e molto stretti tipici del reticolo monoclinico della fase β termodinamicamente stabile. MgO di sintesi mostra i riflessi tipici del reticolo cubico del periclasi. Il diffrattogramma della miscela fisica di MgO/β - Ga_2O_3 mostra sia dei riflessi più allargati relativi alla presenza di MgO (indicati in figura 13 con il cerchio blu) che quelli più stretti relativi alla presenza di β - Ga_2O_3 (indicati da un triangolo nero). Infine, gli ossidi misti mostrano dei riflessi del tutto analoghi a quelli di MgO : questo risultato, unitamente al confronto con il diffrattogramma della miscela fisica, indica che Ga^{3+} è stato incorporato effettivamente nel reticolo cristallino di MgO andando a formare degli ossidi misti. Non sono tuttavia presenti evidenti spostamenti dell'angolo 2θ nei riflessi dei due ossidi misti rispetto a MgO in quanto Mg^{2+} e Ga^{3+} hanno dimensioni confrontabili (raggio ionico 0,72 e 0,62 Å rispettivamente) e il rapporto Mg/Ga è abbastanza elevato (10 e 20).

I profili di desorbimento dell'anidride carbonica in programmata di temperatura, ottenuti come riportato nella parte sperimentale di questo elaborato, sono mostrati in figura 14.

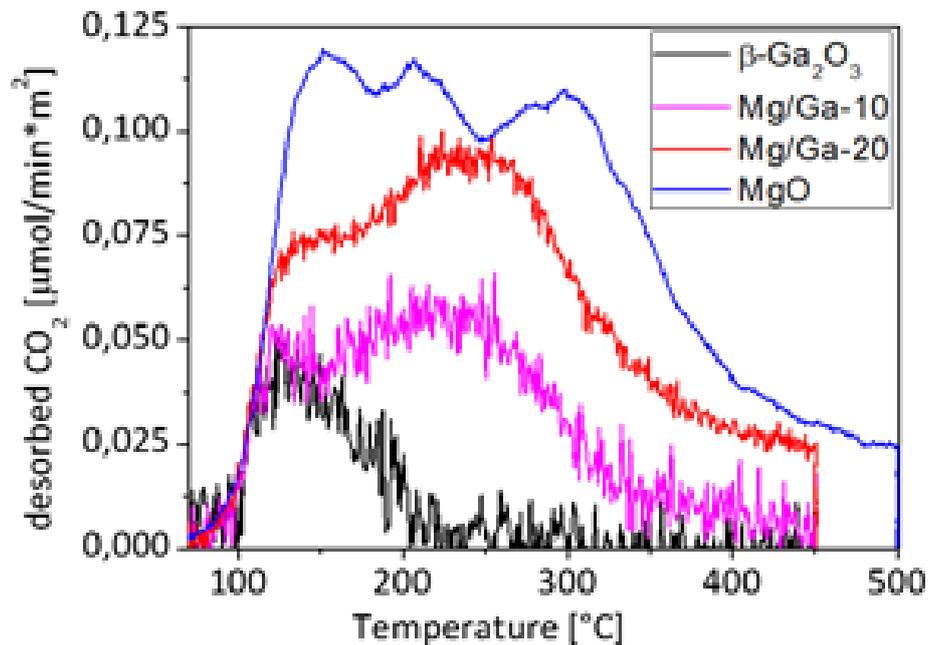


Figura 14. Profili di desorbimento di CO_2 in programmata di temperatura per: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Mg/Ga-10, Mg/Ga-20 e MgO.

La densità dei siti basici e la loro forza è proporzionale al contenuto di Mg e diminuisce nell'ordine $\text{MgO} > \text{Mg/Ga-20} > \text{Mg/Ga-10} > \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Il profilo di desorbimento per MgO mostra tre punti di massimo a 150 °C, 210 °C e 300 °C, relativi alla presenza di siti con basicità differente (rispettivamente: debole, di media forza e forte). I siti basici in MgO sono costituiti dagli ioni O^{2-} , che sono legati ai cationi Mg^{2+} molto elettropositivi. Tuttavia, la presenza di difetti come i bordi e i vertici dei cristalliti o lacune cationiche fanno sì che gli ioni O^{2-} che si trovino in quelle posizioni abbiano un grado di coordinazione inferiore agli altri, e siano di conseguenza siti con una basicità più forte. Quando un catione molto elettronegativo come Ga^{3+} viene introdotto nella struttura di MgO, la densità dei siti basici e la loro forza decresce a causa del maggior carattere covalente del legame $\text{Ga}^{3+}\text{O}^{2-}$ rispetto a quello $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$, che invece è prettamente ionico. Questo comportamento è riscontrabile negli ossidi misti Mg/Ga-20 e Mg/Ga-10, che rispetto a MgO mostrano una minore densità e forza dei siti basici, tanto più bassa quanto più aumenta il contenuto di Ga^{3+} . Più nel dettaglio, per entrambi gli ossidi misti è assente il massimo di desorbimento a 300 °C relativo ai siti con basicità forte (presenti invece in MgO) mentre sono preservati i siti con basicità debole e medio forte.

Il profilo di desorbimento di CO₂ per β -Ga₂O₃, infine, evidenzia la presenza di soli siti con debole basicità, seppure questi siti abbiano una densità confrontabile a quella dei siti basici deboli di Mg/Ga-10.

4.2 Idrossi-metilazione/disidratazione di MP con MeOH su MgO e β -Ga₂O₃

Inizialmente è stata investigata l'attività catalitica dell'ossido di magnesio (MgO) nella sintesi di MMA in continuo in fase vapore tramite reazione di idrossi-alchilazione e successiva disidratazione di metil propionato (MP) e metanolo. Da una parte, infatti, la scelta di utilizzare MP anziché l'acido propionico come reagente di partenza è legata a due importanti motivazioni: la prima è che il MP ha una temperatura di ebollizione inferiore rispetto ad AP, il che lo rende facilmente vaporizzabile e più appetibile per future applicazioni industriali, la seconda è legata alla maggiore propensione dell'acido di subire la reazione parassita di chetonizzazione rispetto al suo estere. ^[44] D'altra parte, si è scelto come catalizzatore per gli studi preliminari MgO in quanto caratterizzato dalla basicità richiesta per l'attivazione di MP mediante estrazione di un protone acido in alfa al carbonile; inoltre, è nota per la sua capacità di deidrogenare parzialmente il MeOH ad alta temperatura formando FAL ^[46]. In figura 15 sono mostrati i risultati di un esperimento tipico: sull'asse verticale sono riportati i valori di conversione di MP e le rese dei vari prodotti rispetto a MP, mentre sull'asse x è riportato il tempo di reazione. In questo caso i prodotti principali della reazione tra MP e MeOH sono MIB, 2-MP, IBAL, PAL e IB. Sotto la dicitura "chetoni" sono stati raggruppati: 3-P, 2-metil-3-pentanone, 2-metil-3-pentenone 2,4-dimetil-3-pentanone, 2,4-dimetil-3-pentenone; infine, sotto la dicitura "Altri" sono stati raggruppati i prodotti non riconosciuti e quelli ottenuti in tracce (MAL, PrOH, AP, AM e AIB).

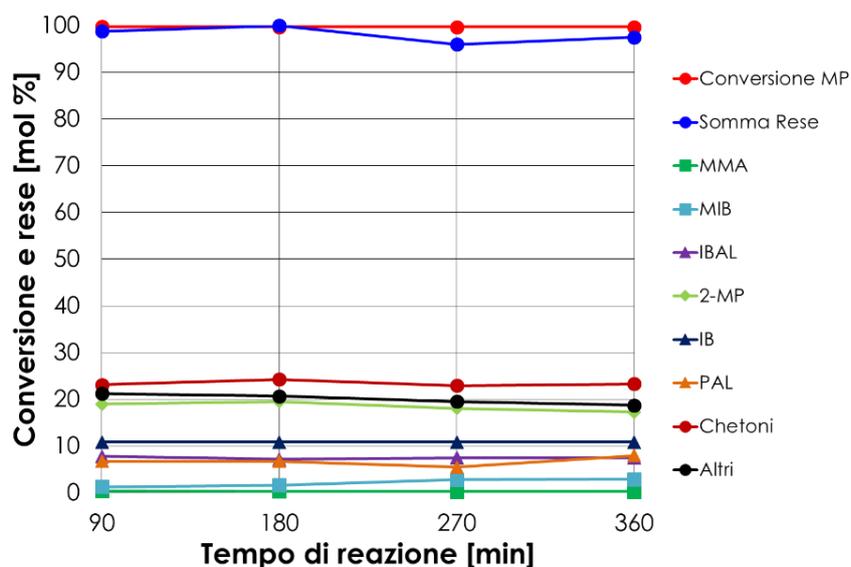


Figura 15. Reazione tra MP e MeOH su MgO. Condizioni operative: temperatura 450°C; W/F = time factor = 0,5 s*g/mL; % molar in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:5:94, Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, MAL, AM, AIB, AP.

In alcuni casi all'inizio della reazione è stato osservato un ammanco al bilancio che scompare dopo un certo lasso di tempo: per questo motivo i risultati che verranno riportati di seguito sono espressi come media dei punti in cui il sistema raggiunge lo stato stazionario. L'attività catalitica di MgO è stata studiata al variare della temperatura (Figura 16). Il rapporto molare MeOH/MP=5 è stato scelto sia per minimizzare il contributo della chetonizzazione (reazione parassita) diluendo il MP, sia per avere un eccesso di formaldeide.

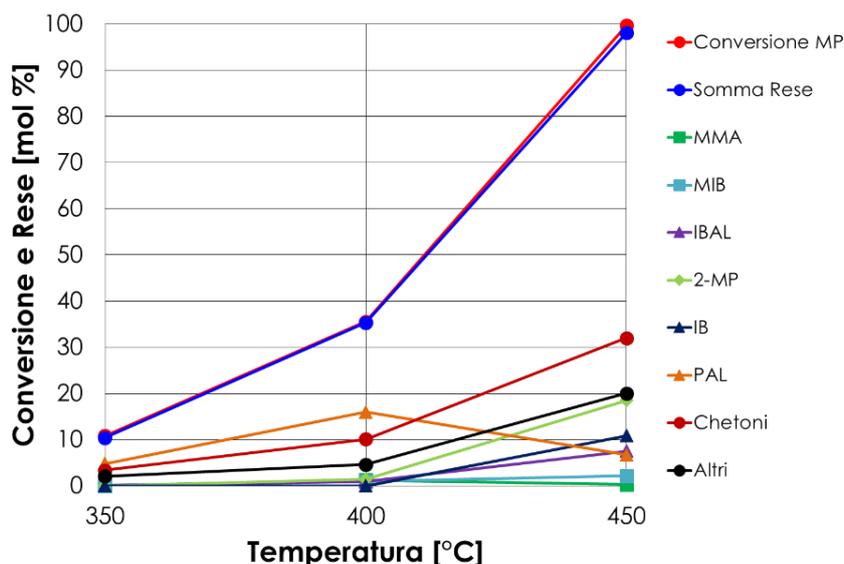
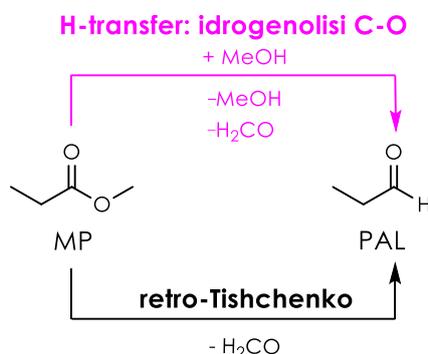


Figura 16. Reazione tra MP e MeOH su MgO in funzione della temperatura. Condizioni operative: W/F= time factor = 0,5 s*g/mL; % molar in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:5:94. Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, MAL, AM, AIB, AP.

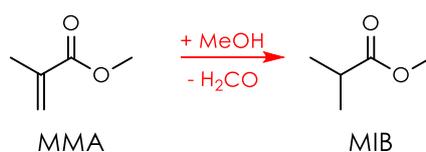
Tra 350 e 400°C il prodotto principale è PAL (rispettivamente 5% e 16%) che può derivare dall'idrogenolisi di MP con MeOH che fa da donatore di idruro ossidandosi a formaldeide (FAL) oppure da una reazione di retro-Tishchenko su MP.



Schema 11. Idrogenolisi MP con MeOH e retro Tishchenko.

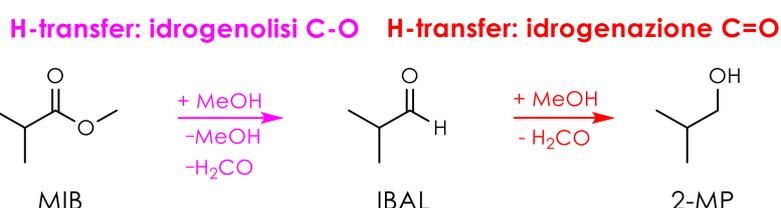
Quest'ultima reazione è la decomposizione intramolecolare di un estere (MP) in 2 aldeidi (PAL e FAL). Affinché possa avvenire, è ragionevole pensare che nell'immediato intorno chimico di MP non debbano esserci altre molecole reattive e pronte a reagire con lui. Questa condizione può verificarsi a bassa temperatura, quando MP e MeOH sono scarsamente attivati sulla superficie del catalizzatore. Ed infatti PAL è ottenuta principalmente a basse temperature. All'aumentare della temperatura è invece più probabile il percorso di reazione che prevede la formazione di PAL tramite idrogenolisi di MP con MeOH o FAL come donatori di idruro. All'aumentare della temperatura la chetonizzazione diventa più importante e, a 450°C, i chetoni sono i prodotti principali (32 %). MgO richiede elevate temperature (450 °C) perché MeOH sia deidrogenato a FAL: la reazione avviene tramite adsorbimento dissociativo ed è endotermica, dunque favorita ad alta temperatura. La presenza di prodotti metilati in posizione α rispetto al carbonile (MIB, IBAL, 2-MP, MAL, AM, AIB), indicano con sicurezza che l'idrossi-metilazione/disidratazione di MP avviene. Tuttavia, MMA non viene ottenuto, perché è immediatamente convertito da reazioni consecutive di H-transfer con MeOH o FAL come donatore di idruro. È infatti molto probabile che MIB (2 % di resa a 450 °C) derivi dall'idrogenazione del doppio legame C=C di MMA.

H-transfer: idrogenazione C=C



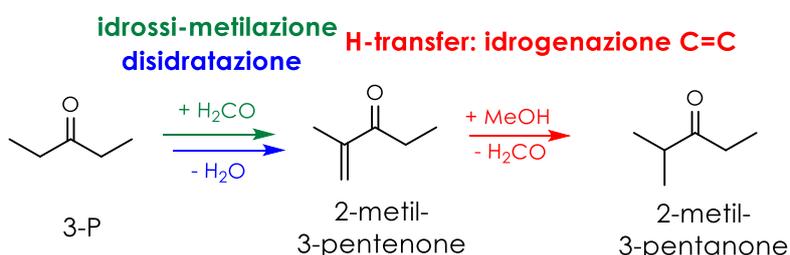
Schema 12. Idrogenazione MMA a MIB con MeOH come donatore di idruro. Anche FAL può ridurre MMA a MIB ossidandosi a CO.

IBAL (7 % di resa a 450°C) deriva dall'idrogenolisi del legame C-O di MIB, mentre 2-MP (18 %) deriva presumibilmente dall'idrogenazione del doppio legame C=O di IBAL (Schema 13).



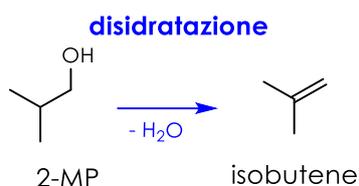
Schema 13. Idrogenolisi di MIB a IBAL e riduzione tramite meccanismo di H-transfer di IBAL a 2-MP.

Dal momento che i chetoni posseggono idrogeni in posizione α più acidi ed in numero superiore rispetto agli esteri, non è sorprendente che a 450 °C anch'essi vengano metilati: 3-P (9%) viene idrossi-metilato a 2-metil-3-pentenone, che è poi ridotto a 2-metil-3-pentanone da MeOH o FAL (Schema 14). Una seconda idrossi-metilazione/disidratazione e riduzione del doppio legame C=C formatosi è possibile ed avviene dalla parte opposta del carbonile per motivi di ingombro sterico, producendo 2,4-dimetil-3-pentenone e 2,4-dimetil-3-pentanone.



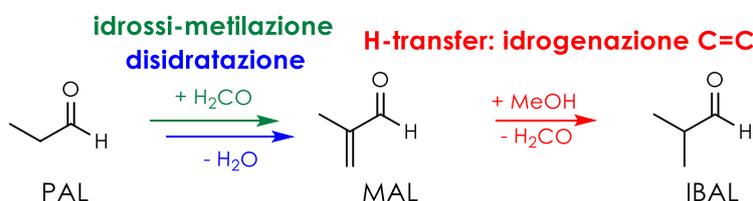
Schema 14. Idrossi-metilazione/disidratazione 3-P a 2-metil-3-pentenone e riduzione tramite meccanismo di H-transfer a 2-metil-3-pentanone.

L'isobutene (11 % di resa a 450°C) viene prodotto dalla disidratazione del 2-MP (Schema 15).



Schema 15. Disidratazione 2-MP a isobutene.

La resa in PAL cala a dal 16 al 7 % passando da 400 a 450°C, probabilmente perché anch'essa può reagire con FAL producendo metacroleina (MAL) che però è presente solo in tracce nella miscela di reazione poiché è immediatamente ridotta a IBAL (Schema 16). MAL può essere prodotta in teoria anche dall'idrogenolisi di MMA.



Schema 16. Idrossi-metilazione/disidratazione di PAL a MAL e riduzione di MAL a IBAL tramite meccanismo di H-transfer.

Lo studio è stato proseguito indagando l'attività di $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nelle stesse condizioni (Figura 17). Per facilitare l'interpretazione del grafico conversione e somma rese sono riportate sull'asse y destro, mentre le rese nei vari prodotti sono riportate nell'asse y sinistro. E' interessante osservare come, in questo caso, MMA sia il prodotto principale in tutto l'intervallo di temperatura indagato (350-450°C), grazie alle più spiccate proprietà deidrogenanti di $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ che è in grado di produrre FAL da MeOH già a 350°C. Sorprendentemente questo catalizzatore è anche meno attivo sia per l'H-transfer che per la chetonizzazione, nonostante la letteratura sia concorde sul fatto che entrambe le reazioni siano solitamente favorite su catalizzatori anfoteri. [44][45] Infatti, la resa in chetoni (3 % a 450°C) è molto inferiore a quella ottenuta ad alta temperatura su MgO (32 % a 450°C) e i prodotti derivanti da reazioni di H-transfer consecutive come 2-MP e isobutene sono praticamente assenti.

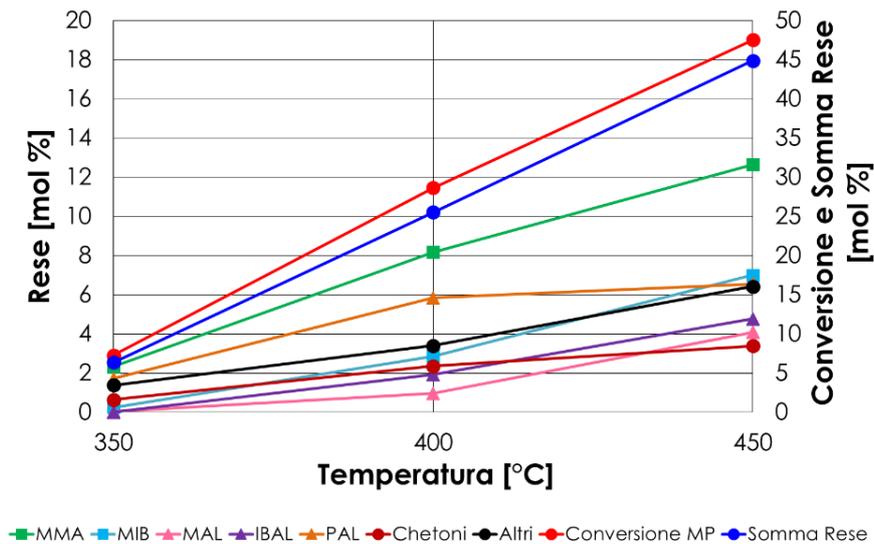


Figura 17. Reazione tra MP e MeOH su $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in funzione della temperatura. Condizioni operative: $W/F = \text{time factor} = 0,5 \text{ s} \cdot \text{g/mL}$; % molar in alimentazione $\text{MP}:\text{MeOH}:\text{N}_2 = 1:5:94$. Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, 2-MP, AM, AIB, AP.

E' da sottolineare il fatto che, durante il test catalitico a 450°C, la conversione di MP e la resa nei vari prodotti diminuiva in modo progressivo durante il time on-stream (i risultati esposti in figura 17 sono una media). Questo risultato indica probabilmente la presenza di un fenomeno di disattivazione oppure che il sistema richiedeva un tempo superiore per raggiungere lo stato stazionario. Per questo motivo si è deciso di studiare la reazione a 450 °C con una frazione fresca di catalizzatore per un periodo di tempo più lungo: la figura 18 riporta quindi i risultati relativi alla reazione tra MP e MeOH in funzione del time on stream a 450 °C; anche in questo caso conversione e somma rese sono riportate sull'asse y destro.

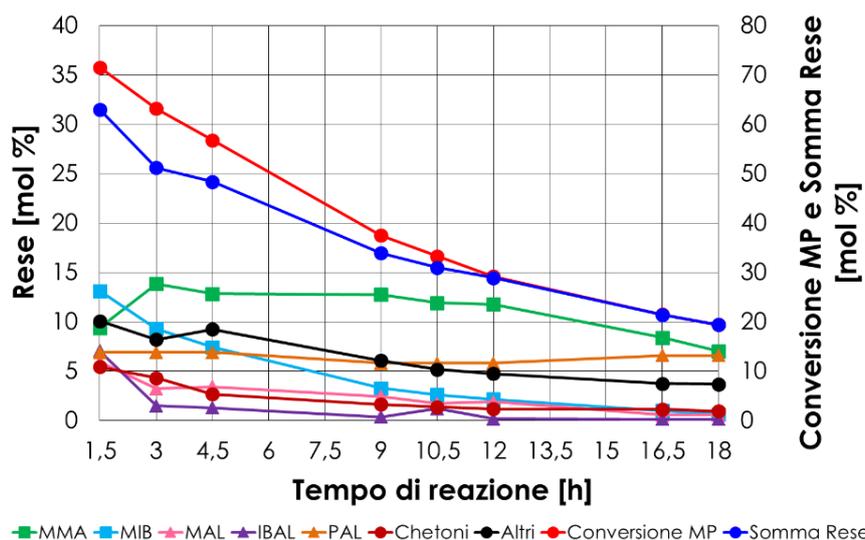


Figura 18. Reazione tra MP e MeOH su β -Ga₂O₃ in funzione del tempo a 450°C. Condizioni operative: W/F = time factor = 0,5 s*g/mL; % molari in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:5:94. Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, 2-MP, AM, AIB, AP.

I risultati dello studio dimostrano come la Ga₂O₃ in queste condizioni disattivi effettivamente, non raggiungendo mai (almeno in 18 ore di reazione) lo stato stazionario. Ad inizio reazione la conversione di MP è elevata (70 %) ed il catalizzatore è meno selettivo, infatti oltre ad MMA vengono ottenute quantità consistenti di MIB, MAL, IBAL e chetoni. All'aumentare del time on stream però la resa di tutti i sottoprodotti diminuisce più rapidamente di quella di MMA che si stabilizza intorno al 13 % tra la 3° e la 12° ora di reazione mentre quelle di MAL, IBAL e MIB diminuiscono ben al di sotto del 5%). Oltre la 12° ora anche la resa in MMA comincia a calare fino a raggiungere il 9% alla 18° ora. Per capire le ragioni del fenomeno di disattivazione il catalizzatore è stato caratterizzato mediante XRD, fisisorbimento di azoto e TGA. Il fisisorbimento di azoto sul catalizzatore dopo reazione evidenzia un drastico calo nell'area superficiale specifica che è più che dimezzata (da 14 m²/g a 6 m²/g, tabella 5): la disattivazione è dunque imputabile ad una progressiva riduzione della superficie catalitica disponibile per la reazione e per individuarne le cause lo scaricato è stato ulteriormente caratterizzato mediante XRD (figura 19)

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	SSA [m^2/g]	Fase cristallina (XRD)
Fresco	14	β
Scaricato post 18 h di reazione	6	β

Tabella 5. Proprietà chimico-fisiche catalizzatore $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ fresco e scaricato dopo 18 ore di reazione.

Il catalizzatore scaricato dopo reazione mantiene immutata la struttura cristallina della $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dunque la ragione della disattivazione non è da imputarsi ad una modifica strutturale del catalizzatore; inoltre, questi risultati dimostrano che non avviene una estesa riduzione del Ga^{3+} bulk ad altre specie di Gallio, ma bisogna notare che questo non esclude la possibilità di una riduzione del Ga^{3+} sulla superficie del catalizzatore, che non è individuabile mediante XRD.

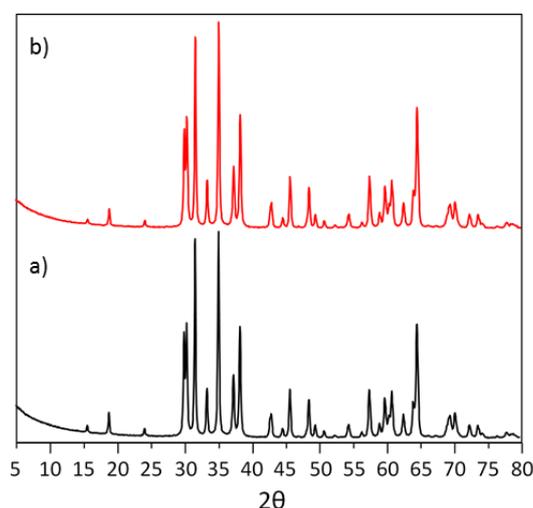


Figura 19. Diffratogrammi per a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ fresco b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ scaricato dopo 18h di reazione.

Una frazione di catalizzatore scaricato è stata sottoposta ad analisi termogravimetrica ed ATR per confermare la presenza di residui carboniosi, tuttavia entrambe le analisi hanno dato esito negativo. Nonostante ciò, dal momento che il catalizzatore scaricato mostrava un vistoso cambio di colore dovuto probabilmente alla presenza di materiale carbonioso sulla sua superficie, non possiamo escludere che la disattivazione dipenda da fenomeni di coking, non osservabili mediante TGA o ATR a causa della ridottissima area superficiale della gallia. Dal confronto tra i due ossidi si osserva come MgO non sia selettivo in MMA, mentre la $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mostri un'attività catalitica ed una selettività decisamente superiori. Tuttavia in un catalizzatore industriale è auspicabile avere buona resistenza alla disattivazione e stabilità nel tempo, requisiti che la gallia non

sembra soddisfare. Inoltre, il Ga è estremamente costoso e disponibile in quantità limitate. Si è quindi deciso di studiare la possibilità di introdurre Ga^{3+} nella struttura di MgO come promotore, con tre obiettivi:

- aumentare la stabilità e l'area superficiale introducendo Ga^{3+} in MgO
- limitare il contenuto di Ga (per ridurre il costo del catalizzatore).
- modulare le caratteristiche chimiche superficiali, in particolare la forza basica dei siti (troppo forte nel caso di MgO) e per introdurre nel catalizzatore sia siti acidi di Lewis che le proprietà deidrogenanti legate alla presenza di Ga^{3+} .

MgO possiede la basicità richiesta per l'attivazione di MP mediante estrazione di un protone acido in alfa al carbonile; inoltre, è noto per la sua capacità di deidrogenare MeOH ad alta temperatura e per questo è usato come catalizzatore per la metilazione del fenolo. ^[46] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ha caratteristiche anfotere e possiede una basicità modesta; tuttavia è molto più attiva di MgO per la deidrogenazione del MeOH. Sono stati quindi sintetizzati due ossidi misti contenenti una quantità ridotta di gallio (Mg/Ga-10 e Mg/Ga-20, con un rapporto atomico Mg/Ga = 10 e 20 rispettivamente), che sono stati studiati nelle seguenti condizioni operative: temperatura 400°C, time factor (W/F) 0,5 s*g/mL, % molar in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:5:94. Le loro prestazioni sono quindi state confrontate a quelle dei due ossidi puri e di una loro miscela fisica con rapporto atomico Mg/Ga = 10.

4.3 Idrossi-metilazione/disidratazione di MP con MeOH sui sistemi misti

In figura 20 è mostrato il confronto tra gli ossidi puri, gli ossidi misti e la miscela fisica di MgO e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Per facilitare l'interpretazione del grafico i prodotti derivanti da reazione di H-transfer su MP (PAL e PrOH) sono stati raggruppati nella categoria "Prodotti H-transfer MP" (barra celeste); quelli derivanti da reazione H-transfer su MMA (MIB, 2-MP, MAL, IBAL, AIB) nella categoria "Prodotti H-transfer MMA" (barra grigia). Si può osservare come, l'introduzione del gallio in Mg/Ga-20 aumenti il potere deidrogenante rispetto a MgO e al contempo riduca lievemente la chetonizzazione. Tuttavia, le reazioni di H-transfer sono ancora molto favorite ed avvengono sia su MMA che su MP, mentre nel caso di MgO avvengono principalmente su MP.

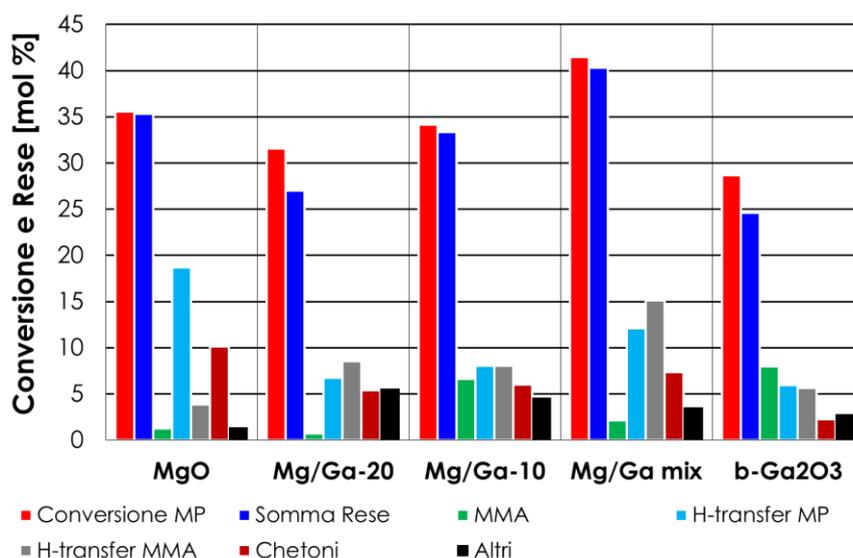


Figura 20. Confronto catalizzatori per la reazione di idrossi-metilazione/disidratazione di MP con MeOH. Condizioni operative: temperatura 400°C; W/F = time factor = 0,5 s*g/mL; % molarie in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:5:94. Altri = prodotti non riconosciuti, AM, AP.

Aumentando il contenuto di Ga fino a un decimo rispetto al Mg in Mg/Ga-10 diventa possibile ottenere una resa in MMA (7 %) simile a quella ottenuta con la β -Ga₂O₃ (8 %): il Ga ha dunque un effetto promotore per la deidrogenazione di MeOH e rende meno attivo il catalizzatore sia per le reazioni di chetonizzazione che di H-transfer (rispetto a MgO). La miscela fisica con rapporto atomico Mg/Ga = 10 ("Mg/Ga mix" in figura 20) porta a risultati diversi rispetto quelli ottenuti con Mg/Ga-10; questo, insieme al diverso diffrattogramma, dimostra che il Ga sia stato effettivamente incorporato nella struttura di MgO andando a formare un ossido misto. In questo caso la resa nei prodotti di H-transfer sia su MMA che su MP è maggiore rispetto agli ossidi misti e la resa in MMA è inferiore a quella ottenuta su Mg/Ga-10. Questo risultato può essere così interpretato: la miscela fisica, contenente β -Ga₂O₃ e MgO, ha un potere deidrogenante confrontabile a quello dell'ossido misto Mg/Ga-10, ma una basicità superiore dovuta alla presenza di una fase pura di MgO. Una forte basicità è correlata ad una maggiore attività per l'attivazione di MP: in presenza di un largo eccesso di FAL (dovuto alla presenza di β -Ga₂O₃ nella miscela) l'idrossi-alchilazione/disidratazione è dunque favorita. Tuttavia, una forte basicità catalizza estesamente anche le reazioni di H-transfer e questo riduce molto la resa in MMA. Questi risultati suggeriscono che per ottenere MMA selettivamente sia richiesta la contemporanea presenza sia di siti in grado di attivare la deidrogenazione ma anche di siti a basicità moderata, come quella di Mg/Ga-10 e β -Ga₂O₃. Si è dunque deciso di studiare approfonditamente l'effetto che

le condizioni di reazione hanno sulla distribuzione dei prodotti ottenibili dalla reazione sull'ossido misto che ha dato i migliori risultati (Mg/Ga-10). Per prima cosa si è studiato l'effetto del rapporto molare MeOH/MP, alla temperatura di 400°C con time factor 0,5 s*g/mL (Figura 21).

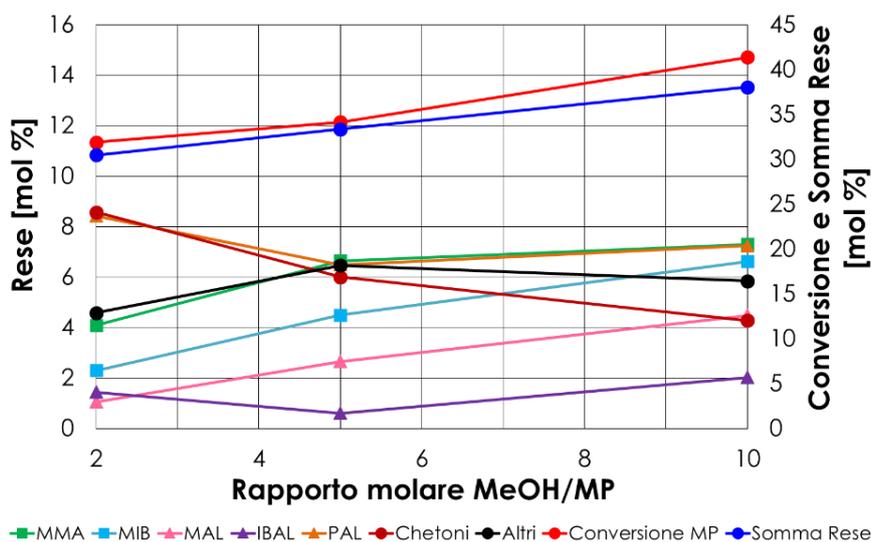


Figura 21. Reazione tra MP e MeOH su Mg/Ga-10 in funzione del rapporto molare MeOH/MP. Condizioni operative: temperatura 400°C; W/F = time factor = 0,5 s*g/mL. Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, 2-MP, AM, AIB, AP.

All'aumentare del rapporto MeOH/MP, la diluizione del MP sfavorisce la chetonizzazione poiché è più difficile per due molecole di MP incontrarsi sulla superficie del catalizzatore. Viceversa, un aumento nell'eccesso di MeOH rende più favorite le reazioni consecutive di riduzione dei substrati insaturi o dei carbonili tramite H-transfer. Partendo da questo risultato si è deciso di studiare l'effetto del time factor (W/F) con un eccesso stechiometrico di MeOH pari a 10 (Figura 22). Anche in questo caso, per facilitare la lettura del grafico i prodotti derivanti da reazione di H-transfer su MP (PAL e PrOH) sono stati raggruppati nella categoria "Prodotti H-transfer MP" (barra celeste); quelli derivanti da reazione H-transfer su MMA (MIB, 2-MP, MAL, IBAL) nella categoria "Prodotti H-transfer MMA" (barra grigia). In questo caso quindi sotto la dicitura "Altri" non sono compresi PrOH e MAL. Le rese di PAL, MMA e chetoni (principalmente 3-P) assumono valori maggiori di zero già per tempi di contatto molto bassi (time factor: 0,05 s*g/mL). Questo suggerisce che siano prodotti tra loro paralleli (idrossi-alchilazione, chetonizzazione ed H-transfer). Anche MIB mostra questa caratteristica però sembra più probabile che derivi dall'idrogenazione di MMA. IBAL,

MAL e 2-MP mostrano invece il tipico andamento dei prodotti di reazioni consecutive (riducendo il time factor la loro resa va a 0). Aumentando invece il time factor da 0,5 s*g/mL fino a 1 s*g/mL le reazioni parassite sono favorite e la resa in MMA cala leggermente, mentre la somma delle rese nei prodotti di H-transfer su MMA aumenta dal 14 al 32 %.

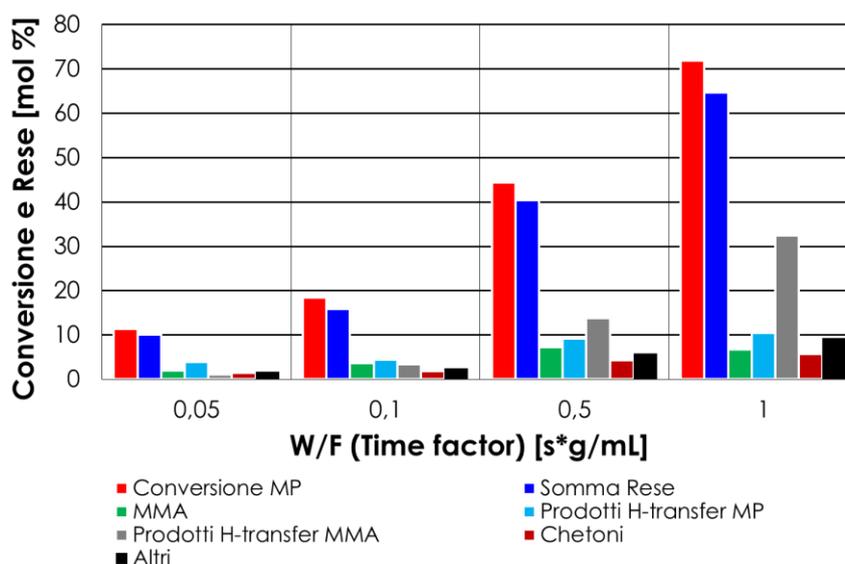


Figura 22. Reazione tra MP e MeOH su Mg/Ga-10 in funzione del time factor (W/F). Condizioni operative: temperatura 400°C; % molari in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:10:89. Altri = prodotti non riconosciuti, AM, AP.

Successivamente si è studiato l'effetto della temperatura con tempo di contatto 1 s*g/mL e rapporto molare MeOH/MP 10, con due obiettivi: il primo era di determinare se aumentando il time factor e l'eccesso di MeOH fosse possibile ottenere selettivamente MMA a basse temperature; il secondo era quello di enfatizzare le reazioni parassite ad alte temperature per ottenere una migliore comprensione dello schema di reazione.

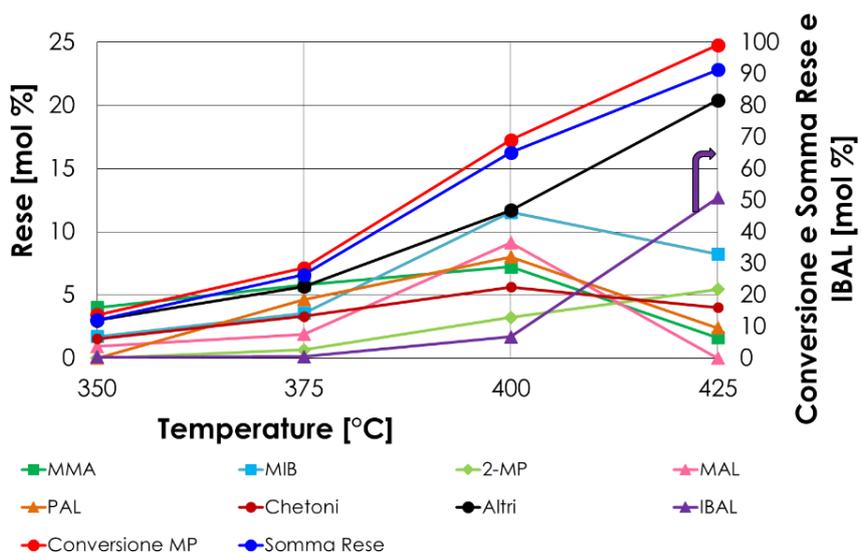
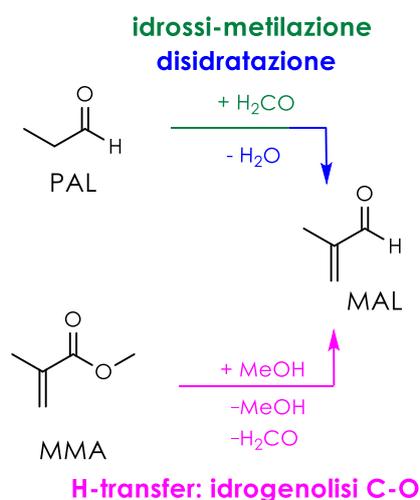


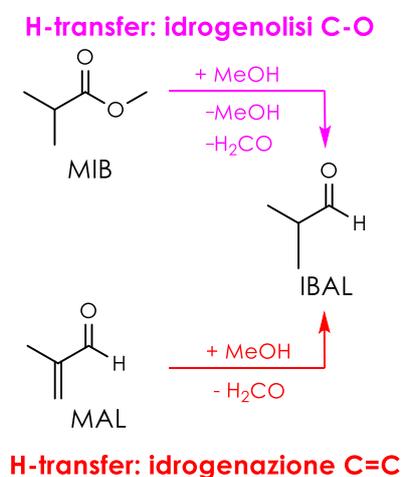
Figura 23. Reazione tra MP e MeOH su Mg/Ga-10 in funzione della temperatura. Condizioni operative: time factor = 1 s*g/mL; % molar in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:10:89. Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, AM, AIB, AP.

Questi risultati sono riportati in figura 23: per facilitare la lettura del grafico la resa in IBAL è stata riportata assieme a conversione e somma rese sull'asse y sinistro. A basse temperature MMA è il prodotto principale (4 % e 6 %, rispettivamente a 350 e 375 °C) ma non è stato comunque possibile eliminare completamente le reazioni parassite. MMA, MIB, MAL e PAL mostrano un punto di massimo a 400 °C dopodiché la loro resa crolla in favore di quella di IBAL. Questi risultati sono in accordo con il percorso di reazione proposto precedentemente, che vede MAL derivare sia dall'idrogenolisi di MMA che dalla condensazione di PAL con FAL (Schema 17).



Schema 17. Idrossi-metilazione/disidratazione PAL a MAL e idrogenolisi di MMA a MAL.

IBAL può dunque derivare dall'idrogenolisi di MIB oppure dall'idrogenazione del doppio legame C=C di MAL (Schema 18); questo spiega il crollo in resa di questi due composti passando da 400 a 425 °C con il conseguente incremento in resa di IBAL.



Schema 18. Idrogenolisi di MIB a IBAL e idrogenazione di MAL a IBAL.

Negli ultimi test catalitici (Figura 24) si è tentato di limitare le reazioni parassite consecutive studiando l'effetto della temperatura con un time factor drasticamente ridotto (time factor: 0,05 s*g/mL, eccesso di MeOH pari a 10 volte MP). Anche in questo caso la conversione e la somma delle rese sono riportate sull'asse verticale secondario per facilitare l'interpretazione del grafico.

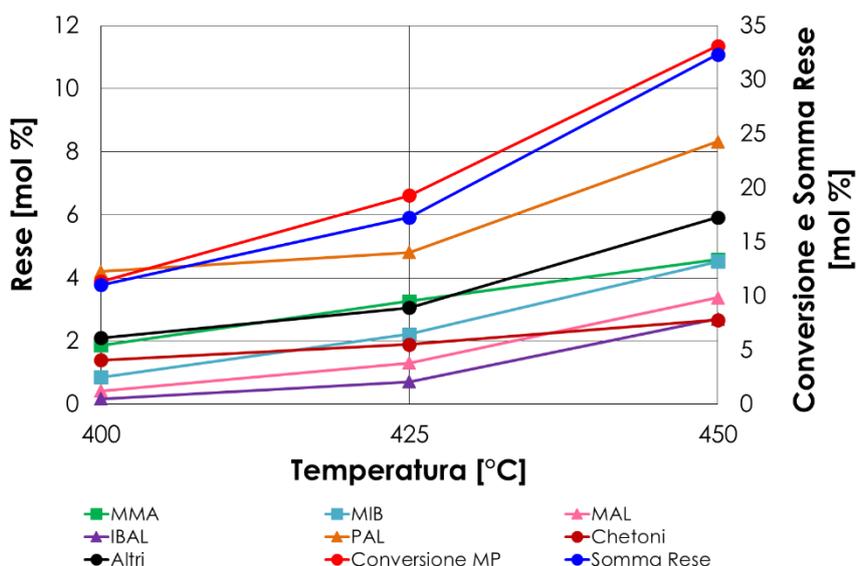
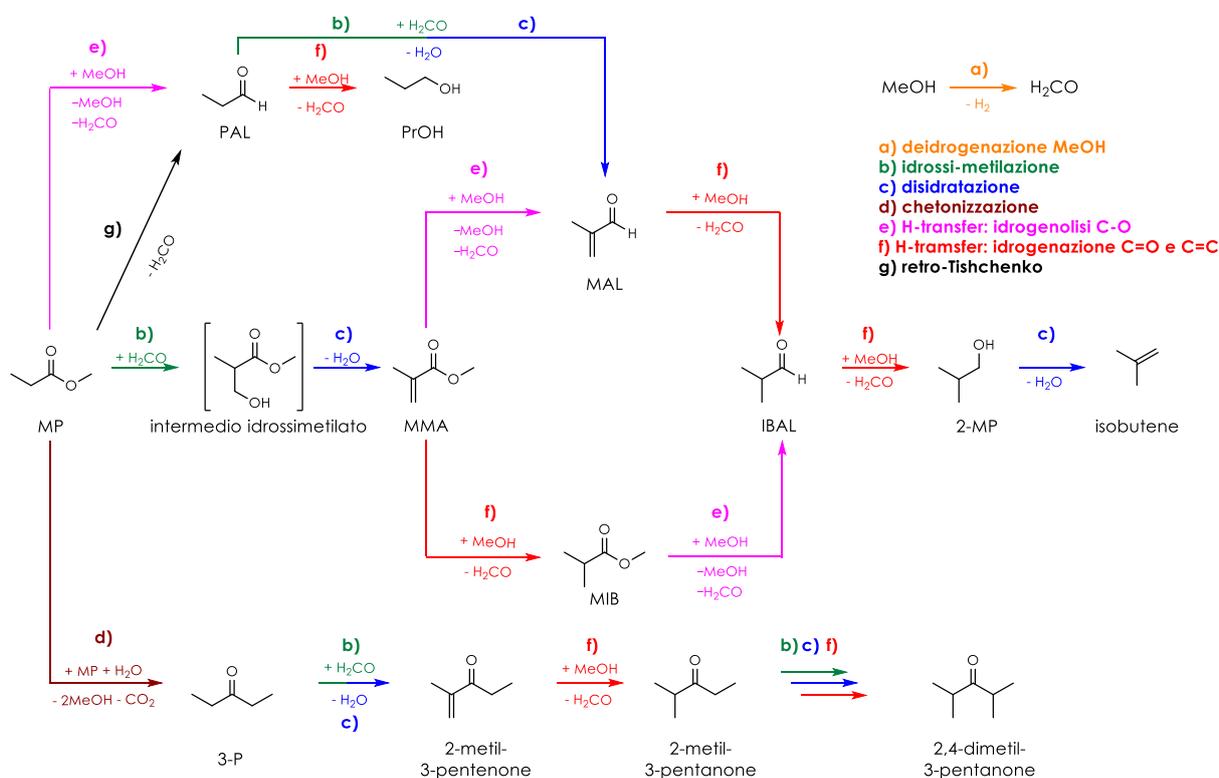


Figura 24. Reazione tra MP e MeOH su Mg/Ga-10 in funzione della temperatura. Condizioni operative: W/F = time factor = 0,05 s*g/mL; % molarie in alimentazione MP:MeOH:N₂ = 1:10:89. Altri = prodotti non riconosciuti, PrOH, 2-MP, AM, AIB, AP.

Nell'intervallo di temperatura indagato il prodotto principale risulta essere sempre PAL, con MMA e MIB a seguire. Un basso time factor limita la reazione di interesse, portando ad un conseguente abbassamento dei valori di conversione di MP (da 100% a 20% a 425°C). Nello stesso modo vengono limitate anche le reazioni parassite ma MMA è prodotto comunque con basse rese a meno di non incrementare la temperatura, che tuttavia è il parametro che favorisce maggiormente l'insorgenza di reazioni parassite di H-transfer.

5. Conclusioni

I risultati ottenuti mostrano che né MgO né la miscela fisica MgO/ β -Ga₂O₃ sono catalizzatori adatti per la reazione di interesse. I test catalitici, unitamente alla caratterizzazione della loro acidità/basicità, suggeriscono che la presenza di siti fortemente basici in assenza di un elevato potere deidrogenante (ovvero di un eccesso di FAL che possa reagire con MP) dà principalmente luogo a reazioni parassite su MP (chetonizzazione e H-transfer) come si è osservato nelle prove condotte con MgO. D'altra parte, una forte basicità unitamente ad un forte potere deidrogenante rendono il catalizzatore molto attivo sia per la deidrogenazione di MeOH (Schema 19, a) che per l'attivazione di MP come si è osservato nelle prove condotte con la miscela fisica MgO/ β -Ga₂O₃. In questo caso l'idrossi-metilazione/disidratazione (b,c) compete efficacemente con la chetonizzazione (d), tuttavia la resa in MMA è fortemente limitata da reazioni consecutive di H-transfer (e,f) che portano alla formazione di MIB, 2-MP, MAL, IBAL. β -Ga₂O₃ invece, grazie al forte potere deidrogenante ed alla basicità moderata, deidrogena MeOH già a basse temperature e permette di limitare le reazioni consecutive su MMA. L'introduzione di Ga³⁺ in Mg/Ga-10 non solo aumenta il potere deidrogenante del catalizzatore ma modula anche efficacemente le caratteristiche superficiali, riducendo la forza basica dei siti.



Schema 19. Schema di reazione ipotizzato per la sintesi di MMA e dei principali sottoprodotti osservati.

In questo modo il catalizzatore diventa meno attivo per le reazioni di H-transfer e chetonizzazione e, di conseguenza, più selettivo in MMA. Il confronto dei vari catalizzatori suggerisce quindi che per ottenere MMA selettivamente sia richiesta la contemporanea presenza di un forte potere deidrogenante e di una basicità moderata, caratteristiche riscontrate in Mg/Ga-10 e β -Ga₂O₃. I test catalitici fin qui condotti hanno perciò permesso di determinare lo schema di reazione complessivo (Schema 19).

6. Riferimenti Bibliografici

- ¹ R. Pin Lee, "Alternative carbon feedstock for the chemical industry? - Assessing the challenges posed by the human dimension in the carbon transition.", *Journal of Cleaner Production*, 219 (2019), pp. 786-796.
- ² J. Clark, D. Macquarrie, M. Gronnow, V. Budarin, "Green Chemistry Principles.", *Process intensification technologies for green chemistry*, 2 (2013), pp. 33-58.
- ³ A. E. Marteel-Parrish, M. A. Abraham, *Green chemistry and engineering*, New York, John Wiley & Sons, 2014.
- ⁴ J. Greene, *Sustainable plastics : environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics*, John Wiley & Sons, 2014.
- ⁵ N. Careddu, G. Dino, S. Danielsen, R. Přikryl, "Raw materials associated with extractive industry: An overview.", *Resources Policy*, 59 (2018), pp. 1-6.
- ⁶ C. Yamakawa, F. Qin, S. Mussatto, "Advances and opportunities in biomass conversion technologies and biorefineries for the development of a bio-based economy.", *Biomass and Bioenergy*, 119 (2018), pp. 54-60.
- ⁷ J. S. Tumuluru, C. T. Wright, R. D. Boardman, N. A. Yancey, S. Sokhansanj, "A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods.", 2011 Louisville, Kentucky, August 7 - August 10, 2011, 2011.
- ⁸ B. Kamm, P. Schönicke, C. Hille, "Green biorefinery – Industrial implementation.", *Food Chemistry*, 197 (2016), pp.1341-1345.
- ⁹ A. Martins, P. Wanke, Z. Chen, N. Zhang, "Ethanol production in Brazil: An assessment of main drivers with MCMC generalized linear mixed models.", *Resources, Conservation and Recycling*, 132 (2018), pp.16-27.
- ¹⁰ I. Fahim, H. Chbib, H. Mahmoud, "The synthesis, production & economic feasibility of manufacturing PLA from agricultural waste.", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 12 (2019), pp.100-142.

- ¹¹ R. Guedes, A. Luna, A. Torres, "Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review.", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129 (2018), pp. 134-149.
- ¹² D. Roddy, C. Manson-Whitton, "Biomass Gasification and Pyrolysis.", *Comprehensive Renewable Energy*, 5 (2012), pp. 133-153.
- ¹³ H. Chen, J. Liu, X. Chang, D. Chen, Y. Xue, P. Liu, H. Lin, S. Han, "A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals.", *Fuel Processing Technology*, 160 (2017), pp.196-206.
- ¹⁴ B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, "Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions", *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, (2008), pp. 1-959.
- ¹⁵ N. Candu, M. El Fergani, M. Verziu, B. Cojocaru, B. Jurca, N. Apostol, "Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts.", *Catalysis Today*, 325 (2019), pp. 109-116.
- ¹⁶ H. Kim, S. Kim, G. Jeong, "Catalytic conversion of glucose into levulinic and formic acids using aqueous Brønsted acid.", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63 (2018), pp. 48-56.
- ¹⁷ O. Ajao, M. Marinova, O. Savadogo, J. Paris, "Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies.", *Industrial Crops and Products*, 126 (2018), pp. 250-260.
- ¹⁸ H. Wang, Y. Pu, A. Ragauskas, B. Yang, "From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects.", *Bioresource Technology*, 271(2019), pp. 449-461.
- ¹⁹ S. Darda, T. Papalás, A. Zabaniótou, "Biofuels journey in Europe: Currently the way to low carbon economy sustainability is still a challenge.", *Journal of Cleaner Production*, 208 (2019), pp. 575-588.

- ²⁰ P. Bórawski, A. Bedycka-Bórawska, E. Szymańska, K. Jankowski, B. Dubis, J. Dunn, "Development of renewable energy sources market and biofuels in The European Union.", *Journal of Cleaner Production*, 228 (2019), pp. 467-484.
- ²¹ D. Singh, D. Sharma, S. Soni, S. Sharma, D. Kumari, "Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review.", *Fuel*, 253 (2019), pp. 60-71.
- ²² J. Fonseca, J. Teleken, V. de Cinque Almeida, C. da Silva, "Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification.", *Energy Conversion and Management*, 184 (2019), pp. 205-218.
- ²³ Y. Qing, H. Lu, Y. Liu, C. Liu, B. Liang, W. Jiang, "Production of glycerol carbonate using crude glycerol from biodiesel production with DBU as a catalyst.", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26 (2018), pp.1912-1919.
- ²⁴ S. Marx, "Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review.", *Fuel Processing Technology*, 151 (2016), pp. 139-147.
- ²⁵ M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, "From Glycerol to Value-Added Products.", *ChemInform*, 46 (2007), pp. 4434-4440.
- ²⁶ M. Anitha, S. Kamarudin, N. Kofli, "The potential of glycerol as a value-added commodity.", *Chemical Engineering Journal*, 295 (2016), pp.119-130.
- ²⁷ D. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 87th edn., Boca Raton, 2006.
- ²⁸ M. Monteiro, C. Kugelmeier, R. Pinheiro, M. Batalha, A. da Silva César, "Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 88 (2018), pp. 109-122.
- ²⁹ B. Bewley, A. Berkaliev, H. Henriksen, D. Ball, L. Ott, "Waste glycerol from biodiesel synthesis as a component in deep eutectic solvents.", *Fuel Processing Technology*, 138 (2015), pp. 419-423.
- ³⁰ M. Ricciardi, D. Cespi, M. Celentano, A. Genga, C. Malitesta, A. Proto, C. Capacchione, R. Cucciniello, "Bio-propylene glycol as value-added product from Epicerol® process.", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6 (2017), pp. 10-13.

- ³¹ I. Schuster, M. Eggersdorfer, NISHINBO INDUSTRIES Inc, BASF SE, Sanyo Electric Co Ltd, Preparation of 1,2-propanediol 1994, US5616817A
- ³² Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis.", *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011), pp.179-190.
- ³³ C. Bandinelli, B. Lambiase, T. Tabanelli, J. De Maron, N. Dimitratos, F. Basile, P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, F. Cavani, "A study of the oxidehydration of 1,2-propanediol to propanoic acid with bifunctional catalysts." *Applied Catalysis A, General*, 585 (2019), pp. 1-9.
- ³⁴ W. Bauer, "Methacrylic Acid and Derivatives.", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011, vol. 23, pp. 10.
- ³⁵ R. Wilczynski, J. J. Juliette, "Methacrylic Acid and Derivatives.", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003, vol. 16, pp. 246.
- ³⁶ M. Stickler, T. Rhein, "Polymethacrylates", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, vol. 29, pp. 341-354.
- ³⁷ K. Nagai, "New developments in the production of methyl methacrylate.", *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001), pp. 367-377.
- ³⁸ N. Tindale, G. R. Eastham, Lucite International UK Ltd, A continuous process for the carbonylation of ethylene 2011, WO2013093472A1.
- ³⁹ S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott, G. J. Kelly and B. P. Williams, Lucite International UK Ltd, Catalysts for the production of unsaturated acids or esters, 1998, US6544924B1.
- ⁴⁰ S. Ghosh, V. Uday, A. Giri, S. Srinivas, "Biogas to methanol: A comparison of conversion processes involving direct carbon dioxide hydrogenation and via reverse water gas shift reaction.", *Journal of Cleaner Production*, 217 (2019), pp. 615-626.
- ⁴¹ C. Mota, R. Monteiro, E. Maia, A. Pimentel, J. Miranda, R. Alves, "Carbon Dioxide as a Feedstock for the Chemical Industry. Production of Green Methanol.", *Revista Virtual de Química*. 6 (2014), pp. 44-59.

- ⁴² M. Ai, "Formation of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol.", *Catalysis Today*, 111 (2006), pp. 398-402.
- ⁴³ W. Ueda, T. Yokoyama, H. Kurokawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, "Alkenylation of active methyl or methylene compounds with methanol over metal ion-containing magnesium oxide catalysts.", *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 29 (1986), pp. 72-79.
- ⁴⁴ R. Kumar, N. Enjamuri, S. Shah, A. S. Al-Fatesh, J. Bravo-Suàrez, B. Chowdhury, "Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysis", *Catalysis Today*, 302 (2018), pp. 16-49.
- ⁴⁵ M. Gilkey, B. Xu, "Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading", *ACS Catalysis*, 6 (2016), pp. 1420-1436.
- ⁴⁶ T. Tabanelli, S. Passeri, S. Guidetti, F. Cavani, C. Lucarelli, F. Cargnoni, M. Mella, "A cascade mechanism for a simple reaction: The gas-phase methylation of phenol with methanol", *Journal of Catalysis*, 370 (2019), pp. 447-460.