

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

“Catalizzatori per la produzione di esteri da oli e grassi vegetali e animali”

a nome: Consorzio Interuniversitario Reattività Chimica e Catalisi

di nazionalità Italiana

domiciliata in Via Cintia 80126 Napoli

inventori: Francesco Ruffo, Maria Elena Cucciolito, Vincenzo Benessere, Matteo Lega, Giovanni Dal Poggetto, Riccardo Tesser, Rosa Turco, Martino Di Serio

---000---

Campo tecnico dell'invenzione

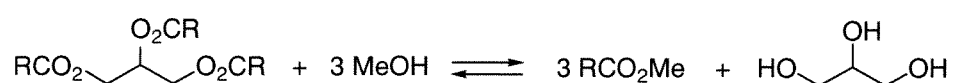
La presente invenzione è relativa a catalizzatori per la produzione di esteri da oli vegetali o grassi animali contenenti acidi grassi liberi (anche il 20%). L'invenzione è anche relativa all'utilizzo di tali esteri in particolare per la produzione di biodiesel da oli a elevato contenuto di acidi grassi liberi (anche il 20%).

Arte nota

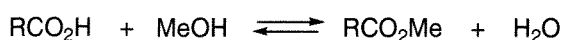
Gli oli vegetali sono costituiti da una miscela di esteri del glicerolo con acidi grassi (FA) di diverse lunghezze e con diversi gradi di insaturazione. Essi possono essere utilizzati per sintetizzare composti chimici, quali tensioattivi e lubrificanti, o biodiesel, attraverso la loro conversione in esteri metilici degli acidi grassi (FAME)[1].

Dal punto di vista economico ed industriale l'ottenimento di FAME da materia prima esausta, come residui oleosi di altre produzioni o oli vegetali non raffinati è particolarmente conveniente perché un rifiuto altamente inquinante si trasforma in una risorsa.

I FAME sono tipicamente ottenuti attraverso una reazione di trans-esterificazione



A livello industriale, la reazione viene convenzionalmente effettuata con catalizzatori alcalini omogenei [2,3], ma uno dei limiti di questo approccio può essere la loro neutralizzazione perché gli oli usati spesso contengono quantità significative di acidi grassi liberi (FFA). Pertanto, per eliminare gli FFA prima della transesterificazione si esegue una reazione di esterificazione degli acidi liberi nei corrispondenti esteri metilici



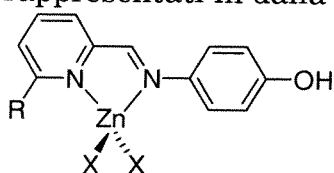
Tuttavia, questa procedura è spesso insoddisfacente, e complica il processo di produzione.

Per questo motivo, l'attenzione è stata recentemente focalizzata su catalizzatori acidi di Lewis, cioè sali di metalli che sono in grado di promuovere simultaneamente esterificazione e trans-esterificazione [4-14]. Studi approfonditi su catalizzatori

omogenei a base di Zn, Co, Pb, Mn, Ca, Mg hanno chiaramente dimostrato che l'acidità intrinseca del centro metallico ha un effetto determinante sulla sua attività [15].

Lo zinco è il metallo particolarmente preferito perché sufficientemente attivo e a bassa tossicità.

A questo scopo sono stati utilizzati anche leganti azotati [16] per incrementare l'attività dello zinco ottenendo i catalizzatori rappresentati in dalla Formula (I)



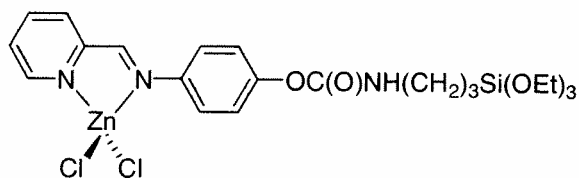
(I)

X= Cl, MeCO₂, CF₃CO₂, CF₃SO₃

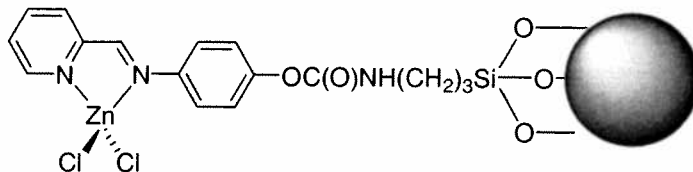
L'inconveniente principale di questa tecnologia è la rimozione del catalizzatore dai prodotti.

Una soluzione può essere quella di utilizzare catalizzatori eterogenei. Catalizzatori eterogenei a base di zinco sono stati proposti in letteratura ma il loro utilizzo è caratterizzato dalla necessità di temperature elevate (>180°C), come nel caso dell'ossido di zinco o dell'alluminato di zinco ottenuto supportando nitrato di zinco su allumina [17,18]. Inoltre tutti i catalizzatori proposti non possono essere utilizzati in presenza di concentrazioni elevate di acidi grassi liberi.

Per ottenere catalizzatori attivi a temperature inferiori, il complesso omogeneo dello zinco descritto dalla formula (II) è stato supportato sulla silice con la tecnica del grafting [19].



II



III

Il catalizzatore III si è dimostrato sufficientemente attivo a bassa temperatura (150°C) anche in presenza di concentrazioni di acidi liberi elevata, ma ha mostrato una perdita di attività nei cicli di reazione successivi.

Resta quindi la necessità di trovare catalizzatori attivi a bassa temperatura che siano resistenti agli acidi grassi liberi e che non siano soggetti a disattivazione.

Sommario dell'invenzione

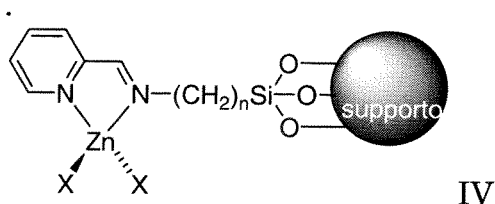
La presente invenzione è relativa alla sintesi ed uso di un catalizzatore per la produzione di esteri da materie prime costituite da oli e grassi vegetali e animali ad elevato contenuto di acidità libera. Il processo consiste nel miscelare la materia prima con un alcool e il catalizzatore per formare la miscela di reazione. Il catalizzatore è costituito da complessi di Zn ancorati su un supporto idrossilato (preferibilmente Silice). La miscela di reazione è quindi riscaldata alla temperatura di reazione che è inferiore a 200°C e preferibilmente compresa tra 120 e 170°C.

E' anche oggetto dell'invenzione il catalizzatore descritto, che permette di avere elevate conversioni di transesterificazione anche in presenza di una di concentrazione non trascurabile di acido libero, a temperature inferiori ai 200°C e ha dimostrato un'elevata stabilità e riciclabilità.

Ulteriori oggetti saranno evidenti dalla descrizione dettagliata dell'invenzione.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

E' stato trovato che sorprendentemente i catalizzatori (IV), contenenti un legante bidentato azotato di natura piridinimminica e due leganti anionici X di ugual natura



con X= Cl, Br, I, OAc, CF₃CO₂, CF₃SO₃, sono attivi e stabili nelle reazioni di transesterificazione.

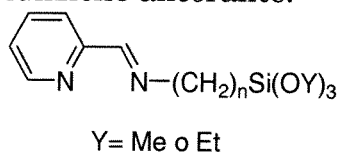
La lunghezza della catena metilenica nei catalizzatori (IV) può variare da n= 1 a n= 9 . Tuttavia, è preferito da n= 1 a n= 4.

Il supporto può essere preferibilmente una silice ma possono essere utilizzati anche gli altri supporti commerciali contenenti gruppi superficiali -OH, come ad esempio ma non limitatamente:

allumina, titania, silice zirconia. I supporti devono avere area specifica elevata (maggiore di 50 m²/g).

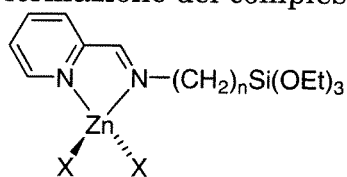
I catalizzatori (IV) possono essere ottenuti attraverso i tre stadi sintetici fondamentali seguenti:

(i) formazione del legante bidentato azotato contenente una funzione ancorante:



Il legante può essere preparato seguendo le indicazioni riportate in letteratura [20] che prevedono di porre a reagire a temperatura ambiente una quantità equimolare di piridin-2-carbossaldeide e di 3-(trietossisilil)alcan-1-ammina in solvente polare aprotico, come l'etere etilico, etere etilico (rapporto etere/reagenti = 20-5 g/g) temperatura ambiente per 10-20 ore. La soluzione è filtrata la soluzione è stata filtrata attraverso una colonna di solfato di sodio anidro, e successivamente il solvente è allontanato sotto vuoto;

(ii) coordinazione del sale di zinco tramite le funzioni azotate con formazione del complesso:



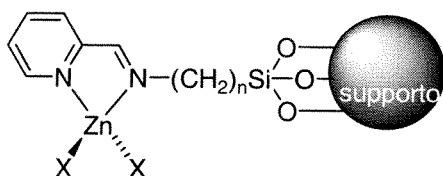
Il complesso si ottiene mescolando una quantità equimolare del legante prima descritto con di un sale di zinco (X₂Zn) in solvente

polare aprotico come il THF anidro a temperatura ambiente per un tempo compreso tra 30 minuti e 2 ore (rapporto solvente/reagenti = 20-10 g/g). Per il successivo recupero del prodotto finale si riduce il rapporto solvente/reagente a tra 6 e 3 g/g . Il complesso è precipitato per l'aggiunta di un solvente apolare aprotico come esano (rapporto esano/reagente = 20-10 g/g).

Il prodotto finale è purificato, in genere per filtrazione e lavaggio con esano.

(iii) grafting del complesso al supporto.

Il Catalizzatore (IV) viene ottenuto per grafting del complesso di zinco prima descritto su un supporto come ad esempio descritto in [19].



(IV)

Una miscela supporto/complesso/toluene anidro in un rapporto in peso 50-100/10-50/200-2000 g/g/g è agitata per 10-30 ore a temperatura di refluxo. Il solido viene separato, lavato con diclorometano per 10-20 ore in un apparato Soxhlet e poi asciugato sotto vuoto.

I catalizzatori IV così preparati sono attivi e stabili nella produzione di biodiesel da oli ad alto contenuto di acidi grassi. La peculiarità principale di questi catalizzatori è che sono stabili e danno luogo a fenomeni di disattivazione molto lenti anche in presenza di un'elevata acidità libera.

La reazione viene condotta tra 100 e 200°C, preferibilmente tra 140 e 180°C con un rapporto substrato/alcool (dove il substrato può essere olio vegetale, grassi animali anche ad elevato contenuto di acidi grassi liberi, e l'alcool può essere ma non preferenzialmente metanolo in massa compreso tra 30 e 1, preferibilmente tra 20 e 5, con una concentrazione di catalizzatore (IV) compresa tra un rapporto 0.005 e 0.2 catalizzatore/substrato in massa, preferibilmente tra 0.02 e 0.06. Al termine della reazione si ottiene una miscela di metil-esteri (biodiesel) e glicerina.

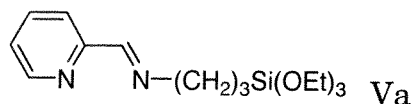
Il vantaggio dell'invenzione è che la resa in metil-esteri è elevata anche in presenza di acidi grassi liberi e che il catalizzatore eterogeneo può essere rimosso facilmente dalla miscela di reazione e riutilizzato.

Gli esempi seguenti sono dati ad illustrazione dell'invenzione e non sono da considerare limitativi della portata della medesima

Esempi

Esempio 1. Sintesi del legante (E)-N-(piridin-2-ilmetilene)-3-(trietossilil)propan-1-ammina, Va

Il legante Va

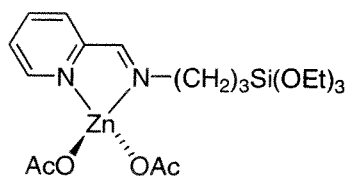


è stato preparato mescolando 10.7 g (0.100 mol) di piridin-2-carbossaldeide e 22.1 g (0.100 mol) di 3-(trietossisilil)propan-1-ammina in 200 mL di etere etilico. Dopo 18 ore di agitazione a temperature ambiente, la soluzione è stata filtrata attraverso una colonnina di solfato di sodio anidro, e il solvente è stato allontanato sotto vuoto. Il composto è stato isolato con resa quantitativa.

Caratterizzazione [s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; dd, doppio doppietto; q, quartetto; app, apparente]: ^1H NMR (dms o - d_6) δ : 8.59 (d, $^3J= 5.8$ Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.95 (d, $^3J= 7.2$ Hz, 1H), 7.80 (t, $^3J= 7.2$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $^3J= 7.2$ Hz, $^3J= 5.8$ Hz, 1H), 3.70 (q, $^3J= 6.9$ Hz, 6H), 3.59 (t, $^3J= 6.3$ Hz, 2H), 1.70 (app q, $^3J= 6.3$ Hz, 2H), 1.10 (t, $^3J= 6.9$ Hz, 9H), 0.57 (t, $^3J= 6.3$ Hz, 2H).

Esempio 2. Sintesi del complesso [Zn(acetato) $_2$ (E)-N-(piridin-2-ilmetilene)-3-(trietossilil)propan-1-ammina,] VIa (X= OAc)

Il complesso VIa è stato preparato mescolando 31.0 g (0.100 mol) di V e 18.3 g (0.100 mol) di acetato di zinco(II) in 200 mL di THF anidro. Dopo 1 ora di agitazione a temperatura ambiente, il volume della soluzione è stato ridotto a 50 mL sotto vuoto. Il complesso è stato precipitato per aggiunta di 200 mL di n-esano alla soluzione risultante. Il prodotto giallo è stato raccolto, lavato tre volte con 50 mL di n-esano e asciugato sotto vuoto (resa: 45 g, 91%). Il composto è stato conservato in essiccatore.



VIa con X=AcO

Caratterizzazione [s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; dd, doppio doppietto; q, quartetto; app, apparente]: ^1H NMR (dms o - d_6) δ : 8.69 (d, $^3J= 5.5$ Hz, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.21 (t, $^3J= 7.9$ Hz, 1H), 8.01 (t, $^3J= 7.9$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $^3J= 7.9$ Hz, $^3J= 5.5$ Hz, 1H), 3.75 (q, $^3J= 6.7$ Hz, 6H), 3.57 (t, $^3J= 6.3$ Hz, 2H), 1.80 (s, 6H), 1.72 (app q, $^3J= 6.3$ Hz, 2H), 1.14 (t, $^3J= 6.7$ Hz, 9H), 0.57 (t, $^3J= 6.3$ Hz, 2H).

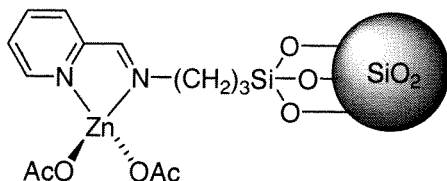
I complessi con gli altri sostituenti X indicati nella formula generale VI si ottengono analogamente a quanto indicato nell'esempio utilizzando i corrispondenti sali di zinco.

Esempio 3

Sintesi del catalizzatore omogeneo supportato con X =OAc

Una silice commerciale è stata pre-trattata a 300°C per 5 ore prima dell'uso, ottenendo una silice con una area specifica di 163 m^2/g e volume dei pori di 0.81 cm^3/g (analisi B.E.T.).

Il catalizzatore IVa



IVa

è stato preparato aggiungendo silice (80 g) a una soluzione di 24.7 g (0.0500 mol) di complesso V in 1.0 L di toluene anidro. La miscela

è stata tenuta in agitazione per 20 ore a riflusso. Il solido è stato poi separato, lavato con diclorometano per 16 ore in un apparato Soxhlet e asciugato sotto vuoto (88 g). L'analisi ICP ha rivelato la presenza del 2.4% in peso di Zn.

Catalizzatori con gli altri sostituenti X indicati nella formula generale VI si ottengono analogamente a quanto indicato nell'esempio utilizzando i corrispondenti complessi.

Esempio 4

Test per la transesterificazione di oli acidi (9.09 % w/w) con il catalizzatore IVa

E' stata realizzata una reazione test alimentando un reattore ad agitazione meccanica con 10 g di olio di soia, 1.0 g di acido oleico (olio acido al 9.09% w/w), 5.0 g o 20 g di metanolo e 0.56 g di catalizzatore IVa.

La temperatura di un bagno a ricircolo d'olio è stata impostata a 200°C, il che ha consentito al reattore di raggiungere la temperatura di 160°C in 20 minuti. Il reattore è stata mantenuto a questa temperatura per 2 ore, al termine delle quali è stato raffreddato rapidamente a temperatura ambiente.

La miscela di reazione è stata rimossa dal reattore lasciando il catalizzatore VIa sotto forma di un solido umido. L'eccesso di metanolo è stato allontanato sotto vuoto dalla miscela di prodotti, e le conversioni risultanti sono state determinate usando la tecnica H-NMR [21].

Conversioni dell'84.8% e 93.5% sono state registrate rispettivamente per 5.0 e 20 g di metanolo. E' stata anche determinata l'acidità finale [22], che è risultata pari allo 0.88% e 0.82% in peso, rispettivamente per 5.0 e 20 g di metanolo.

Si nota inaspettatamente una elevata attività in esterificazione e transesterificazione del catalizzatore IVa.

Esempio 5

Test per il riciclo del catalizzatore IVa nella transesterificazione di oli acidi (9.09 w/w)

Dopo il primo test, è stata effettuata una prova di riciclo del catalizzatore rialimentando il reattore, contenente il catalizzatore IVa già usato, con 10 g di olio di soia, 1.0 g di acido oleico (olio acido al 9.09%), 5.0 g o 20 g di metanolo. La temperatura di un bagno a ricircolo d'olio è stata impostata a 200°C, il che ha consentito al reattore di raggiungere la temperatura di 160°C in 20 minuti. Il reattore è stata mantenuto a questa temperatura per 2 ore, al termine delle quali è stato raffreddato rapidamente a temperatura ambiente.

La miscela di reazione è stata rimossa dal reattore lasciando il catalizzatore IVa sotto forma di un solido umido. L'eccesso di metanolo è stato allontanato sotto vuoto dalla miscela di prodotti, e le conversioni risultanti sono state determinate usando la tecnica H-NMR [21] e la titolazione acido base [22].

Il riciclo è stato ripetuto altre volte, ottenendo i risultati complessivi riportati in tabella 1.

Tabella 1 Ricicli reazione di olio di soia acido con il cat. IV

Ciclo	MeOH (g)	Resa in FAME (%)	Acidità residua (%)
1°	5	84,8	0,88
2°	5	84,8	1,4
3°	5	84,8	1,1

1°	20	93,5	0,82
2°	20	93,5	1,1
3°	20	93,5	1,3

Si nota inaspettatamente una elevata attività in esterificazione e transesterificazione del catalizzatore VIa e contemporaneamente una elevata stabilità del catalizzatore.

Esempio 6

Test per la transesterificazione di oli acidi (20% w/w) con il catalizzatore IVa

E' stata realizzata una reazione test alimentando un reattore ad agitazione meccanica con 10 g di olio di soia, 2.5 g di acido oleico (olio acido al 20.0%), 5.0 g o 20 g di metanolo e 0.56 g di catalizzatore IVa. La temperatura di un bagno a ricircolo d'olio è

stata impostata a 200°C, il che ha consentito al reattore di raggiungere la temperatura di 160°C in 20 minuti. Il reattore è stata mantenuto a questa temperatura per 2 ore, al termine delle quali è stato raffreddato rapidamente a temperatura ambiente.

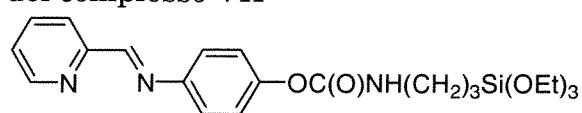
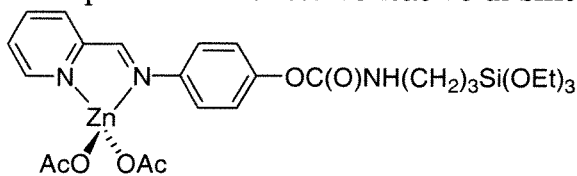
La miscela di reazione è stata rimossa dal reattore lasciando il catalizzatore sotto forma di un solido umido. L'eccesso di metanolo è stato allontanato sotto vuoto dalla miscela di prodotti, e le conversioni risultanti sono state determinate usando la tecnica H-NMR [21] e la titolazione acido base [22].

Conversioni dell'83% e del 93.0% sono state registrate rispettivamente per 5.0 e 20 g di metanolo. E' stata anche determinata l'acidità finale, che è risultata pari a 1.0% e 0.9% in peso, rispettivamente per 5.0 e 20 g di metanolo.

Anche con elevate acidità si osservano elevate conversioni in transesterificazione ed esetrificazione.

Esempio 7

Esempio di confronto. Tentativo di sintesi del complesso VII



VII

VIII

Per la sintesi del complesso VII sono stati mescolati 44.6 g (0.100 mol) di VIII [16] e 18.3 g (0.100 mol) di acetato di zinco(II) in 200 mL di THF anidro. Dopo 1 ora di agitazione a temperatura

ambiente, il volume della soluzione è stato ridotto a 50 mL sotto vuoto. Per aggiunta di 200 mL di n-esano alla soluzione risultante, precipita un solido, che caratterizzato tramite spettroscopia NMR risulta essere una miscela di composti di difficile identificazione.

Esempio 8

Esempio di confronto. Transesterificazione di oli acidi senza catalizzatori

Poiché alle temperature usate possono avere luogo reazioni omogenee o reazioni catalizzate dalle pareti di acciaio del reattore [2], è stata realizzata una reazione test alimentando un reattore ad agitazione meccanica con 10 g di olio di soia, 1.0 g di acido oleico (olio acido al 9.09% in peso) e 5.0 o 20 g di metanolo.

La temperatura di un bagno a ricircolo d'olio è stata impostata a 200°C, il che ha consentito al reattore di raggiungere la temperatura di 160°C in 20 minuti. Il reattore è stato mantenuto a questa temperatura per 2 ore, al termine delle quali è stato raffreddato rapidamente a temperatura ambiente.

La reazione è stata ripetuta alimentando il reattore con 8.8 g di olio di soia, 2.2 g di acido oleico (olio acido al 20.0% in peso) e 5.0 o 20 g di metanolo. Le conversioni risultanti sono state determinate usando la tecnica H-NMR [21] e la titolazione. I dati sono riportati in Tabella 2

Tabella 2 Reazione di olio di soia acido senza catalizzatore

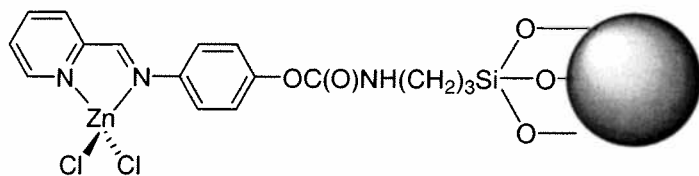
Acidità olio (%)	MeOH (g)	Resa in FAME (%)	Acidità residua (%)
9.09	5	17.0	5.2
9.09	20	6.5	7.3
20.0	5	32.0	8.0
20.0	20	15.3	12

Come si vede le rese in FAME sono molto inferiori rispetto a quelle ottenute nelle prove catalitiche. Anche la reazione di esterificazione è molto più lenta, come si può dedurre dall'elevata acidità residua.

Esempio 9

Esempio di confronto. Transesterificazione di oli acidi con catalizzatore descritto dall'arte nota (Catalizzatore III)

Il catalizzatore III è stato sintetizzato come descritto in [19].



III

Olio di soia (11,2 g), metanolo (5,00 g) e catalizzatore supportato III (0,56 g) vengono agitati (velocità 500 rpm) in un reattore di acciaio Parr Instrument. La temperatura nel reattore è stata aumentata da temperatura ambiente a 150°C in 35 min. Dopo 2 h, il reattore è

stato raffreddato e la miscela di reazione viene separato dal catalizzatore e analizzato. Olio di soia e metanolo sono stati aggiunti al catalizzatore residuo per prove successive. Le rese in FAME sono stati determinati mediante spettroscopia NMR [21] e la concentrazione FFA residua per titolazione [22].

Il sistema è stato provato nella transesterificazione di olio di soia, opportunamente acidificato mediante aggiunta di acido oleico (5,08 % w/w).

Dopo ogni ciclo catalitico, il reattore è stato raffreddato rapidamente e, dopo la rimozione della miscela di reazione, metanolo fresco e olio sono stati nuovamente aggiunti al catalizzatore residuo.

Condizioni di reazione, conversione e acidità residua sono riportati in Tabella 3

Tabella 3 Ricicli reazione di olio di soia acido con il cat. III

Ciclo	Acidità olio (%)	Resa in FAME (%)	Acidità residua (%)
1°	9,07	43,3	2,1
2°	9,07	41,7	3,3
3°	9,07	35,2	3,6
4°	9,07	30,3	4,3
5°	9,07	28,2	4,4

Dai dati di Tabella 1 (Esempio 5) che si riferisce alle attività dei nuovi catalizzatori oggetto di questo documento e dati di Tabella 3 che si riferisce a catalizzatori descritti nell'arte nota, si evince chiaramente che i nuovi catalizzatori sono più attivi e più stabili, rendendo possibile una loro applicazione industriale.

Riferimenti Bibliografici

- [1] Biorefinery: from Biomass to Chemicals and Fuels, Eds: M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil, de Gruyter (2012).
- [2] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy Fuels* 22 (2008) 207–217.
- [3] G. Santori, G. Di Nicola, M. Moglie, F. Polonara, *Appl. Energy* 92 (2012) 109–132.
- [4] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakaran, D.A. Bruce, J.G. Goodwin Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353–5363.
- [5] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy & Fuels* 22 (2008) 207–217.
- [6] C. Cordeiro, G. Carabajal Arizaga, L. Pereira Ramos, F. Wypych, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2140–2143.
- [7] Y.C. Sharma, B. Bhaskar Singh, J. Korstad, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 5 (2011) 69–92.
- [8] A. Singh Chouhan, A. Sarma, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4378–4399.
- [9] A. Macierzanka, H. Szelag, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7744–7753.
- [10] K. Jacobson, R. Gopinath, L. Meher, A. Dalai, *Appl. Catal., B* 85 (2008) 86–91.
- [11] S. Chin, A. Ahmad, A. Mohamed, S. Bhatia, *Appl. Catal., A* 297 (2006) 8–17.

- [12] F. da Silva Lisboa, G. Carbajal Arizaga, F. Wypych, *Top. Catal.* 54 (2011) 474–481.
- [13] F. da Silva Lisboa, J. Gardolinski, C. Cordeiro, F. Wypych, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 39–45.
- [14] D.M. Reinoso, D.E. Damiani, G.M. Tonetto, *Appl. Catal. A: General* 449 (2012) 88– 95.
- [15] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria, *J. Mol. Catal. A Chem.* 239 (2005) 111–115.
- [16] M. Di Serio, G. Carotenuto, M.E. Cucciolito, M. Lega, F. Ruffo, R. Tesser, M. Trifuoggi, *J. Mol. Catal. A*, 353–354 (2012) 106-110.
- [17] R. Stern, G. Hillion, J. Rouxel, J. Leporq, U.S. Patent No 5,908,946, Jun 1, 1999.
- [18] G. Hillion, S. Leporq, D. LePennec, B. Delfort, B. U.S. Patent Application No US 2004/0234448, Nov 25, 2004.
- [19] V. Benessere, M. E Cucciolito, G. Dal Poggetto, M. Di Serio, M. López Granados, F. Ruffo, A. Vitagliano, R. Vitiello, *Cat. Comm.* (2014) doi: 10.1016/j.catcom.2014.07.011
- [20] G. Fan, T. Li, G. Li, *Applied Organometallic Chemistry* 20, 2006, 656-662.
- [21] G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239-1241.
- [22] ASTM D803-82 (colourimetric method).