



Tommaso Tabanelli

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"
Università degli Studi di Bologna
tommaso.tabanelli@unibo.it

UTILIZZO DI ALCOLI A CATENA CORTA IN PROCESSI INNOVATIVI IN FASE VAPORE

Gli alcoli a catena corta rappresentano i reagenti ideali per promuovere sia le reazioni di alchilazione di substrati selezionati, sia come agenti riducenti alternativi all'idrogeno molecolare, in processi operanti in continuo, in fase vapore. Accumunate dagli stessi reagenti, alchilazioni e riduzioni trovano diversi punti di contatto che devono essere presi in considerazione al fine di migliorare la sostenibilità di entrambi gli approcci.

Introduzione

Gli alcoli a catena corta, principalmente metanolo (MeOH) ed etanolo (EtOH), sono impiegati in una vasta gamma di processi chimici. Grazie a questa versatilità di utilizzi la loro importanza è in continua crescita. Inoltre, nonostante questi alcoli fossero tradizionalmente prodotti a partire da fonti fossili, quali syngas ed etilene, attualmente stanno prendendo piede strategie sintetiche alternative a partire da biomasse lignocellulosiche (per ottenere EtOH) o da anidride carbonica (idrogenazione a MeOH) [1-4].

Tra i processi catalitici che coinvolgono l'utilizzo di alcoli leggeri, quelli operanti in continuo, in fase vapore, utilizzando sistemi catalitici eterogenei hanno dimostrato di poter giocare un ruolo chiave nel favorire lo sviluppo di una bioraffineria integrata ed efficiente. Questi processi permettono di lavorare a pressione atmosferica in un ampio intervallo di temperature, con produttività spesso più elevate ed una più facile implementazione a livello industriale in fase di *scale-up*. In questa categoria di processi annoveriamo l'alchilazione di substrati (ad esempio aromatici) e la *Catalytic Transfer Hydrogenation* (CTH) per la riduzione di molecole piattforma selezionate (come furfurale o acido levulinico).

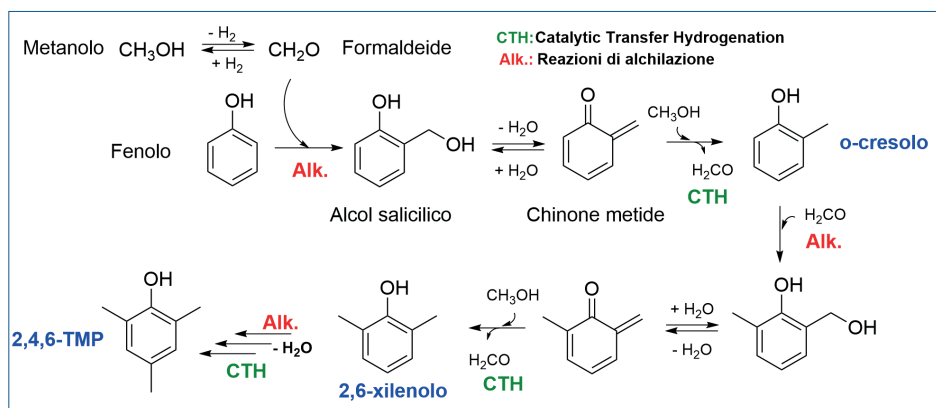
Lo sviluppo dei processi di alchilazione

I processi di alchilazione sono stati ampiamente studiati sin dalla scoperta della reazione di Frie-

del-Crafts nel 1877. Da allora molti sforzi sono stati incentrati alla sostituzione sia degli agenti alchilanti tradizionali (es. alogenuri alchilici) che della catalisi omogenea (es. acidi di Lewis) allo scopo di evitare la produzione di quantità stechiometriche di rifiuti inorganici da smaltire. In questo contesto, gli alcoli vengono considerati gli agenti alchilanti ideali, portando alla formazione di acqua come coprodotto [5]. Per quanto riguarda le reazioni di alchilazione effettuate in fase vapore, lo stato dell'arte è rappresentato dalla metilazione del fenolo con MeOH. Questa reazione consente di ottenere cresoli (mono-metilati), xilenoli (di-metilati) e tri-metilfenoli (TMP), prodotti ad elevato valore aggiunto con applicazioni in campo agrochimico, polimerico o farmaceutico. Questo processo, portato su scala industriale da General Electric e Asahi Kasei, è stato il primo esempio virtuoso di sostituzione elettrofila aromatica utilizzando un alcol.

Nonostante il meccanismo generalmente accettato per questo tipo di reazioni preveda l'attivazione del metanolo (sottoforma di CH_3^+) da parte del protone acido del fenolo, è stato recentemente dimostrato il ruolo chiave della formaldeide (FA), prodotta *in situ* a partire da MeOH, nell'alchilazione di substrati attivati in presenza di catalizzatori basici e/o con proprietà redox. È proprio la FA il vero agente alchilante per il fenolo, utilizzando i cataliz-

A Tommaso Tabanelli è stato conferito il Premio "Robert K. Grasselli" 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.



Schema 1 - Meccanismo di metilazione del fenolo con metanolo su sistemi catalitici eterogenei basici e/o redox

zatori impiegati industrialmente a base di ossido di magnesio (oppure ossidi misti di Mg, Fe, Cr, Mn, Cu) e di vanadati (es. FeVO_4) [6]. La reazione procede mediante l'attacco nucleofilo da parte delle posizioni attivate dell'anello aromatico sul carbonio carbonilico della FA, portando alla formazione di alcol salicilico, il quale va rapidamente incontro ad una serie di reazioni consecutive, tra cui disidratazione e riduzione del doppio legame tramite H-transfer da parte dello stesso MeOH con conseguente formazione di cresoli, i quali possono ricominciare il ciclo catalitico e portare alla formazione dei prodotti poli-metilati (Schema 1) [7].

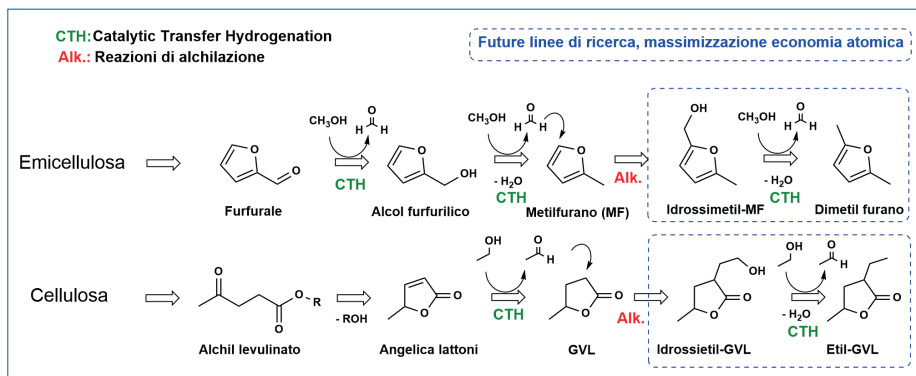
Un altro materiale che ha dimostrato di possedere una peculiare attività catalitica nella deidrogenazione degli alcoli in fase vapore è l'ossido di gallio (Ga_2O_3) [8]. Purtroppo il Ga è considerato un elemento con delle criticità, a causa della sua produzione limitata e delle sue molteplici applicazioni in prodotti high-tech [9]. Tuttavia l'inclusione di piccole quantità di Ga nel reticolo dell'ossido di magnesio (ottenendo, quindi, un ossido misto Mg/Ga/O), si è dimostrata sufficiente per promuovere fortemente la deidrogenazione del MeOH a formaldeide, portando ad un notevole aumento delle rese in TMP rispetto a MgO [10].

La Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) come strategia di valorizzazione di molecole piattaforma di origine rinnovabile

Negli ultimi dieci anni, la reazione di CTH con alcoli si è dimostrata essere un'interessante strategia per la riduzione di substrati di origine rinnovabile,

alternativa rispetto alle idrogenazioni effettuate operando ad elevate pressioni di idrogeno e in presenza di catalizzatori contenenti metalli nobili. Al contrario, la reazione di CTH viene favorita da catalizzatori eterogenei relativamente economici, come ossidi metallici, purché caratterizzati dalla presenza di coppie acido-base di Lewis di opportuna forza. La reazione avviene, infatti, tramite

un meccanismo concertato in cui l'alcol (agente riducente o "H-donor") ed il substrato contenente un gruppo carbonilico riducibile vengono adsorbiti entrambi sul catalizzatore, creando un complesso a sei termini che facilita lo scambio di idruri, portando quindi alla riduzione del composto carbonilico e alla contemporanea ossidazione dell'alcol alla corrispondente aldeide (o chetone) [11, 12]. Tuttavia, il vero potenziale di questo approccio è stato per lunghi anni sottovalutato, principalmente per via di due aspetti. In primo luogo, viene utilizzato soprattutto isopropanolo (*i*-PrOH), attualmente ottenuto principalmente dall'idratazione del propilene, come H-donor [13]. Ciò è dovuto alla maggiore reattività degli alcoli secondari per la reazione in esame, per via della più efficiente stabilizzazione dell'intermedio carbocationico formatosi durante il processo [14]. Il secondo e principale svantaggio risiede nel metodo di conduzione delle reazioni di CTH: la maggioranza dei lavori presenti in letteratura propone l'utilizzo di reattori batch (autoclavi) operanti in fase liquida. Tuttavia, alle temperature richieste per la reazione di CTH (generalmente $T > 180^\circ\text{C}$), è necessario lavorare ad elevate pressioni al fine di mantenere gli alcoli in fase liquida. Per tutti questi motivi, un drastico cambio di strategia è cruciale per migliorare la sostenibilità dei processi di CTH, in particolare: (i) trovando catalizzatori in grado di attivare efficacemente alcoli a corta catena, come EtOH e MeOH e (ii) sviluppando processi in continuo in grado di aumentare la produttività, lavorando in fase vapore e a pressione atmosferica.



Schema 2 - Reazioni di CTH di furfurale con MeOH per ottenere metil e dimetil furano (in alto), reazione di CTH di esteri dell'acido levulinico con etanolo per ottenere GVL

Pochissimi lavori riportati in letteratura seguono queste linee guida. Ad esempio, il furfurale è stato selettivamente ridotto a 2-metilfurano (75% di resa) utilizzando MeOH come H-donor e FeVO_4 come catalizzatore [15]. D'altra parte, gli esteri dell'acido levulinico, ottenibili direttamente dalla cellulosa mediante alcolisi [16], sono stati ridotti con successo con EtOH (e bio-EtOH) in fase vapore, portando a rese in γ -valerolattone (GVL) di circa il 60%, utilizzando ossido di zirconio come catalizzatore (Schema 2) [17].

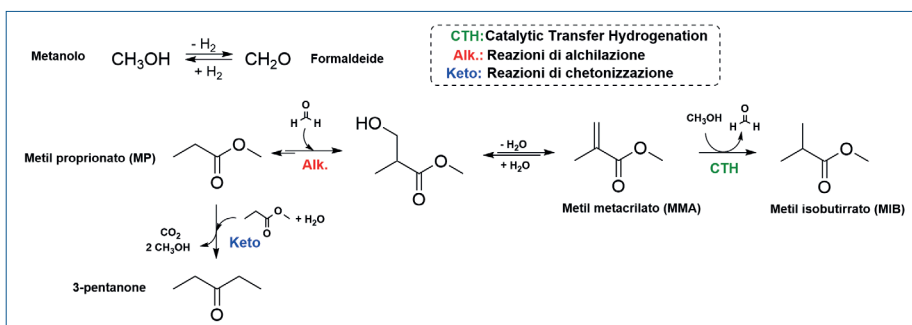
Reazioni di alchilazione e CTH: punti di contatto e sviluppi futuri

In molte delle reazioni precedentemente citate, alchilazioni e CTH si verificano contemporaneamente nello stesso reattore susseguendosi in uno schema di reazione spesso molto complesso. Infatti, entrambe le reazioni condividono non solo gli stessi reagenti, gli alcoli, ma anche le corrispondenti aldeidi, queste ultime, però, con ruoli diversi. Nelle reazioni di alchilazione, l'alcol deve prima andare incontro a deidrogenazione per ottenere l'aldeide, vero agente alchilante reattivo; al contrario, nel caso delle CTH, l'aldeide è il co-prodotto della reazione di riduzione del substrato per mezzo del trasferimento di idruro da parte dell'alcol. In altre parole, il processo che andrà a prevalere dipende dall'attenta progettazione delle proprietà del catalizzatore e dal controllo delle tempistiche dei fenomeni coinvolti. In alcuni casi è necessario che si verifichino entrambe le rea-

zioni, come nell'esempio della metilazione del fenolo, in cui la reazione di CTH è cruciale per ottenere i gruppi metilici sull'anello aromatico a seguito dell'attacco della FA. In altri, queste due reazioni possono entrare in competizione tra loro, come nel caso dei processi di alchilazione di substrati riducibili. Il metil metacrilato (MMA), ad esempio, può essere prodotto tramite reazione di idrosialchilazione di metilpropionato e FA, prodotta *in situ* mediante deidrogenazione di MeOH, su sistemi catalitici eterogenei contenenti Ga. Tuttavia, a differenza della metilazione del fenolo, in questo caso il doppio legame ottenuto in seguito alla disidratazione deve essere preservato. Questo aspetto è complicato proprio dalle reazioni di CTH che portano alla formazione di metil isobutirrato come uno dei principali sottoprodotti (Schema 3) [18]. In futuro CTH e alchilazioni potranno essere coordinate ed ottimizzate al fine di ottenere un effetto sinergico, promuovendo la completa incorporazione dell'alcol nel prodotto finale, aumentando l'economia atomica, la sostenibilità e l'integrazione di entrambi i processi (come nel caso della sintesi di etil-GVL, un potenziale bio-carburante, Schema 2).

Ringraziamenti

L'Autore ringrazia sentitamente il Gruppo Interdivisionale di Catalisi (GIC) della Società Chimica Italiana per avergli attribuito il premio in memoria del prof. Robert Karl Grasselli (edizione 2021) per i risultati conseguiti nel settore della catalisi eterogenea in fase gas.



Schema 3 - Sintesi di MMA a partire da MP e MeOH



BIBLIOGRAFIA

- [1] M.P. Naghshbandi, M. Tabatabaei *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, **115**, 109353.
- [2] A. Fasolini, R. Cucciniello *et al.*, *Catalysts*, 2019, **9**, 1.
- [3] P. Borisut, A. Nuchitprasittichai, *Front. Energy Res.*, 2019, **7**, 1.
- [4] G. Leonzio, E. Zondervan, P.U. Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 7915.
- [5] S. Barman, N.C. Pradhan, J.K. Basu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7313.
- [6] R. Häggblad, J.B. Wagner *et al.*, *J. Catal.*, 2008, **258**, 345.
- [7] T. Tabanelli, S. Passeri *et al.*, *J. Catal.*, 2019, **370**, 447.
- [8] L. Izzo, T. Tabanelli *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 3433.
- [9] M. Frenzel, M.P. Ketris *et al.*, *Resour. Policy*, 2016, **47**, 38.
- [10] T. Tabanelli, S. Cocchi *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2018, **552**, 86.
- [11] M.S. Gyngazova, L. Grazia *et al.*, *J. Catal.*, 2019, **372**, 61.
- [12] B. Garcia, J. Moreno *et al.*, *Top Catal.*, 2019, **62**, 570.
- [13] D.B. Kaymak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 1957.
- [14] M.J. Gilkey, B. Xu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1420.
- [15] L. Grazia, D. Bonincontro *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4412.
- [16] L. Zhou, D. Gao *et al.*, *Cellulose*, 2020, **27**, 1451.
- [17] T. Tabanelli, E. Paone *et al.*, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 9937.
- [18] J. De Maron, M. Eberle *et al.*, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 1790.

Short-chain Alcohols in Innovative Gas-Phase Processes

The goal of increasing the sustainability of the chemical processes is an imperative driving force in both academic and industrial research. In this context, biobased alcohols are both the ideal and most environmentally sustainable alkylating agents for activated substrates and the most promising reducing agents in alternative to molecular hydrogen.

ISTRUZIONI PER GLI AUTORI

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

TESTI

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagine, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.

[4] Chemical Marketing Reporter, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.

[5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it