



Vincenzo Russo^a, Nicola Scotti^b, Tommaso Tabanelli^c,
Raffaele Cucciniello^d, Claudia Antonetti^e*

^aDipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Napoli Federico II

^bConsiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta", Milano

^cDipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum Università di Bologna

^dDipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli", Università di Salerno

^eDipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa

*claudia.antonetti@unipi.it

PRIN LEVANTE 2020: VALORIZZAZIONE DELL'ACIDO LEVULINICO ATTRAVERSO TECNOLOGIE INNOVATIVE

Il progetto LEVANTE si focalizza sullo sviluppo di nuovi processi catalitici volti alla valorizzazione dell'acido levulinico e dei suoi esteri verso tre classi di composti: i rispettivi chetali, l'acido difenolico, il γ -valerolattone e i successivi prodotti di riduzione. Il progetto LEVANTE sarà sviluppato in accordo con i principi della green chemistry e della sostenibilità dei processi produttivi, aprendo così la strada a tecnologie innovative per la completa valorizzazione di tale composto.

Introduzione

L'acido levulinico (LA) e i suoi esteri (LE) sono alcuni dei più promettenti building blocks ottenibili da biomassa lignocellulosica e nel 2004 il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha identificato LA come uno dei 12 potenziali *platform chemicals* al centro del concetto di bioraffineria [1]. Infatti, LA è un valido intermedio per la produzione di svariati composti con applicazioni nei settori dei biocarburanti, fragranze, solventi, prodotti farmaceutici, monomeri e plastificanti [2]. Generalmente la sintesi di LA avviene a partire da zuccheri esosi e la sua produzione commerciale prevede l'impiego di alte temperature e pressioni in presenza di un acido forte come catalizzatore. Oggi, diverse aziende sintetizzano LA e una di queste, la GFBiochemicals, che sostiene il progetto LEVANTE, ha avviato la sua produzione nel 2015. I primi ricercatori che capirono le potenzialità di LA come *platform chemical* per una vasta gamma di applicazioni furono L.E. Manzer, T. Werpy and G.R. Petersen ed oggi lo sviluppo di nuovi processi di conversione e valorizzazione di LA sono essenziali per creare nuovi mercati, ovviamente in parallelo

con l'efficiamento delle bioraffinerie destinate alla sua produzione. In questo contesto si colloca proprio il progetto LEVANTE che a partire da LA/LE si focalizza sulla sintesi di promettenti composti quali i chetali, l'acido difenolico (DPA) e il γ -valerolattone e i successivi prodotti di riduzione (GVL-RP). Riguardo alla produzione dei chetali a partire da LA/LE con polioli, ad oggi numerosi catalizzatori acidi sono stati testati, ma diverse problematiche sono ancora irrisolte, come la loro scarsa stabilità termica, la bassa selettività e riciclabilità [3]. Riguardo alla sintesi del DPA, ad oggi la reazione di condensazione fra LA e fenolo in presenza di catalizzatori acidi non porta selettivamente alla formazione dell'isomero di interesse *p,p'*-DPA, ma alla produzione di una miscela di isomeri (*p,p'*, *o,p'* e *o,o'*) che diminuisce l'economia atomica del processo. Inoltre, l'uso di catalizzatori eterogenei è limitato a causa di bassa attività e stabilità e le condizioni di reazione impiegate risultano spesso severe [4]. Infine, riguardo alla produzione del GVL-RP da LA/LE, spesso tale riduzione è condotta con catalizzatori a base di metalli nobili e sotto pressione di H₂. La possibilità di utilizzare un alcol

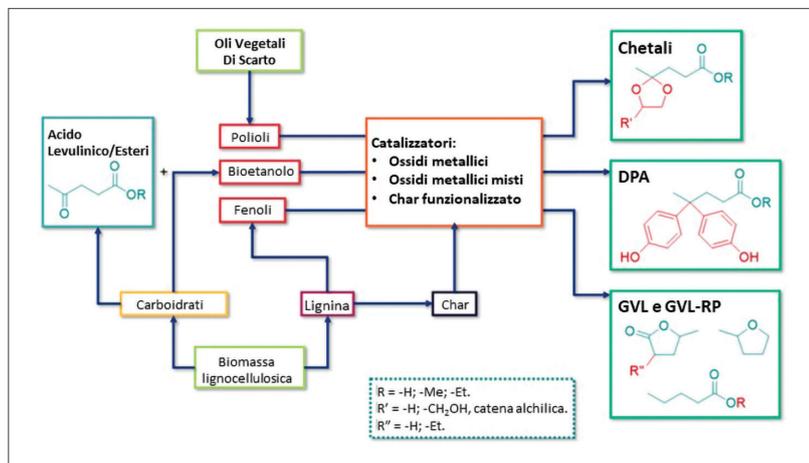


Fig. 1 - Schema dei processi studiati nel progetto LEVANTE

come donatore di idrogeno tramite la reazione catalitica di transfer di idrogeno (CTH) rappresenta una scelta più sicura e green ma, ad oggi, sono soprattutto impiegati alcol derivanti da risorse fossili [5]. Su questa base, LEVANTE si focalizza sullo sviluppo di nuovi processi sostenibili di conversione di LA nei prodotti target attraverso l'impiego di nuovi catalizzatori eterogenei, stabili, attivi e selettivi, in accordo con i principi della green chemistry (Fig. 1).

Descrizione del progetto Sintesi, funzionalizzazione e caratterizzazione dei catalizzatori

Parte fondamentale di LEVANTE sarà la sintesi e la caratterizzazione di catalizzatori innovativi a base di ossidi metallici e hydrochars (HC), eventualmente funzionalizzati. I primi verranno preparati tramite precipitazione in ambiente controllato, processi idrotermali e sol-gel, ottenendo così diverse fasi cristalline e materiali ad elevata area superficiale. Gli HC sono invece materiali carboniosi prodotti dalla carbonizzazione idrotermale di biomasse, eventualmente in presenza di un acido di Brønsted. Questi saranno ottenuti sia a partire da zuccheri modello sia a partire da biomasse lignocellulosiche reali di scarto (*Arundo donax* L. e gusci di nocciola), in grado di arricchire di funzionalità l'HC ottenuto, con gruppi furanici, fenolici e carbossilici. I materiali preparati verranno funzionalizzati allo scopo di modularne le proprietà acido-base attraverso l'introduzione di un metallo (chemisorbimento-idrolisi e incipient-wetness) e/o la solfonazione. La giusta combinazione tra il materiale

di partenza e la procedura di funzionalizzazione ci permetterà di guidare il cammino di reazione verso il prodotto desiderato, aumentando attività e selettività dei catalizzatori, o di intervenire migliorandone la stabilità. La comprensione della relazione attività-struttura sarà fondamentale alla progettazione di materiali innovativi e con performance migliorate. Per questo saranno indagati sia la natura dei siti attivi dei catalizzatori sia i processi legati alla loro disattivazione tramite tecniche come HRTEM, XPS, UV-Vis, BET e FT-IR con molecole sonda. Data l'importanza delle proprietà acido-base

dei catalizzatori, molta attenzione verterà sulle analisi TPD di CO_2 e NH_3 e su quelle FT-IR di piridina. Inoltre, allo scopo di chiarire i meccanismi di reazione, saranno studiate le interazioni tra la superficie dei catalizzatori e molecole di reagenti, ad esempio mediante DRIFT-MS.

Valorizzazione dell'acido levulinico - Sintesi dei chetali

In LEVANTE verranno sintetizzati due tipologie di chetali, scelti data la loro applicazione industriale: i) additivi per PVC, utilizzando glicerolo, ii) tensioattivi biodegradabili, utilizzando 1,2-dodecanedioolo. I chetali verranno sintetizzati a partire sia da LA che LE dato che il gruppo estereo limita la reazione secondaria di esterificazione che avviene su LA (Fig. 2). A tal fine, saranno testati catalizzatori sia commerciali che preparati *ad hoc* per ottenere chetali ad elevata selettività, studiandone successivamente la cinetica di reazione che sarà utilizzata per progettare reattori continui.

- Sintesi dell'acido difenolico

Il DPA, sostituto green del bisfenolo A, è tradizionalmente preparato tramite reazione di condensazione

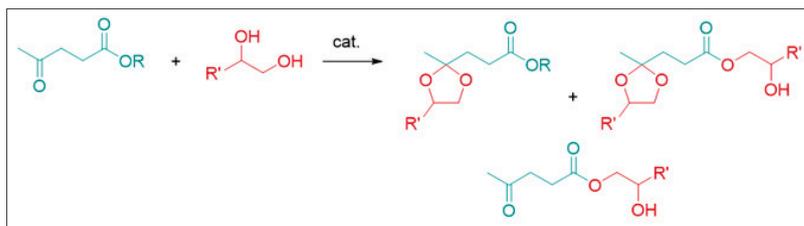


Fig. 2 - Schema della reazione di chetalizzazione dell'acido levulinico, $R = -H, -CH_3, -CH_2CH_3$

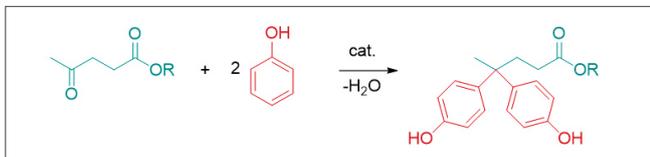
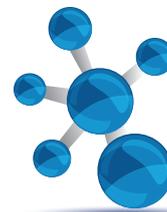


Fig. 3 - Schema della reazione di sintesi del DPA, R = -H, -CH₃, -CH₂CH₃

fra LA e il fenolo in presenza di acidi minerali omogenei, poco selettivi verso l'isomero *p,p'*. Risulta quindi urgente lo sviluppo di catalizzatori eterogenei, attivi e selettivi verso l'isomero *p,p'*. In quest'ottica, LEVANTE studierà ed ottimizzerà la reazione di sintesi del DPA in presenza di sistemi acidi eterogenei impiegando sia catalizzatori commerciali sia preparati *ad hoc*, al fine di incrementare la resa nell'isomero di interesse. A tale scopo saranno anche ottimizzate le condizioni di reazione ed impiegati fenoli sostituiti anche di origine naturale, incrementando così la sostenibilità dell'intero processo (Fig. 3).

- Sintesi del γ -valerolattone

e dei successivi prodotti di riduzione

Rispetto ai tradizionali processi che utilizzano H₂ ad alte pressioni, la reazione catalitica CTH è un'alternativa molto promettente per la sintesi di GVL e altri prodotti di riduzione a partire da LA/LE. Infatti, la CTH permette

di utilizzare bioalcoli come donatori di idrogeno, con ovvi vantaggi in termini di sostenibilità del processo. In questo contesto, LEVANTE ha come obiettivo quello di progettare catalizzatori eterogenei innovativi, attivi e stabili per la produzione di GVL utilizzando etanolo come agente riducente, lavorando sia in batch in fase liquida (autoclavi) sia in continuo in fase vapore. Questo approccio complementare potrà portare a risultati diversi e modulabili in termini di selettività rispetto al GVL o ad altri prodotti di interesse, come gli esteri valerici e il 2-metiltetraidrofurano. Le condizioni di reazione verranno ottimizzate e una particolare attenzione verrà attribuita alla comprensione di eventuali fenomeni di disattivazione in modo da intervenire a monte, ottimizzando il design e le proprietà del catalizzatore al fine di ottimizzare il tempo di vita dello stesso (Fig. 4).

Sviluppo dei processi in flusso

Per i tre prodotti target di LEVANTE (chetali, DPA e GVL-RP) sarà studiato lo scale-up di processo e realizzati i prototipi per lavorare in continuo in fase liquida. In particolare, la sintesi del DPA e dei prodotti GVL-RP sarà effettuata in reattori a letto fisso convenzionali, mentre la sintesi dei chetali di LA/LE, che sono *specialities* contraddistinti da volumi da produrre inferiori rispetto al DPA e ai GVL-RP,

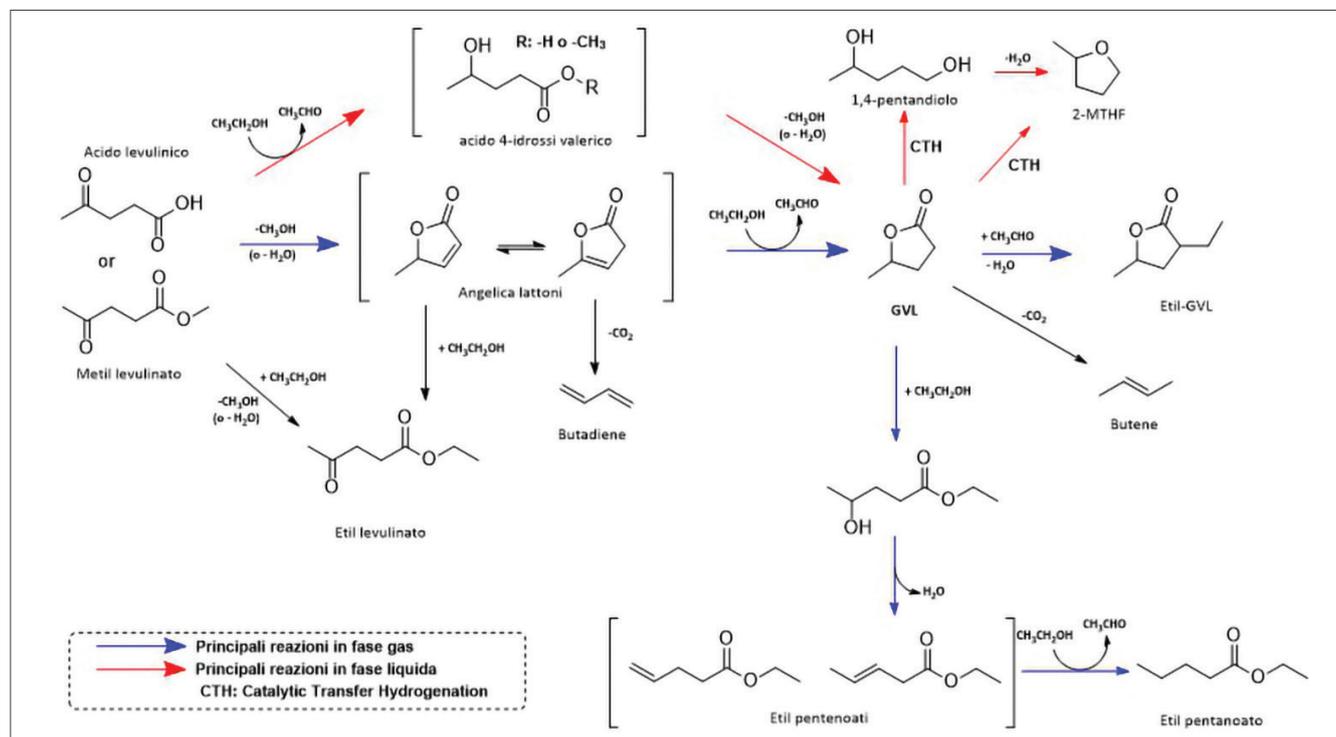


Fig. 4 - Schema di reazioni per CTH da LA/LE usando etanolo come donatore di idrogeno

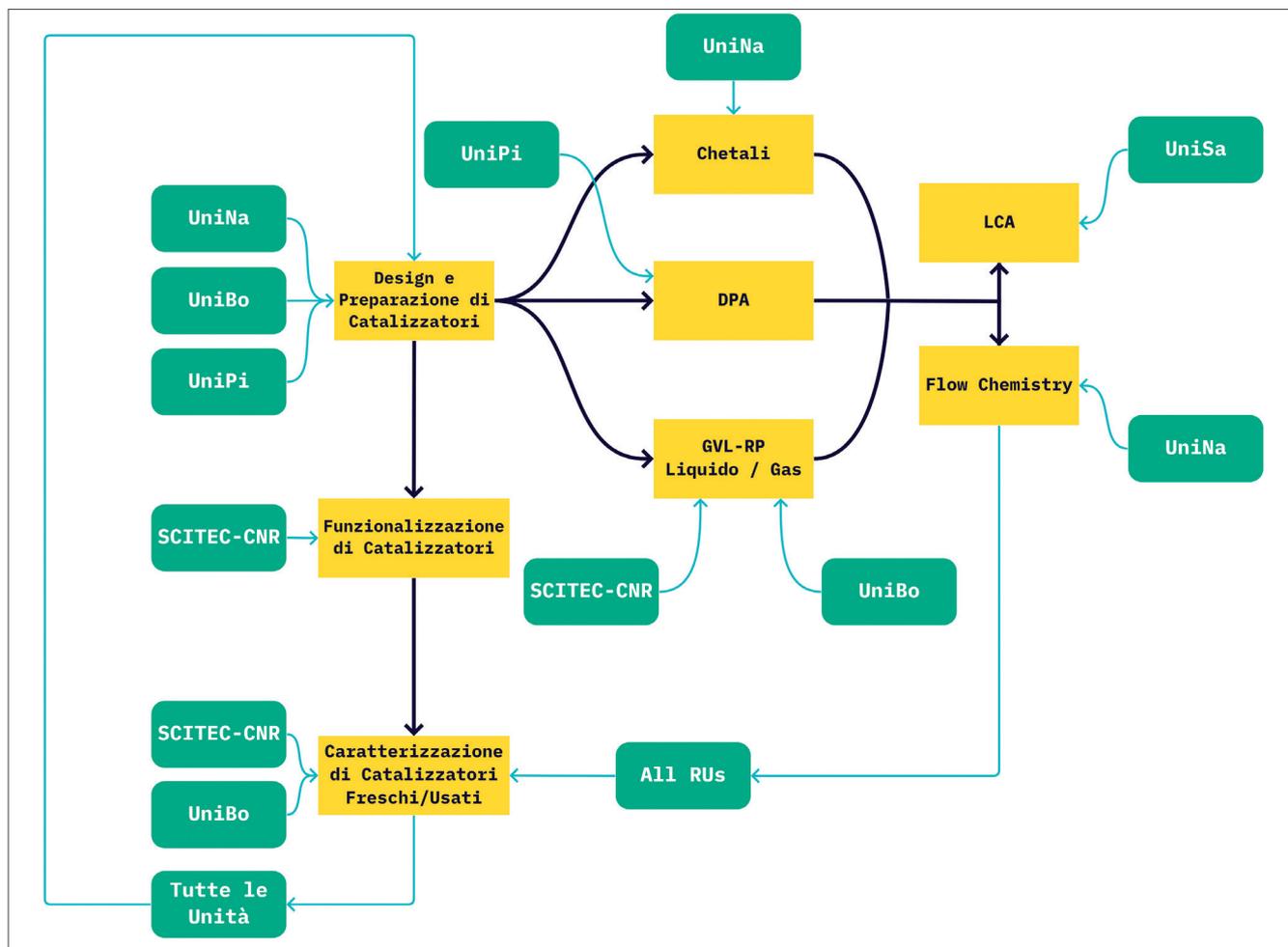


Fig. 5 - Modalità di integrazione e collaborazione fra le unità di ricerca coinvolte in LEVANTE

sarà condotta usando millireattori. Questi ultimi sono, infatti, reattori caratterizzati da un rapporto lunghezza/diametro elevato, configurazione che permette di lavorare in condizioni di fluidodinamica ideale, ottenendo così migliori prestazioni rispetto ai reattori a letto fisso tradizionali.

Analisi LCA

L'analisi di ciclo di vita (LCA) su scala di laboratorio rappresenta uno dei punti chiave del progetto di ricerca e sarà impiegata al fine di valutare gli impatti ambientali connessi alle diverse vie di sintesi investigate. In particolar modo, verrà impiegata per studiare quale approccio sintetico è più sostenibile confrontando le vie di sintesi tradizionali (generalmente basate su impiego di sostanze derivanti dal petrolio) con le nuove proposte basate sulla conversione di LA/LE. L'analisi LCA sarà quindi utilizzata come strumento di screening per identificare

i percorsi con maggiore potenziale in termini di sostenibilità e supporto al processo decisionale.

Conclusioni

In conclusione, il progetto LEVANTE apre la strada a nuovi processi catalitici volti alla valorizzazione di LA/LE ed è connotato da un alto grado di integrazione e collaborazione fra le varie unità di ricerca: Università di Pisa, Napoli, Bologna, Salerno e CNR-SCITEC (Fig. 5). Oggi, LA è uno dei più promettenti building blocks derivante da biomassa lignocellulosica, al centro del concetto di bioraffineria, per la produzione di svariati composti con applicazioni nei settori dei biocarburanti, fragranze, solventi, prodotti farmaceutici, monomeri e plastificanti. I risultati attesi dal progetto sono molteplici: a) sviluppare nuovi catalizzatori eterogenei di metalli non nobili performanti e stabili, inclusi i sistemi derivati da biomasse, per la trasformazione di LA/

LE in una serie di prodotti a valore aggiunto quali chetali, DPA, GVL-RP; b) ampliare le conoscenze scientifiche in termini di meccanismi di reazione e relazioni struttura-attività; c) sviluppare reattori a flusso continuo per la trasformazione efficiente ed economica di LA/LE; d) rafforzare le collaborazioni industriali in corso e crearne di nuove con l'obiettivo di implementare le procedure investigate su più ampia scala fornendo materiale contenente tutte le informazioni chiave riguardanti i processi ottimizzati (rese, produttività, analisi LCA). Tutti questi risultati saranno oggetto di pubblicazioni scientifiche e/o brevetti e materiale da presentare a convegni internazionali e nazionali e workshop dedicati.

BIBLIOGRAFIA

[1] T. Werpy, G. Petersen *et al.*, Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, in *Top Value Added Chemicals from Biomass*, T. Werpy, G. Petersen (Eds.), Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, US Department of Energy,

Washington, DC, USA, 2004, vol. 1, pp. 1-67.
[2] C. Antonetti, D. Licursi *et al.*, *Catalysts*, 2016, **6**, 196.
[3] A.S. Amarasekara, M.A. Animashaun, *Catal. Lett.*, 2016, **146**, 1819.
[4] S. Van De Vyver, J. Geboers *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3497.
[5] J. Song, L. Wu *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1626.

PRIN LEVANTE 2020: Levulinic Acid Valorization through Advanced Novel Technologies

The project LEVANTE deals with the development of new catalytic processes for the valorization of levulinic acid and its esters towards three classes of compounds: levulinic ketals, diphenolic acid and γ -valerolactone together with other reduction products. LEVANTE project will be developed in line with the principles of green chemistry to assess the environmental impacts of the investigated processes, opening the way to innovative levulinic acid valorization technologies.

OZONE TECHNOLOGIES

Chemical Industries

Tecnologia ad Ozono
Affidabilità
Innovazione
Personalizzazione
Post vendita in tutto il mondo



OZACQUA 5F UV
150m³/h

AERAQUE S.r.l.
Via F. Barbieri, 24/B - 27040 Pinarolo Po (PV) - ITALY
Tel: +39 0383 197 5439 - web: www.aeraque.com

AERAQUE

