

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Valorizzazione della lignina:
depolimerizzazione riduttiva catalizzata da
zeolite per la produzione di bio-oil**



Relatore

Prof. Samir Bensaid

Co-relatore

Prof. Raffaele Pirone

Candidato

Ylenia Schifano

Ottobre 2022

Sommario

Elenco delle figure	I
Elenco delle tabelle	III
Elenco degli acronimi.....	IV
Introduzione	1
1. La biomassa.....	5
1.1 La biomassa lignocellulosica.....	5
1.1.1 Cellulosa.....	6
1.1.2 Emicellulosa.....	7
1.1.3 Lignina	8
1.2 Valorizzazione energetica della biomassa: processi upstream	9
1.2.1 Combustione diretta	10
1.2.2 Pirolisi	11
1.2.3 Gassificazione	12
1.2.4 Depolimerizzazione.....	13
1.2.4.1 Depolimerizzazione ossidativa.....	14
1.2.4.2 Depolimerizzazione riduttiva	14
2. Estrazione della lignina da biomassa	16
2.1 Processo Kraft.....	17
2.2 Processo Lignosulfonato.....	17
2.3 Processo Soda	17
2.4 Processo Organosolv	17
2.5 Processo Steam explosion	18
2.6 Processo ad ultrasuoni	18
3. Processi downstream	20
3.1 Combustibili idrocarburici.....	20
3.1.1 Cicloalcani.....	21
3.1.2 Areni.....	21
3.2 Prodotti chimici ad alto valore aggiunto.....	22
3.2.1 BTX.....	23
3.2.2 Cicloesanoli.....	23
3.2.3 Vanillina.....	24
3.2.4 Fenoli.....	24
4. Variabili che influenzano la DR della lignina	26
4.1 Struttura della lignina	26
4.2 Catalizzatore	27

4.2.1	Catalizzatori omogenei.....	27
4.2.2	Catalizzatori eterogenei.....	28
4.3	Solvente.....	28
5.	Test sperimentali	29
5.1	Materiali.....	30
5.2	Metodi di sintesi del catalizzatore	31
5.3	Procedura sperimentale.....	31
5.3.1	Estrazione della lignina	31
5.3.2	Sintesi del catalizzatore.....	33
5.3.3	Depolimerizzazione riduttiva della lignina	35
5.3.4	Work-up post reazione	36
5.3.5	Reazione e work-up del processo di upgrade del bio-olio	39
5.4	Tecniche analitiche	40
5.4.3	FTIR	40
5.4.4	TGA.....	40
5.4.5	BET	41
5.4.6	TPR.....	42
5.4.5	GC-MS	42
5.4.6	μ -GC.....	43
5.4.7	Bomba calorimetrica di Mahler.....	43
6	Risultati	45
6.1	Resa di estrazione della lignina Soda.....	45
6.2	Analisi FTIR e TGA della lignina Kraft e Soda.....	45
6.3	Calcolo della resa in bio-olio char, e solubili in THF e acqua	47
6.4	Ottimizzazione delle condizioni operative della DR.....	48
6.4.1	Influenza della temperatura.....	48
6.4.2	Influenza del tempo.....	49
6.4.3	Influenza della presenza del catalizzatore.....	50
6.4.4	Influenza della natura chimica del catalizzatore	51
6.4.5	Influenza della presenza di H ₂	52
6.4.6	Influenza del tipo di lignina	53
6.5	TGA dei solidi di reazione e dei catalizzatori	54
6.6	BET dei catalizzatori	58
6.7	Cromatogramma GC-MS relativo al bio-olio.....	58
6.8	Potere calorifico bio-olio post reazione e bio-olio post upgrade	59
6	Conclusioni.....	61
	Bibliografia.....	63

Appendice A..... 68
Appendice B..... 69
Appendice C..... 70
Appendice D..... 71

Elenco delle figure

Fig. 1. Struttura della biomassa lignocellulosica [4].....	6
Fig. 2. Struttura chimica della cellulosa.....	7
Fig. 3. Struttura chimica dell'emicellulosa.....	7
Fig. 4. Struttura chimica della lignina [8]	8
Fig. 5. Processi di conversione, prodotti e applicazioni [9].....	10
Fig. 6. Processo di pirolisi [11]	12
Fig. 7. Principali componenti del syngas [12]	13
Fig. 8. Reazioni che intercorrono durante la depolimerizzazione riduttiva [15]	15
Fig. 9. Predizione resa in funzione del contenuto dei legami β -O-4 [16].....	16
Fig. 10. Condizioni operative e agenti attivi del trattamento di estrazione della lignina [19].	19
Fig. 11. Processi upstream (ciclo interno) e downstream (ciclo esterno) per la produzione di prodotti di pregio [20]	20
Fig. 12. Catena di valorizzazione della lignina a prodotti [13] e processi di downstream dei prodotti della depolimerizzazione della lignina [20].....	22
Fig. 13. A sinistra le 4 configurazioni del catalizzatore composto da Pt/C e HZSM-5 e a destra grafico della resa in funzione delle configurazioni [20]	25
Fig. 14. A sinistra le 3 unità monomeriche della lignina e a destra la struttura complessa della lignina [21]	27
Fig. 15. Struttura Pd/ zeolite Y [26].....	29
Fig. 16 Sistema di pretrattamento pre-estrazione.....	32
Fig. 17 Sistema di filtrazione del pretrattamento pre-estrazione	33
Fig. 18 Impregnazione ad umido Pd/zeolite Y	34
Fig. 19 Catalizzatore Pd/zeolite Y post essiccazione.....	35
Fig. 20 Reattore Parr 4590	36
Fig. 21 Schema work-up	37
Fig. 22 Sistema di filtrazione del work-up post reazione	38
Fig. 23 Sistema di separazione liquido-liquido.....	38
Fig. 24 Rotavapor.....	39
Fig. 25 FTIR Tensor 27 Bruker	40
Fig. 26 TGA/SDTA851 Mettler Toledo	41
Fig. 27 BET Micrometrics Tristar II 3020	42
Fig. 28 Gascromatografo di massa 5975C Series GC/MSD System	43

Fig. 29. Bomba calorimetrica: a) schematizzazione b) strumento utilizzato	44
Fig. 30 FTIR delle lignine Kraft e Soda.....	46
Fig. 31 TGA lignina Kraft.....	46
Fig. 32 TGA lignina Soda.....	47
Fig. 33 Influenza della temperatura operativa	49
Fig. 34 Resa % in funzione del tempo di reazione.....	50
Fig. 35 Resa % in funzione della presenza del catalizzatore	51
Fig. 36 Resa % in funzione della natura chimica del catalizzatore.....	52
Fig. 37 Resa % in funzione del gas.....	53
Fig. 38 Resa % in funzione del tipo di lignina.....	54
Fig. 39 TGA del solido della reazione ottimizzata	55
Fig. 40 Quantitativo char (mg) con 100 mg di catalizzatore	56
Fig. 41 TGA del catalizzatore Pd/zeolite Y	57
Fig. 42 TGA del catalizzatore Cu/zeolite Y.....	57
Fig. 43 TGA del catalizzatore commerciale zeolite Y.....	58
Fig. 44 Cromatogramma del bio-olio della reazione ottimizzata (0,5 g lignina Kraft, 0,1 g zeolite Y, soluzione 1:1 (acqua-etanolo), H ₂ a 35 bar, 220°C, 6 h).....	59

Elenco delle tabelle

Tab. 1 Materiali utilizzati	31
Tab.2 Resa (%) di estrazione della lignina Soda	45
Tab. 3 Resa % in funzione della temperatura operativa	48
Tab. 4 Resa % in funzione del tempo di reazione	49
Tab. 5 Resa % in funzione della presenza del catalizzatore	50
Tab. 6 Resa % in funzione della natura chimica del catalizzatore	51
Tab. 7 Resa % in funzione del gas.....	52
Tab. 8 Resa % in funzione del tipo di lignina	53
Tab. 9 Produzione di char con 100 mg di catalizzatore.....	55
Tab. 10 Caratteristiche fisiche dei catalizzatori.....	58
Tab. 11 Potere calorifico superiore della lignina Kraft, del bio-olio post reazione e bio-olio post upgrade	59
Tab. 12 Potere calorifico superiore del bio-olio post reazione catalizzata da zeolite Y e del bio-olio post reazione catalizzata da Pd/zeolite Y	60
Tab. 13 Potere calorifico superiore combustibili liquidi	60

Elenco degli acronimi

DMO	Demetossilazione
DOX	Deossigenazione
HCOOH	Acido formico
HDO	Idrodeossigenazione
HDMO	Idrodemetossilazione
HYD	Idrogenazione
iPrOH	Isopropanolo
EtOH	Etanolo
MeOH	Metanolo
DR	Depolimerizzazione riduttiva

Introduzione

Al giorno d'oggi il panorama mondiale sta cambiando: la popolazione è in continua crescita e allo stesso tempo lo sviluppo industriale e tecnologico della società richiede una quantità di energia sempre più elevata. Secondo le previsioni dell'Energy Information Administration (EIA), si stima che la domanda di energia sia destinata a crescere di un terzo entro il 2035: in Asia si ipotizza una crescita più repentina seppur non in modo omogeneo, mentre nei paesi dell'Ocse, tra cui l'Italia, con ritmi più lenti. Oggigiorno, la maggior parte dell'energia mondiale utilizzata proviene da combustibili fossili. [31] In Italia, l'energia prodotta sul territorio nazionale non è sufficiente a coprire la richiesta di mercato, di conseguenza si è costretti ad acquistarla da altri stati; ciò, oltre a causare un incremento dei costi commerciali, provoca danni all'ambiente per via del trasporto delle materie prime. [32] Dinanzi a tale scenario ci si chiede come sarà possibile soddisfare questi nuovi bisogni. I principali combustibili fossili sono carbone, gas naturale e petrolio. L'estrazione di essi richiede operazioni, quale la perforazione, che sono molto pericolose e con il tempo sempre più costose a causa della diminuzione di forniture e dell'aumento della domanda. Oggi, il prezzo giornaliero del petrolio dipende dai vari fattori che includono anche la stabilità politica; infatti, attualmente le maggiori crisi energetiche sono dovute a delle discordie politiche. [33]

A tal proposito, negli ultimi anni le risorse rinnovabili rappresentano l'elemento portante della transizione energetica. Diversamente dai combustibili fossili destinati a finire, le fonti rinnovabili sono abbondanti e anche economicamente vantaggiose posto che le tecnologie e le attuali infrastrutture ad esse correlate saranno migliorate; infatti, numerosi scienziati ed ingegneri stanno conducendo diversi studi sul settore del rinnovabile. Le principali fonti di energia rinnovabile includono l'energia solare, eolica, da biomassa, geotermica, idroelettrica e delle maree. A differenza dei combustibili fossili, poiché l'energia rinnovabile può essere prodotta localmente, essa non è soggetta a disordini politici presenti nel panorama mondiale. Oltretutto, le fonti rinnovabili non sono la causa delle diverse problematiche che riguardano la sicurezza e che interessano i combustibili fossili, quali esplosioni sulle piattaforme petrolifere e il crollo delle miniere di carbone. [33]

Attualmente, al fine di attenuare problematiche, quali il riscaldamento globale, e diversificare le fonti di energia, si sta indagando sui mezzi e sulle risorse tramite le quali sarà possibile affrontare tali difficoltà; una delle quali è la trasformazione della biomassa in combustibili e sostanze chimiche. [34] La biomassa, oltre ad essere una risorsa di energia rinnovabile è anche una fonte di preziosi additivi chimici, farmaceutici e alimentari. I tre principali costituenti che compongono la biomassa sono: cellulosa, emicellulosa e lignina; quest'ultima costituisce il 15-25% della biomassa lignocellulosica ed è la seconda fonte più rinnovabile in natura. Dal punto di vista chimico, essa è un biopolimero tridimensionale irregolare dalla struttura relativamente complessa. [7]

Viste le importanti operazioni di bio-raffinazione per convertire la biomassa cellulosica in bio-etanolo e altri combustibili liquidi, i ricercatori stanno esplorando come trasformare la lignina, fonte di composti aromatici, in prodotti più preziosi. [34]

Oggigiorno, la maggior parte degli scarti della lignina viene smaltita o bruciata come combustibile di bassa qualità; ciò causa non solo uno spreco di risorse, ma anche un grave inquinamento ambientale. A tal proposito, negli ultimi anni la ricerca si è focalizzata sulla valorizzazione della lignina al fine di ottenere una gestione sostenibile delle risorse. Dalla lignina, attraverso delle tecnologie termochimiche, è possibile produrre prodotti di alto valore, quali per esempio: fibra di carbonio a basso costo, tecnopolimeri ed elastomeri termoplastici, schiume e membrane polimeriche e una varietà di combustibili e sostanze chimiche attualmente provenienti dal petrolio. [36]

La lignina, oltre ad essere valorizzata per le sue proprietà energetiche, è anche usata per molte applicazioni farmacologiche grazie alle sue proprietà antitumorali, antivirali, antiossidanti e antimicrobici. [35] Inoltre, la biodegradabilità, la biocompatibilità e la stabilità chimica della lignina, nonché la possibilità di ottenerla sotto forma di nanoparticelle, rendono essa un potenziale candidato per diverse applicazioni quali lo sviluppo di idrogel, nanoparticelle e nanotubi, lozioni solari e materiali stampati in 3D; tuttavia, essa non è stata ancora sfruttata in modo significativo in campo biomedico. [35] Gli idrogel a base di lignina sono stati utilizzati per diversi scopi quali, somministrazione di farmaci, medicazione delle ferite e applicazioni nell'ingegneria tessutale. Le nanoparticelle di lignina (LNP) hanno mostrato un'azione di barriera nei confronti dei raggi UV e proprietà antiossidanti adatte allo sviluppo di sistemi di rilascio di farmaci. Inoltre, gli LNP sono stati recentemente utilizzati per il rilascio di ioni argento, utili per applicazioni antimicrobiche o nei trattamenti contro il cancro. Le nanoparticelle di lignina sono state utilizzate per trasportare la doxorubicina cloridrata (DOX), ossia un farmaco idrofilo usato per i trattamenti antitumorali. È stato osservato che esso, se somministrato tramite tale sistema, veniva assorbito in modo migliore dalle cellule. Più recentemente, la lignina è stata combinata con acido polilattico (PLA) e poliidrossibutirrato (PHB) per produrre filamenti di bio-compositi per la stampa 3D. Inoltre, è stato osservato che la lignina può essere aggiunta all'interno di prodotti cosmetici, quali creme solari, al fine di migliorare il fattore di protezione solare (SPF). [35]

Una delle strategie per la valorizzazione della lignina consiste nel processo di depolimerizzazione riduttiva, ossia nella rottura dei legami che ne compongono la struttura, con l'obiettivo di ottenere le corrispondenti unità monomeriche. Nella depolimerizzazione un ruolo importante è svolto dall'idrogeno che può essere fornito sia sotto forma di gas o per mezzo di solventi donatori di idrogeno, quali per esempio l'etanolo o il 2-propanolo. La presenza di idrogeno favorisce la rottura sia dei legami eteri (β -O-4 e α -O-4) che dei gruppi ossidrilici delle catene laterali ed inoltre previene la formazione di nuovi legami C-C. Al termine del processo di depolimerizzazione si ottengono le seguenti fasi: solido (char e catalizzatore) e liquido (bio-olio) al cui interno sono presenti i monomeri desiderati quali guaiacolo e vanillina.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio della reazione di depolimerizzazione riduttiva catalizzata da zeolite al fine di ottenere le unità monomeriche di cui la lignina è costituita. Le prove sono state condotte all'interno di un reattore batch agitato a diverse condizioni operative, quali temperatura, pressione e tempi di reazione. Completata la reazione, è stato eseguito un processo di work-up al termine del quale è stato ottenuto un olio che è stato successivamente analizzato al GC-MS. Al fine di migliorare le proprietà catalitiche, tramite il processo di impregnazione ad umido seguito dal processo di calcinazione, è stato realizzato un catalizzatore a base di Pd supportato dalla zeolite. Successivamente, è stato deciso di eseguire la reazione di depolimerizzazione utilizzando un'altra lignina (oltre quella Kraft) estratta tramite il processo Soda. Infine, sono stati analizzati diversi composti solidi quali, lignine, char e catalizzatori attraverso tecniche analitiche quali FTIR, TGA e BET.

La tesi è strutturata nel seguente modo: nel primo capitolo vi è una descrizione sulla biomassa lignocellulosica, sui costituenti che la compongono e sui processi attualmente utilizzati al fine di valorizzarla dal punto di vista energetico. Nel secondo capitolo si è discusso dei metodi tramite i quali è possibile estrarre la lignina. All'interno del terzo capitolo, invece, sono stati descritti i diversi composti chimici ad alto valore aggiunto ottenibili qualora la lignina subisca ulteriori reazioni di upgrade quali idrodeossigenazione. Nel quarto capitolo si è discusso delle variabili che influenzano la reazione di depolimerizzazione riduttiva. Infine, nel quinto, sesto e settimo capitolo sono stati descritti

rispettivamente i test sperimentali svolti in laboratorio, i risultati ottenuti e le relative conclusioni.

1. La biomassa

Con il termine biomassa si indica generalmente qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale, destinata a fini energetici o alla produzione di ammendante agricolo. La categoria delle biomasse è molto vasta poiché essa può provenire da diverse fonti, quali: colture energetiche (alberi coltivati appositamente a fini energetici), residui forestali e agricoli, residui solidi urbani e industriali e reflui zootecnici. Le biomasse, se gestite in maniera sostenibile, sono una fonte di energia rinnovabile con un contributo quasi nullo sull'aumento della concentrazione di CO₂ in atmosfera. Inoltre, grazie alla sua matrice carboniosa che le distingue dalle restanti fonti rinnovabili, la biomassa dà accesso alla sintesi di prodotti ad alto valore aggiunto. La fotosintesi è il processo principale che rende la biomassa ricca di energia; in tale processo le piante convertono l'energia radiante del sole in energia chimica, che viene successivamente immagazzinata dalla biomassa per poi essere rilasciata sotto forma di calore o essere convertita, per mezzo di tecnologie termochimiche o biochimiche, in combustibili liquidi o gassosi. [1]

Poiché la biomassa richiede dei tempi di rinnovamento che dipendono dalla tipologia e dalla stagionalità, essa rimane una risorsa limitata. Inoltre, uno dei suoi svantaggi è il basso potere calorifico che richiede conseguentemente un'elevata quantità di biomassa per la produzione di energia nelle grandi centrali.

Le biomasse vengono classificate in erbacee, acquatiche, reflui, frazione organica del rifiuto solido urbano (FORSU) e legnose. Quest'ultime verranno approfondite nel paragrafo successivo.

1.1 La biomassa lignocellulosica

La biomassa lignocellulosica è il materiale grezzo maggiormente presente sulla terra e risulta essere un'importante risorsa per la produzione di biocarburanti e sostanze chimiche. Essa è costituita per il 75 % della massa secca da polisaccaridi (45 % cellulosa e 30 % emicellulosa) e per il restante 25 % da polimeri aromatici (lignina). [2] Tali percentuali possono variare in funzione della tipologia o della natura della biomassa. Inoltre, essa contiene una piccola quantità di estratti (quali lipidi, proteine, amido, zuccheri semplici, ecc..), di idrocarburi e di ceneri inorganiche; tali componenti sono sparsi in maniera casuale lungo la parete cellulare. La lignina, insieme alla cellulosa, svolge un ruolo fondamentale nella struttura delle pareti cellulari delle piante; le due componenti, infatti, forniscono sia supporto meccanico sia protezione dai vari tipi di stress. In aggiunta, la lignina contribuisce in modo significativo alla resistenza nei confronti degli attacchi microbici e al degrado della biomassa stessa. [3] Come illustrato in **Fig. 1**, la biomassa lignocellulosica ha una struttura complessa in cui la cellulosa è circondata da un monostrato di emicellulosa e incorporata in una matrice di emicellulosa e lignina. La struttura compatta determinata dalla cristallinità della cellulosa e dalla struttura tridimensionale della lignina rende difficile la sua trasformazione nel prodotto desiderato. Per tale motivo è necessaria una fase di pretrattamento così da modificarne la morfologia, favorendo la rottura dei legami chimici tra i vari componenti della biomassa, per rendere più efficiente l'azione degli agenti biologici e chimici.

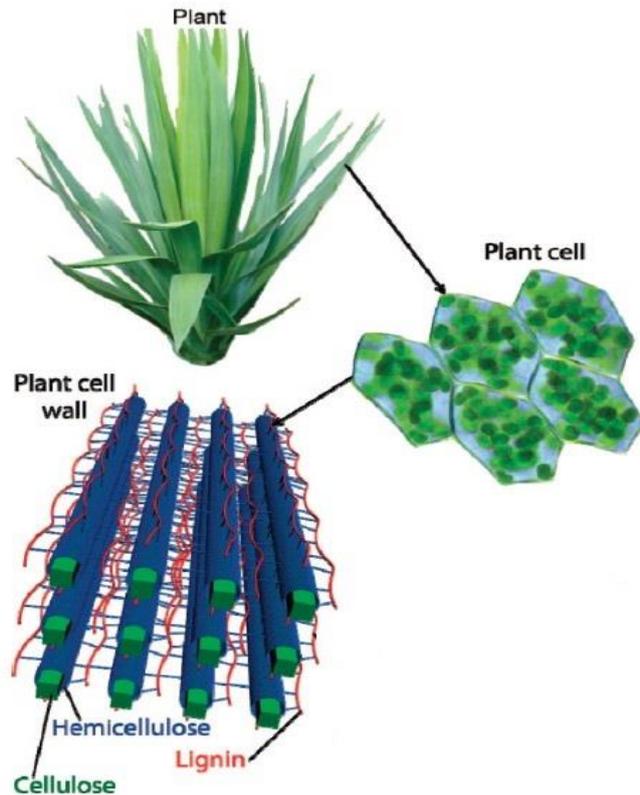


Fig. 1. Struttura della biomassa lignocellulosica [4]

1.1.1 Cellulosa

La cellulosa è il principale costituente strutturale delle pareti cellulari delle piante ed è organizzata in una struttura fibrosa organizzata. Essa costituisce circa il 45 % della massa secca del legno. Come si può osservare dalla **Fig. 2**, si tratta di un polimero lineare composto da subunità di glucosio collegate tramite legami β -1,4-glicosidici. Da tale collegamento si genera il cellobiosio ossia l'unità ripetitiva che costituisce la catena cellulosica ad alto grado di polimerizzazione (circa 10.000 unità). [5] Tali catene sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di forze di Van der Waals e legami idrogeno che conferiscono proprietà di rigidità e idrofobia ed inoltre permettono che la cellulosa venga impacchettata in microfibrille. Quest'ultime sono le responsabili della resistenza meccanica delle piante. Tali microfibrille sono disposte perlopiù in maniera ordinata cosicché la struttura risulti prevalentemente cristallina, ma contemporaneamente una piccola zona assume un comportamento amorfo. In queste zone la cellulosa è maggiormente suscettibile alla degradazione enzimatica.

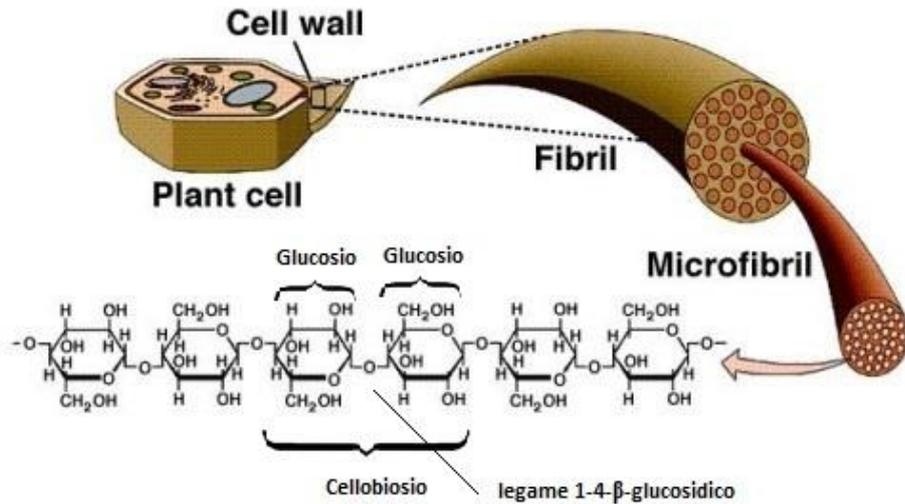


Fig. 2. Struttura chimica della cellulosa

1.1.2 Emicellulosa

L'emicellulosa è un polisaccaride complesso con grado di polimerizzazione di circa 50-300 unità e costituisce il 25-30 % della massa secca del legno. Tale polimero è costituito sia da pentosi (xilosi, arabinosio) sia da esosi (glucosio, galattosio, mannosio). Gli zuccheri sono collegati tra di loro tramite legami β -1,4 e occasionalmente legami β -1,3 glicosidici [4] **Fig. 3.**

L'emicellulosa è un polimero con peso molecolare inferiore rispetto a quello della cellulosa ma la differenza principale consiste nel fatto che quest'ultima è un polimero ramificato caratterizzato da piccole catene laterali a sua volta costituite da diversi zuccheri. Inoltre, l'emicellulosa, diversamente dalla cellulosa, è un polimero facilmente idrolizzabile; quindi, non tende a formare aggregati anche quando si trova co-cristallizzato con catene di cellulosa. Simultaneamente ciò rende l'emicellulosa maggiormente propensa ad attacchi chimici. [6]

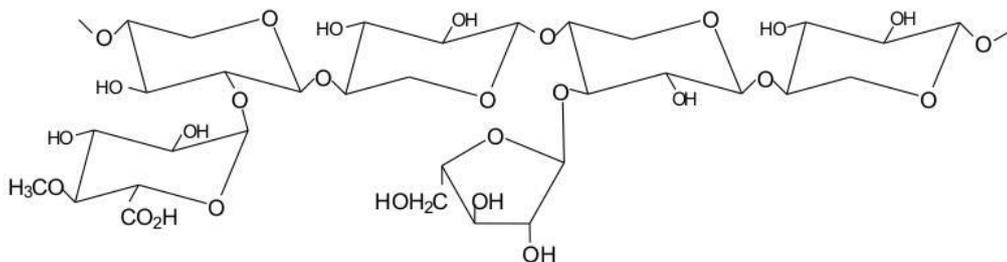


Fig. 3. Struttura chimica dell'emicellulosa

1.1.3 Lignina

La lignina, insieme alla cellulosa, è il polimero più abbondante in natura e costituisce il 15-35 % della massa secca del legno. Nonostante la bassa percentuale, essa rappresenta circa il 40 % dell'energia totale immagazzinata nella biomassa. La lignina si trova tra le pareti cellulari delle fibre ed esercita la funzione di legante conferendo durezza e rigidità alla pianta; essa, inoltre, è impermeabile all'acqua, è resistente all'attacco microbico e allo stress ossidativo e ha la capacità di assorbire i raggi UV. [4] Dal punto di vista chimico, come si può osservare dalla **Fig. 4**, la lignina è un polimero tridimensionale amorfo dalla struttura complessa. Determinarne il peso molecolare è alquanto difficile poiché dipende dal processo di estrazione durante il quale possono avvenire rotture o riarrangiamenti della struttura. Alcuni fonti riportano che dalla produzione di 140 milioni di tonnellate di cellulosa e polpa per carta, in tutto il mondo si ricavi circa 50 milioni di tonnellate di lignina. Circa il 95 % di essa viene bruciata per ricavarne gli additivi chimici utilizzati nei processi oppure smaltita in discariche. Poiché la lignina è l'unica fonte rinnovabile abbondante in natura composta da aromatici, negli ultimi anni è stata avviata una ricerca volta a definire le condizioni di trattamento ottimali per l'estrazione e per la produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto. [7]

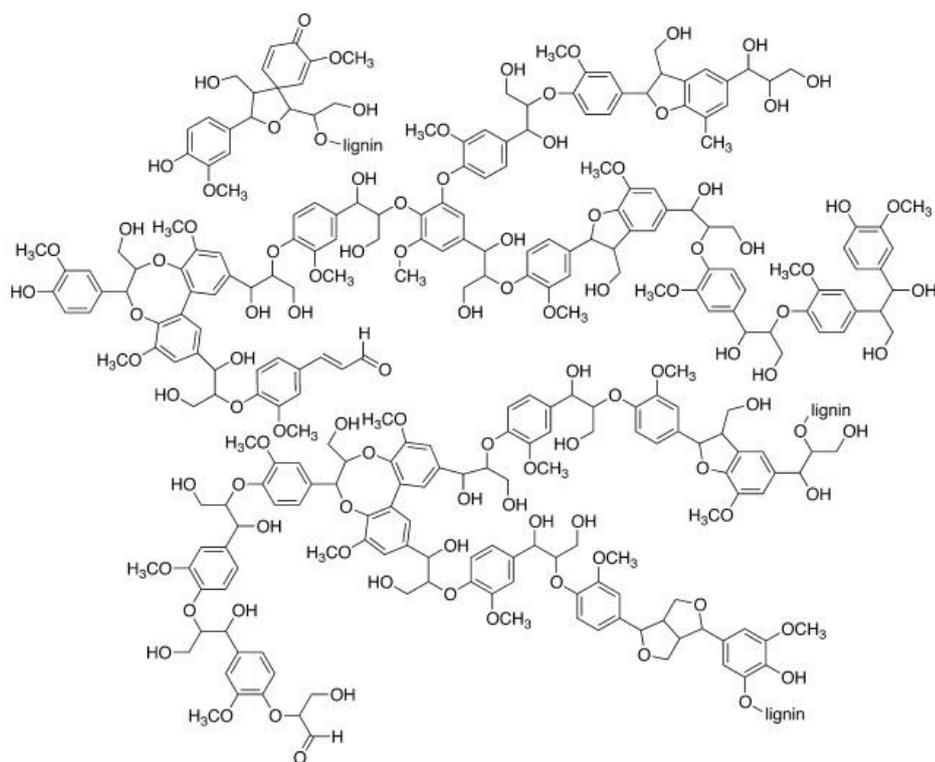


Fig. 4. Struttura chimica della lignina [8]

1.2 Valorizzazione energetica della biomassa: processi upstream

I processi di trasformazione dell'energia posseduta dalle biomasse vegetali possono essere raggruppati in tre macrocategorie, ossia: termici, biologici e meccanici, **Fig. 5**. Attualmente il trattamento termico interessa maggiormente l'Europa e il Canada; invece, quello biologico perlopiù l'America per la loro attenzione posta sull'approvvigionamento di etanolo. [9]

La differenza fondamentale tra il processo termico e quello biologico è che quest'ultimo oltre a generare prodotti singoli o specifici quali etanolo o biogas (contenente fino al 60 % di metano), è un processo lento che richiede molto tempo per portare a termine la reazione: settimane nel caso della fermentazione anaerobica e digestione agricola, o addirittura anni nel caso di gas di scarico per digestione. Il processo termico, invece, genera prodotti più complessi e la reazione avviene in tempi brevi, solitamente secondi o minuti. Inoltre, tale reazione è generalmente accompagnata da catalizzatori volti a migliorare la qualità del prodotto. [9]

I tre processi termici principali utilizzati sono: combustione, pirolisi e gassificazione. I processi di combustione sono già ampiamente disponibili su scala domestica, piccola industria e utility. In questo caso lo sviluppo è incentrato sulla risoluzione dei problemi ambientali. A ricevere maggior supporto dall'area di ricerca e sviluppo è il processo di gassificazione poiché offre maggiori efficienze rispetto al processo di combustione. La pirolisi, invece, è un processo ancora in fase di sviluppo e poiché in questo caso vengono generati combustibili liquidi, si ha il vantaggio di facilitare le fasi di stoccaggio e trasporto; simultaneamente con tale processo si ottengono efficienze di generazione di energia superiori rispetto ai sistemi a combustibili fossili. [9]

Anche i processi biologici (fermentazione e digestione) e meccanici (produzione di oli vegetali) sono ben consolidati. La conversione biologica non richiede alte temperature, di conseguenza non si ha la necessità di particolari materiali per la costruzione di fermentatori o digestori. Le biomasse utilizzate sono quelle ad alto contenuto zuccherino o amidaceo; inoltre essendo processi che non richiedono essiccazione, è possibile utilizzare biomasse ad alto contenuto di umidità. [10]

Nel processo di fermentazione si converte lo zucchero in bio-etanolo; sebbene si stia ottenendo un successo crescente nella conversione dell'emicellulosa (che condurrà ad una migliore efficienza di conversione e ad una riduzione dei costi), esclusivamente la cellulosa, di cui è composta la biomassa, viene convertita in etanolo. L'efficienza di tale processo è alquanto bassa a causa della perdita di circa la metà del carbonio nell'olocellulosa sotto forma di anidride carbonica e nella lignina che non viene convertita.

Il processo di digestione invece, per mezzo di batteri, converte la cellulosa in biogas contenente metano e anidride carbonica. Il gas prodotto dai digestori agricoli è intorno al 60 % di metano, mentre il contenuto tipico di metano dalle discariche è inferiore al 50–55%. Tali digestori tendono ad essere costosi e inefficienti e simultaneamente producono una quantità significativa di residui solidi che devono essere successivamente smaltiti. Pertanto, la digestione su piccola scala non è spesso conveniente e nonostante ormai vi sia un alto interesse per la digestione anaerobica, sia per lo smaltimento dei rifiuti che per la generazione di energia, le opportunità economiche sono limitate ad applicazioni di nicchia. [9]

Infine, la conversione meccanica è un processo di spremitura di granella ad alto contenuto di olio. Da tale spremitura si ottiene olio combustibile e pannelli proteici (contenenti olio) che vengono utilizzati generalmente nell'industria mangimistica. L'olio vegetale, invece, può essere utilizzato come carburante per motori a diesel modificati oppure, tramite un processo chimico chiamato transesterificazione, può essere reso simile al gasolio.

Da tale processo si genera, dunque, bio-diesel e glicerina, quest'ultima utilizzata solitamente in campo cosmetico. [11]

Negli ultimi anni, molti gruppi di ricerca hanno fatto dei progressi significativi riguardo la reazione di depolimerizzazione, ossidativa o riduttiva, della lignina in prodotti chimici di alto valore. Tali prodotti ottenuti si presentano sotto forma di una complessa miscela di idrocarburi ossigenati o polimeri solidi eterogenei inadatti all'uso diretto; dunque, successivamente alla reazione di depolimerizzazione sono necessari ulteriori passaggi al fine di trasformare gli intermedi derivati dalla lignina in vari prodotti con le specifiche richieste dal mercato. [20]

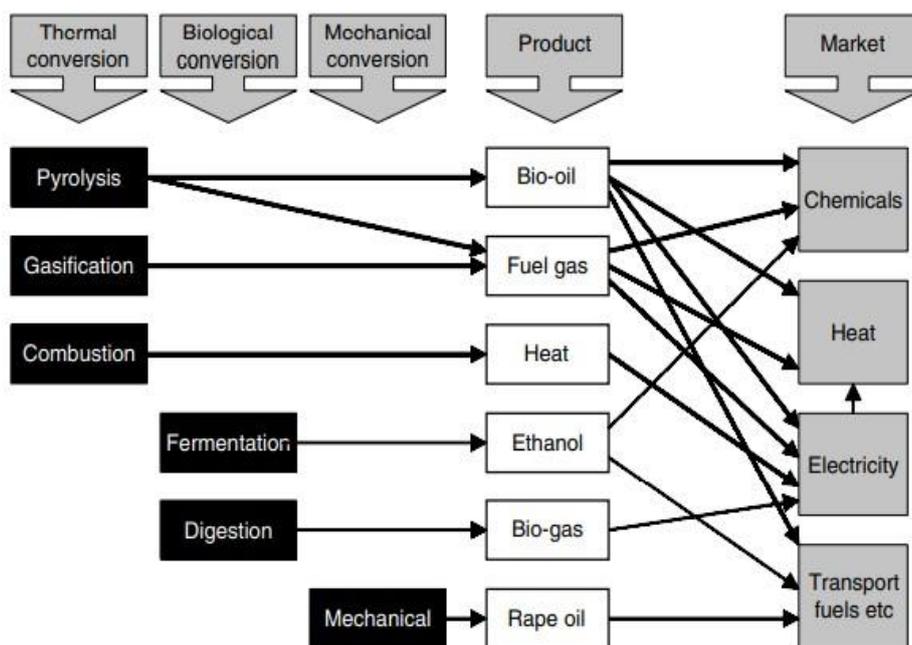


Fig. 5. Processi di conversione, prodotti e applicazioni [9]

1.2.1 Combustione diretta

La combustione è il trattamento termico più antico e per moltissimi anni è stato l'unico modo per produrre calore ai fini domestici e industriali. Esso è un processo dove avviene la conversione dell'energia chimica posseduta dalla biomassa (combustibile) in calore. Si tratta di una reazione di ossidazione tra un combustibile e un comburente, generalmente ossigeno. [11]

Affinché tale processo sia performante, è necessario che la biomassa abbia un basso grado di umidità, minore del 30 %. A tal proposito, nella biomassa viene effettuato un pretrattamento di essiccazione, solitamente attraverso l'azione del sole, così da rendere il processo più efficiente e conveniente dal punto di vista economico.

Generalmente in Italia si hanno degli impianti di tipo cogenerativo, ossia impianti dove si produce in contemporanea calore ed energia elettrica. Affinché si ottengano dei rendimenti intorno al 25 %, gli impianti devono avere taglia medio-grande, cioè generare una potenza elettrica di circa 10 MW. Per ottenere tale potenza è necessario bruciare una quantità di biomassa considerevole ma questo comporta di conseguenza l'utilizzo di

complessi sistemi di abbattimento delle sostanze nocive presenti nei fumi generati durante la combustione, quali biossido e protossido di azoto, monossido di carbonio, ossido di zolfo, ecc. La tossicità delle polveri, prodotte durante la combustione dipende, invece, dalla distribuzione granulometrica (PM10-PM12); le polveri più sottili sono generalmente veicolo di agenti chimici tossici, quali metalli pesanti e diossine.

Dunque, per tali ragioni, gli impianti che producono energia da biomassa interessano perlopiù le piccole utenze domestiche. [11]

1.2.2 Pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica dove la biomassa, in carenza di ossigeno, viene trasformata per mezzo del calore. Da tale processo, in base ai parametri di reazione, si favorisce la produzione di uno dei seguenti tre prodotti: miscela di gas ricca di idrocarburi, liquido simile al petrolio e residuo solido ricco di carbone, **Fig. 6**. La pirolisi si può applicare a qualsiasi biomassa che abbia tuttavia un basso contenuto di acqua (minore del 15 %). La temperatura di reazione è compresa tra i 200 °C e i 700 °C e occasionalmente si manda una piccola quantità di ossigeno così da far avvenire una parziale combustione e di conseguenza aumentare la temperatura. [9]

Si hanno tre tipi di pirolisi:

- Pirolisi lenta: essa è caratterizzata da temperature minori di 600 °C e tempi di permanenza lunghi. Tali condizioni operative favoriscono la produzione di carbone.
- Pirolisi veloce : essa è caratterizzata da temperature tra i 500 °C e i 600 °C e tempi di permanenza lunghi. Tali condizioni operative favoriscono la produzione di prodotti gassosi.
- Pirolisi flash: essa è caratterizzata da temperature sopra i 650 °C e tempi di permanenza brevi (inferiori ad un secondo). Tali condizioni operative consentono di ottenere un 60 % di prodotti liquidi con rese fino al 75 % in peso su base di alimentazione secca. I sottoprodotti (gas e carbone) non vengono allontanati come rifiuti, ma utilizzati all'interno del processo per fornire calore. [11]

La pirolisi flash è il processo di decomposizione termochimica attualmente più promettente perché produce un bio-olio che, oltre a possedere una maggiore densità energetica, può essere immagazzinato e trasportato più facilmente a costi inferiori di quelli associati alla biomassa solida e non è sottoposto a processi di degradazione. La difficoltà del processo di pirolisi flash è portare le particelle di biomassa alla temperatura di processo ottimale riducendo al minimo l'esposizione a temperature intermedie o inferiori così da evitare la produzione di carbone. [9]

Tale difficoltà può essere superata nei seguenti due modi:

- utilizzando particelle piccole nei processi a letto fluidizzato;
- trasferendo velocemente calore solo sulla superficie delle particelle.

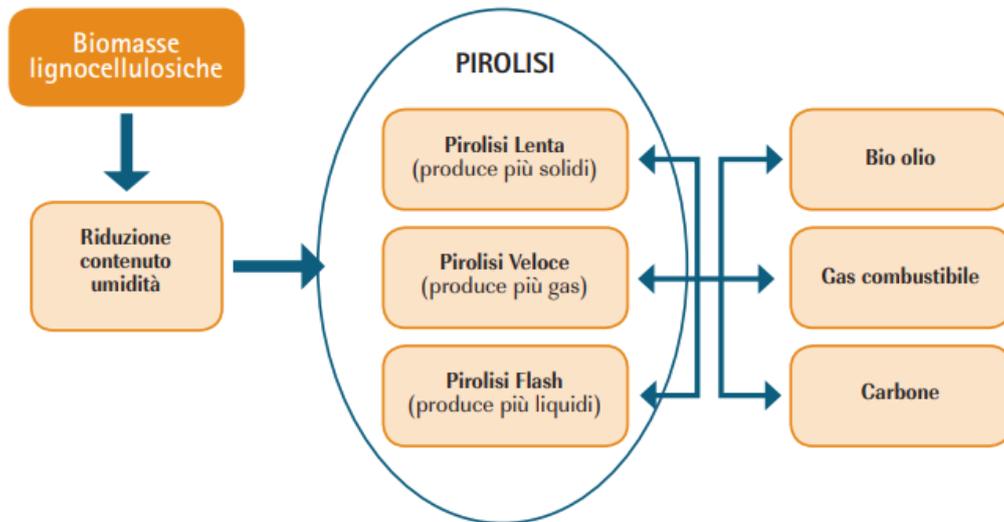


Fig. 6. Processo di pirolisi [11]

1.2.3 Gassificazione

La gassificazione è un processo termico tramite il quale si converte del materiale ricco di carbonio, generalmente biomassa vegetale, in combustibile gassoso. Tale processo consiste in una parziale ossidazione dei composti carboniosi ad alta temperatura (circa 1000 °C) in presenza di aria, ossigeno o vapore. [11] I prodotti ottenuti dal processo di gassificazione sono i seguenti:

- Gas: chiamato generalmente syngas, ha un potere calorifico medio-basso (4-15 MJ/Nm³); esso è il prodotto principale di tale processo termico e consiste in una miscela di azoto, metano, idrogeno, monossido di carbonio ed altri gas,
- **Fig. 7.**
- Tar: piccola frazione composta da idrocarburi condensabili a temperatura ambiente; è importante che tale frazione venga trattata al fine di non danneggiare il gassificatore;
- Char: piccola frazione di solido residuo composto da materiale inerte della biomassa utilizzata. [12]

Il processo di gassificazione è una sequenza di reazioni interconnesse, quali:

- Essiccazione: durante questa prima fase la temperatura operativa, di circa 100-150 °C, determina l'eliminazione dell'acqua nella biomassa;
- Pirolisi: tale decomposizione viene eseguita in assenza di ossigeno e ad una temperatura di 250-550 °C. In questa seconda fase si ha la vaporizzazione dei composti più volatili contenuti nella biomassa con formazione di:
 - Composti volatili leggeri, quali: CO, H₂, CO₂;
 - Idrocarburi pesanti (TAR);
 - Residuo solido (char).
- Gassificazione: in quest'ultima fase avviene un'ossidazione parziale del TAR e del char per mezzo di un agente ossidante quale aria, ossigeno o acqua ad una temperatura di 700-1200 °C.

Vengono di seguito analizzati i tre mezzi di gassificazione citati precedentemente, ossia:

- Aria: è la tecnologia più semplice, tuttavia il gas prodotto ha un basso potere calorifico poiché contiene una quantità di azoto che lo diluisce;
- Ossigeno: in questo caso non è presente azoto e dunque si ottiene un gas a medio potere calorifico;
- Vapore: tale tecnologia è più economica della precedente ed in aggiunta si ottiene un gas con contenuto di idrogeno superiore. Tuttavia, il processo è endotermico; infatti, in questo caso la reazione di gassificazione è solitamente preceduta dal processo di combustione così da liberare calore per la reazione successiva. [12]

Il syngas prodotto durante il processo di gassificazione ha diverse destinazioni:

- caldaie per la produzione di calore: in tal caso il gas non necessita di alcun processo di depurazione;
- unità di generazione elettrica, quali turbine o motori a combustione interna: a questo proposito è necessario che il gas venga trattato così da rimuovere sia il particolato sia le frazioni condensabili che potrebbero causare problemi ai processi successivi;
- processi chimici per la sintesi, per esempio, dell'idrogeno. [12]

Componenti del syngas	Aria (%)	Ossigeno (%)	Vapore (%)
CO	12-15	30-37	32-41
H ₂	9-10	30-34	24-26
CH ₄	2-4	4-6	12,4
C ₂ H ₄	0,2-1	0,7	2,5
CO ₂	14-17	25-29	17-19
N ₂	56-59	2-5	2,5
P.C.I. (MJ/Nm ³)	4-5	10	12-13
Resa gas (Nm ³ /kg di legno secco)	2-3	1,3-1,5	-
P.C.I. del gas naturale circa 35 MJ/Nm ³			

Fig. 7. Principali componenti del syngas [12]

1.2.4 Depolimerizzazione

L'utilizzo della lignina, a causa della struttura complessa e della bassa reattività, è alquanto limitato; al momento la maggior parte di essa viene bruciata tramite un processo di combustione. Pertanto, negli ultimi anni, la depolimerizzazione della lignina è considerata una delle sfide più importanti al fine di valorizzarla per produrre composti chimici ad alto valore aggiunto. La depolimerizzazione è una reazione di scissione in cui un polimero viene

decomposto nei corrispettivi monomeri o in nuovi polimeri di minor grado. L'efficienza di tale reazione dipende principalmente da tre parametri: [6]

- Condizioni operative rigorose: generalmente si lavora a temperature e pressioni alte e sistemi fortemente acidi o basici;
- Upgrade in composti chimici a basso peso molecolare difficoltoso;
- Reazioni secondarie di ri-polimerizzazione: esse sono indesiderate poiché causano la formazione di legami C-C con conseguente diminuzione delle rese dei prodotti richiesti.

Si hanno due tipi di depolimerizzazione, ossidativa e riduttiva. Esse verranno approfondite nei paragrafi qui di seguito.

1.2.4.1 Depolimerizzazione ossidativa

La depolimerizzazione ossidativa consiste nella conversione della lignina in presenza di un agente ossidante: si tratta principalmente di ossigeno o perossido di idrogeno ma talvolta, ai fini analitici, anche di nitrobenzene o ossido di rame. In base al cammino di reazione, la depolimerizzazione ossidativa può indurre alla rottura delle catene laterali o degli anelli aromatici. Nel primo caso, poiché viene preservata l'aromaticità, si ottengono composti fenolici; nel secondo caso si ottengono acidi carbossilici alifatici. [6] La depolimerizzazione ossidativa verso composti fenolici viene condotta in mezzi alcalini e in presenza di ossigeno o aria; tuttavia, si sta conducendo uno studio per eseguire tale processo utilizzando altri mezzi quali liquidi acidi o ionici. Poiché tale reazione avviene in presenza di ossigeno, in realtà non sarebbe necessario l'utilizzo di catalizzatori; tuttavia, in tal caso si rischierebbe di condurre delle reazioni poco selettive verso i prodotti desiderati. Nel campo della ricerca ci si è concentrati su catalizzatori caratterizzati da complessi metallici omogenei a base di V, Cu, Co, Re, Mn, ecc., che hanno portato buoni risultati su composti modello, ma non sulla lignina. Oltre ai complessi metallici sono in corso di studio anche catalizzatori omogenei ed eterogenei. [13]

In passato la depolimerizzazione ossidativa si è concentrata perlopiù sulla produzione di vanillina, composto fenolico usato generalmente nell'industria cosmetica e alimentare. Oggigiorno, poiché il suo mercato risulta alquanto saturo, si sta pensando ad altri impieghi, così da utilizzare la vanillina come base per la produzione di biopolimeri. [10]

1.2.4.2 Depolimerizzazione riduttiva

La depolimerizzazione riduttiva della lignina è da molti anni oggetto di studio e vanta di numerose pubblicazioni. La ricerca si è principalmente concentrata sulla produzione e upgrading di bio-oli sebbene la produzione di fenoli come merce chimica sia altrettanto interessante. Al giorno d'oggi, purtroppo, la sostituzione delle rotte petrolchimiche, destinate alla produzione di composti aromatici sfusi quali benzene, toluene e xileni (BTX), così come fenoli, con rotte rinnovabili ha destato poca attenzione. [14]

Durante tale processo, la lignina subisce un processo di idrocracking in presenza di catalizzatori redox e di un agente riducente, generalmente idrogeno. La reazione consiste nella rottura dei legami eteri, β -O-4 e α -O-4, e dei gruppi ossidrilici delle catene laterali. Durante tale processo intercorrono diverse reazioni, quali: idrogenazione, idrogenolisi, decarbossilazione, demetossilazione, de-metilazione e idrodeossigenazione, **Fig. 8.** [15] Nel corso di quest'ultima reazione la lignina, grazie all'idrogeno, oltre ad essere depolimerizzata viene simultaneamente deossigenata al fine di ottenere idrocarburi aromatici o alifatici di maggior valore commerciale.

Inoltre, la presenza del catalizzatore riveste un ruolo fondamentale durante il processo di depolimerizzazione in quanto attenua le reazioni di ri-polimerizzazione di frammenti della biomassa presenti nell'ambiente di reazione; tali reazioni secondarie sono indesiderate poiché causano un abbassamento della resa finale in bio-olio. [10]

L'idrogeno, che crea un ambiente riducente, può essere presente sotto forma di idrogeno gassoso o può derivare da una specie donatrice di idrogeno, solitamente un solvente (MeOH, l'EtOH, l'iPrOH e l'HCOOH) o la stessa lignina. Nel primo caso, in presenza di idrogeno gassoso, il processo è chiamato hydroprocessing; nel secondo caso, invece, liquid-phase-reforming. [13]

Reaction	Scheme
hydrogenation	$R_1-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2} R_1-CH_2-CH_3$
hydrogenolysis	$R_1-O-CH_2-R_2 \xrightarrow{H_2} R_1-OH + CH_3-R_2$
decarboxylation	$R_1-C(=O)OH \xrightarrow{H_2} R_1-H + CO_2$
demethoxylation	$R_1-O-CH_3 \xrightarrow{H_2} R_1-H + CH_3-OH$
demethylation	$R_1-O-CH_3 \xrightarrow{H_2} R_1-OH + CH_4$
hydrodeoxygenation	$R_1-OH \xrightarrow{H_2} R_1-H + H_2O$

Fig. 8. Reazioni che intercorrono durante la depolimerizzazione riduttiva [15]

2. Estrazione della lignina da biomassa

L' estrazione della lignina è un processo fondamentale per la successiva conversione di essa stessa in composti ad alto valore aggiunto. Tale pretrattamento consiste nella separazione dei componenti principali (cellulosa, emicellulosa, lignina) e secondari (lipidi, proteine, ceneri) della biomassa, nella degradazione chimica della catena polimerica in piccoli frammenti e talvolta, in base al metodo di estrazione, in trasformazioni chimiche quali incorporazione di zolfo. Al giorno d'oggi, la ricerca di metodi di estrazione efficienti è la sfida più ardua degli studiosi poiché la struttura della lignina isolata dipende dal processo di estrazione utilizzato. La separazione della biomassa nei suoi rispettivi componenti risulta complessa a causa della struttura della sua parete cellulare e dell'elevata cristallinità della cellulosa. [14]

Industrialmente, i metodi di estrazione più utilizzati sono i seguenti: processo Kraft, processo Lignosulfonato, processo Soda e processo Organosolv. [6] A differenza di quest'ultimi due, a causa del metodo di estrazione, nei processi Soda e Organosolv si ottiene una lignina contenente zolfo al suo interno. Tali processi, oltre a differire per la presenza di zolfo, si distinguono per il grado di purezza, struttura e peso molecolare della lignina isolata. Inoltre, ognuno di essi utilizza diverse condizioni e tecniche di degradazione, comprese temperature, pressioni, solventi e intervalli di pH, che alterano in modo univoco la struttura chimica e i legami della protolignina. [14]

Phongpreecha & Co. hanno condotto uno studio dove si osserva una correlazione tra la percentuale dei legami eteri β -O-4 presenti nella lignina isolata e la resa in monomeri. Da questo grafico si nota che all'aumentare del contenuto di β -O-4, al di sopra del 55%, la resa in monomeri domina su altri prodotti oligomerici, **Fig. 9**. Ciò dimostra quanto sia importante preservare il contenuto di legami β -O-4 di lignina, preferibilmente superiore al 55%, se si vogliono ottenere elevate rese in monomeri. [10] [16]

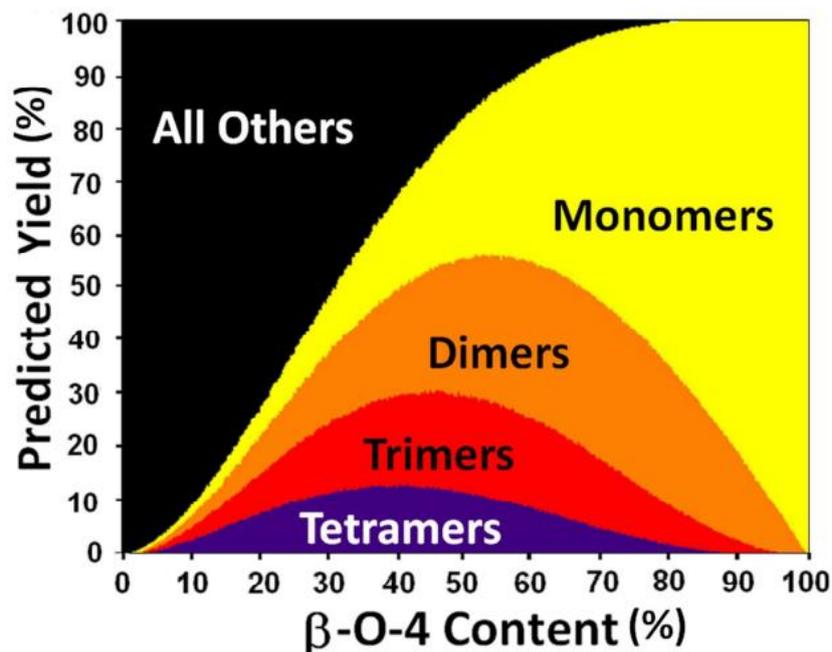


Fig. 9. Predizione resa in funzione del contenuto dei legami β -O-4 [16]

2.1 Processo Kraft

Il processo Kraft fu inventato da Carl F. Dahl nel 1879. Una soluzione acquosa di idrossido di sodio e solfuro di sodio, nota come liquore bianco, viene fatta reagire con i trucioli di legno all'interno di un grande recipiente a pressione, chiamato digestore, per circa due ore ad una temperatura di 150-180 °C, **Fig. 10**. Durante tale trattamento, gli anioni idrossido e idrosolfuro reagiscono con la lignina provocando la frammentazione del polimero in particelle più piccole che sono solubili in acqua/alcali. [17]

A causa dei solfuri presenti nel processo, la lignina estratta tramite il processo Kraft contiene tracce di zolfo (0,5-1 %); tali contaminazioni possono causare l'avvelenamento dei catalizzatori che saranno successivamente utilizzati durante la fase di conversione della lignina verso composti ad alto valore aggiunto.

Il peso molecolare medio ponderale delle lignine Kraft di legno tenero (abete rosso) e legno duro (eucalipto) è rispettivamente di 19800 e 3700-3900 g/mol. [17]

2.2 Processo Lignosulfonato

Il processo Lignosulfonato è il trattamento più usato per l'estrazione di lignina commerciale. Esso viene condotto in un range di pH tra 2 e 12 utilizzando una soluzione acquosa di sali di solfiti o bisolfiti di ammonio, di magnesio, di sodio o di calcio. Generalmente tale processo viene eseguito in condizioni acide e la principale reazione è la solfonazione degli atomi di carbonio α della lignina che porta alla rottura dei legami eteri α -O-4. [18] A differenza del processo Kraft, in questo è presente un maggior quantitativo di zolfo, circa l'8%. [10] Poiché solo una parte dei legami eteri β -O-4 reagisce nel processo e a causa di un maggior contenuto di zolfo, il peso molecolare della lignina Lignosulfonata è maggiore di quella Kraft. Il peso molecolare medio ponderale delle lignine di legno tenero (due specie di abete rosso) e di legno duro (due specie di eucalipto) è rispettivamente di 36000-61000 g/mol e 5700-12000 g/mol. [18]

2.3 Processo Soda

Il processo Soda è il metodo di estrazione di lignina più antico: fu brevettato nel 1854 da Watt e Burgess. Al giorno d'oggi è usato per produrre cellulosa da colture agricole il cui contenuto di lignina è relativamente basso. Durante tale processo, una soluzione acquosa alcalina costituita da idrossido di sodio (NaOH) viene fatta reagire per 2-5 ore in ambiente basico (pH 13-14) ad una temperatura di 155-175 °C, **Fig. 10**. Durante l'estrazione, l'idrossido di sodio deprotona i gruppi idrossilici fenolici della lignina; conseguentemente avviene una scissione dei legami eteri α -O-4 e β -O-4 che ne provocano la frammentazione. [18] Tali particelle, che sono solubili in acqua, possono essere successivamente isolate per precipitazione acidificando la soluzione. Dunque, da tale processo si estrae una lignina priva di zolfo e con peso molecolare di 1000-3000 g/mol, nettamente inferiore rispetto al peso molecolare della lignina estratta attraverso gli altri metodi discussi. [10]

2.4 Processo Organosolv

Il processo Organosolv è un metodo di estrazione molto diffuso in ambienti di laboratorio. In tale processo, l'isolamento della lignina avviene utilizzando solventi organici polari quali metanolo, etanolo, acido formico e acetico; dunque, proprietà quali polarità, struttura e

proprietà della lignina Organosolv dipendono esclusivamente dal solvente utilizzato. Al giorno d'oggi esistono diversi processi Organosolv, tuttavia, la tecnica Alcell® è quella più nota. Essa consiste nell'estrazione della lignina utilizzando etanolo acquoso al 40-60% in peso ad una temperatura di 180-200 °C, [18] **Fig. 10**. Recentemente in Canada, Lignol Energy Corporation ha modificato tale tecnica sviluppata da Alcell e ha avviato un impianto pilota per la produzione di lignina Organosolv di elevata purezza e valore. [14]

I principali vantaggi del processo Organosolv sono i seguenti: innanzitutto consente di separare le tre componenti della biomassa (cellulosa, emicellulose e lignina) così da valorizzare ciascuna di esse; inoltre, il processo è generalmente considerato rispettoso dell'ambiente poiché non necessita della presenza di solfuri e delle condizioni complesse tipiche del processo Kraft o Lignosulfonato. La lignina ottenuta tramite il processo Organosolv contiene un elevato numero di legami eteri β -O-4 ed ha un grado di purezza più elevato rispetto la lignina ottenuta con altri metodi. Inoltre, essa contiene importanti ramificazioni che ne permettono la valorizzazione in sostanze chimiche ad alto valore. Purtroppo, il principale svantaggio del processo è l'alto costo del recupero del solvente, motivo per cui tale trattamento non viene particolarmente utilizzato su scala industriale. [14]

Il peso molecolare medio ponderale della lignina Organosolv di legno duro (miscela di specie) è di 4100 g/mol. [10]

2.5 Processo Steam explosion

Il processo di Steam explosion è stato proposto per la prima volta da Mason. Durante tale processo, la biomassa viene trattata inizialmente con vapore caldo e successivamente subisce una fase di decompressione. L'improvviso rilascio di pressione separa i componenti lignocellulosici e simultaneamente rompe i collegamenti presenti all'interno della struttura della lignina; tramite tale processo si ottiene una lignina priva di zolfo. Il peso molecolare medio ponderale della lignina da Steam explosion di legno tenero (betulla bianca e larice) è 1100-2300 g/mol. [18]

2.6 Processo ad ultrasuoni

Poiché le attuali tecniche di estrazione della lignina sono costose e richiedono l'utilizzo di sostanze chimiche, negli ultimi anni la ricerca si è concentrata sul pretrattamento ad US con l'obiettivo di realizzare un processo economico, ad elevata efficienza e a basso impatto ambientale. Dunque, il processo ad US sembra essere una tecnologia promettente che potrebbe essere facilmente implementata nei processi di bioraffineria.

I parametri che maggiormente influenzano tale processo sono i seguenti: frequenza, durata del trattamento, configurazione del reattore, tipo di biomassa e solvente utilizzato. Eseguendo il pretrattamento ad US sulla paglia di frumento è stato constatato un netto miglioramento nella resa estrattiva della lignina utilizzando ultrasuoni a bassa frequenza. Inoltre, studi dimostrano che tale processo evita sia la produzione di sottoprodotti indesiderati sia la modifica della lignina. [19]

Technology	Active agents	Conditions			
		pH	Temp. (°C)	Time (h)	Pressure (MPa)
Soda	NaOH	13-14	155-175	2-5	VP ^a
Kraft	NaOH, Na ₂ S	13-14	155-175	1-3	VP ^a
Sulfite (acid bisulfite)	H ⁺ , HSO ₃ ⁻	1-2	125-145	3-7	VP ^a
Sulfite(bisulfite)	(H ⁺), HSO ₃ ⁻	3-5	150-170	1-3	VP ^a
Organosolv (Alcell)	40-60 wt % aqueous ethanol	-	180-210	n.d.	2-3,5
Steam explosion	water	7	180-240	0,02-0,30	1-3,5 ^b

- a) Vapor pressure
b) Then explosive decompression

Fig. 10. Condizioni operative e agenti attivi del trattamento di estrazione della lignina [19]

3. Processi downstream

Durante il processo di depolimerizzazione riduttiva, la lignina, grazie alla presenza dell'idrogeno e dei siti metallici, non viene esclusivamente depolimerizzata in composti aromatici a basso peso molecolare, ma viene simultaneamente valorizzata per mezzo di reazioni di idrogenazione (HYD) e idrodeossigenazione (HDO). Nella maggior parte dei casi, i composti fenolici ottenuti dalla depolimerizzazione contenenti gruppi sostituenti, sia in forma di frammenti che in forma polimerica, non hanno valore diretto e richiedono ulteriori trasformazioni in combustibili e sostanze chimiche ad alto valore aggiunto. In funzione del tipo di depolimerizzazione e dei prodotti ottenuti, esistono diversi processi di downstream, **Fig. 11**, che verranno analizzati nei paragrafi successivi. [20]

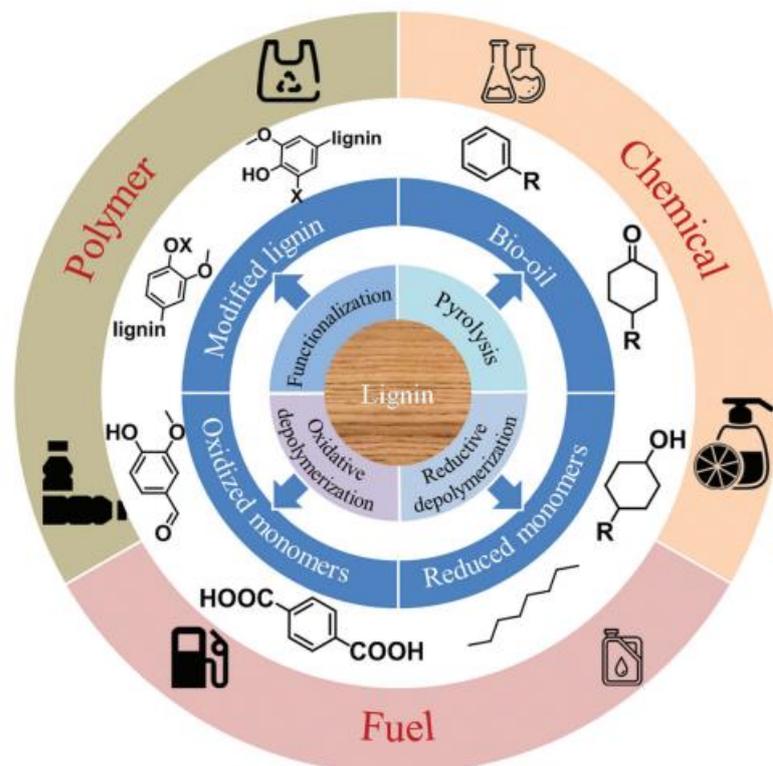


Fig. 11. Processi upstream (ciclo interno) e downstream (ciclo esterno) per la produzione di prodotti di pregio [20]

3.1 Combustibili idrocarburici

La lignina, grazie all'elevato contenuto di energia e dei componenti aromatici, viene considerata oggi una potenziale risorsa da sfruttare al fine di sostituire i combustibili fossili convenzionali.

L'obiettivo principale è quello di convertire i composti fenolici sostituiti, di cui la lignina è caratterizzata, in biocarburanti. Per fare ciò è necessario rimuovere selettivamente dalla miscela di reazione i gruppi funzionali contenenti ossigeno e simultaneamente evitare fenomeni di ri-condensazione di intermedi (chetoni e aldeidi) che portano alla formazione

di bio-carbonio. [20] Parallelamente, tramite tali reazioni catalitiche si vuole ridurre il rapporto O/C e aumentare il rapporto H/C per ottenere proprietà del carburante e densità di energia ottimali così da evitare fenomeni di cracking. [20]

L'HDO catalitica è la via più promettente per produrre combustibili idrocarburici.

I cammini di reazione possono essere i seguenti: [6]

- HYD dell'anello seguita dalla successiva scissione del legame C-O tramite idrogenolisi, o viceversa, per produrre idrocarburi ciclici.
- DOX diretta di gruppi funzionali contenenti ossigeno senza HYD dell'anello per formare idrocarburi aromatici.

A causa della rimozione dell'ossigeno legato chimicamente, indipendentemente dal cammino seguito, durante tali fenomeni si vengono a formare sottoprodotti, quali CO, CO₂ e H₂O. [20]

3.1.1 Cicloalcani

La reazione di HDO dei composti derivanti dalla depolimerizzazione della lignina permette di produrre idrocarburi ciclici (cicloalcani) con basso rapporto O/C. Tale reazione viene generalmente condotta in fase acquosa o in presenza di liquidi ionici in modo da facilitare la successiva separazione tra composti fenolici non reagiti e cicloalcani prodotti. I cicloalcani, privi di ossigeno e con numero di atomi di carbonio nell'intervallo dei componenti della benzina, hanno generalmente numeri di ottano relativamente elevati. [20] Durante tale processo vengono utilizzati catalizzatori a base di solfuri e fosfuri di metalli di transizione che producono idrocarburi ad alta densità energetica. Tuttavia, la presenza di tali composti non solo contaminano i prodotti (a causa dello zolfo) ma provocano anche la disattivazione del catalizzatore stesso. Per tali ragioni si è pensato di ricorrere a catalizzatori a base di metalli. Si è osservato che i catalizzatori composti da metalli nobili hanno un'elevata attività per la reazione di idrogenazione ma non per la reazione di deossigenazione. Dunque, a tal proposito, si è visto che tali catalizzatori, se combinati con acidi quali H₃PO₄ e CH₃COOH, hanno elevate attività sia per la reazione di idrogenazione che per la reazione di deossigenazione. Nonostante le prestazioni delle reazioni HDO co-catalizzate con acido minerale, l'ambiente di reazione corrosivo, insieme alla separazione e il riciclaggio, ne ostacola l'applicazione pratica. [20]

In alternativa, la combinazione di solidi acidi, come zeoliti, con catalizzatori di metalli nobili in mezzo acquoso hanno risolto il problema della separazione. Ciononostante, a causa degli alti costi, questo processo non è implementabile a livello industriale e sono state studiate vie alternativa utilizzando catalizzatori di metalli base, come Cu, Fe, Co e soprattutto Ni. [6] La combinazione di siti acidi attivi con i catalizzatori metallici ha mostrato buoni risultati nel processo HDO, dove la maggior parte dei siti acidi sono di Brønsted, che facilitano le reazioni di disidratazione, mentre i siti acidi di Lewis sono più selettivi verso la rottura dei legami eteri e dei gruppi ossidrilici, ma poco tolleranti alla presenza di acqua. Per ovviare a questo problema si possono utilizzare metalli triflati che sono super acidi di Lewis resistenti all'acqua. [20]

3.1.2 Areni

Gli areni possono essere prodotti tramite il processo di HDO rimuovendo l'ossigeno dai gruppi funzionali della lignina e preservando allo stesso tempo gli anelli aromatici. Essi presentano un numero di ottani elevato che li rende idonei all'utilizzo come carburanti. Rispetto alla produzione di cicloalcani, la produzione di areni è più interessante poiché

conserva le proprietà aromatiche intrinseche della lignina utilizzando un basso contenuto di idrogeno. [20] La reazione di produzione degli areni è complessa poiché prevede la rottura selettiva dei legami C-O mantenendo allo stesso tempo inalterati sia l'anello aromatico sia le catene laterali alchiliche. Inoltre, le condizioni di reazione richieste per la produzione di areni sono alquanto complesse: sono favorite alte temperature e basse pressioni di H₂, così da diminuire l'HYD degli anelli aromatici. [6] I catalizzatori utilizzati in tale reazione sono NiMo e CoMo solfonati. Tali catalizzatori presentano due problematiche: la contaminazione e la poca stabilità dei prodotti finali; a tal proposito la ricerca si è indirizzata su nuovi catalizzatori composti da metalli nobili o metalli base non solforati. [20] Il Ni è un ottimo metallo perché è molto attivo nel processo HDO e ha poca abilità nell'idrogenare gli anelli aromatici. [6] Inoltre, è stato osservato che l'HCOOH è un buon donatore di idrogeno nel processo di HDO per la produzione di idrocarburi aromatici. [6]

3.2 Prodotti chimici ad alto valore aggiunto

I composti fenolici con gruppi funzionali sostituiti sono i principali prodotti della depolimerizzazione della lignina. Tuttavia, al fine di valorizzare tali composti e successivamente immetterli sul mercato con le specifiche richieste (es. elevata purezza), vengono utilizzati diversi approcci che coinvolgono differenti reazioni, quali ossidazione, decarbossilazione, idrodeossigenazione e idrogenazione, Fig. 12.

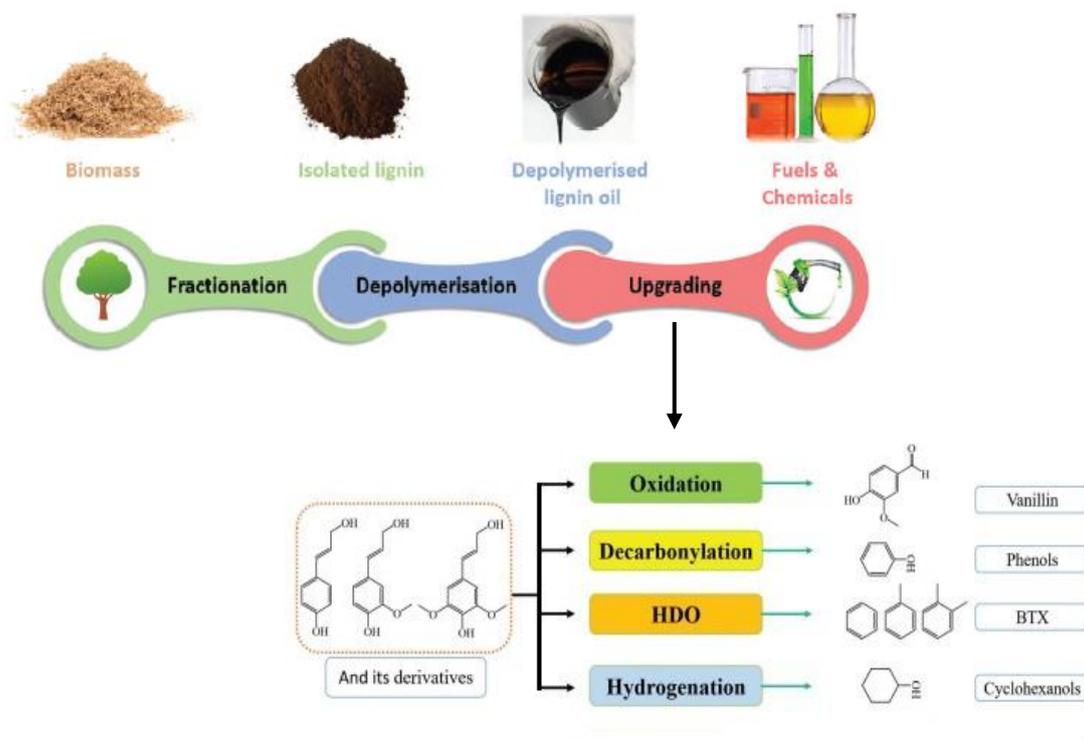


Fig. 12. Catena di valorizzazione della lignina a prodotti [13] e processi di downstream dei prodotti della depolimerizzazione della lignina [20]

3.2.1 BTX

Attualmente la maggior parte dei BTX (benzene, toluene, xilene) proviene dal reforming catalitico di nafta e paraffine; i catalizzatori utilizzati in tale processo sono Pt/Al₂O₃ e Ga/ZSM-5. Tuttavia, negli ultimi anni sono stati condotti degli studi al fine di sintetizzare i BTX da risorse rinnovabili. [20]

La produzione dei BTX è simile a quella degli areni; la difficoltà principale consiste nella scissione selettiva dei legami C-O e C-C dei prodotti derivanti dalla depolimerizzazione della lignina evitando allo stesso tempo l'HYD degli anelli aromatici. [6] A tal proposito sono stati ideati dei sistemi catalitici per controllare in modo specifico le reazioni di alchilazione e isomerizzazione. Dunque, il miglior catalizzatore è risultato essere la zeolite: la sua particolare struttura controlla la selettività durante la conversione dei prodotti derivanti da depolimerizzazione della lignina, mentre la sua acidità controlla l'attività della reazione. Le principali reazioni coinvolte nella produzione di BTX sono: disidratazione, decarbossilazione, decarbonilazione, dismutazione, alchilazione, isomerizzazione e aromatizzazione. Le zeoliti, tuttavia, hanno una bassa capacità di deossigenare i composti fenolici; ciò ha portato, negli ultimi anni, alla realizzazione di catalizzatori metallici e all'uso di idrogeno ad elevate pressioni (3-5 MPa). I catalizzatori NiMo e CoMo supportati da solfuro di alluminio sono molto selettivi in idrocarburi ma la presenza dello zolfo, oltre a causare contaminazioni del prodotto, porta alla disattivazione del catalizzatore stesso. Successivamente sono stati studiati catalizzatori costituiti da metalli nobili quali Pt, Pd, Ru ed Rh. Parallelamente sono stati condotti anche degli studi su catalizzatori di metalli di transizione come Ni, Fe e Mo. Essi mostrano selettività e attività equiparabili e a volte anche superiori ai metalli nobili. [20]

Dunque, le zeoliti acide sono in grado di catalizzare la transalchilazione di composti fenolici e altri composti aromatici; in tale reazione il gruppo metilico può essere trasferito a una molecola aromatica per produrre toluene e xilene, riducendo al minimo la perdita del gruppo metilico nella fase gassosa (principalmente metano). L'HZSM-5 è la più efficace tra tutte le zeoliti. L'incorporazione di metalli nobili al suo interno migliora la resistenza al coke e la sua attività catalitica. Sebbene i metalli di transizione più economici siano stati proposti come sostituti, essi sono particolarmente suscettibili alla disattivazione causata da meccanismi di ossidazione e coke. Per ovviare a ciò si è pensato a nitruri metallici, carburi o fosfuri. [20]

3.2.2 Cicloesanioli

Il cicloesaniolo è uno dei principali additivi dei carburanti per motori a diesel. Tali carburanti non solo mostrano emissioni ridotte di fuliggine ed NOx, ma presentano anche un più alto numero di cetano e migliori proprietà. Inoltre, i cicloesanioli sono importanti intermedi per la produzione di pesticidi, prodotti farmaceutici e cosmetici, nonché precursori per la produzione di polimeri, come l'acido adipico. [20]

Esistono due vie per convertire i monomeri fenolici derivanti dalla lignina nei loro corrispondenti cicloesanioli. La prima strada prevede inizialmente l'HYD dell'anello aromatico e successivamente la sua HDMO al fine di produrre il corrispondente cicloesaniolo; la seconda strada, invece, prevede le stesse reazioni citate precedentemente ma semplicemente d'ordine invertito. Quest'ultimo percorso, grazie alla più facile HYD dei fenoli, permette di ottenere una selettività in cicloesaniolo più elevata. [6]

Per la produzione dei cicloesanioli, similmente ai cicloalcani, vengono utilizzati dei catalizzatori eterogenei; tuttavia, poiché in questo caso non è desiderata la reazione di disidratazione, non sono presenti né i siti acidi di Lewis né di Brønsted. [20]

Inoltre, solitamente durante il processo viene utilizzato H_2 come fonte di idrogeno; tuttavia, l'HYD per trasferimento catalitico in condizioni operative miti è considerata un approccio alternativo. Esso, oltre a garantire un alto controllo sulla selettività del prodotto desiderato, permette il trasferimento di atomi di idrogeno secondo diverse vie, quali trasferimento di idruro o trasferimento diretto di idrogeno, noto anche come meccanismo di Meerwein–Ponndorf–Verley. [20]

Un altro processo che permette di ottenere rese elevate di cicloesanolici a temperatura e pressione ambiente è l'HDO elettrocatalitica. In tale processo, gli atomi di idrogeno richiesti possono essere generati tramite riduzione di protoni sulla superficie del catalizzatore. Ciò non solo elimina la necessità di una fonte esterna di H_2 e il lento trasferimento di massa di H_2 in soluzioni acquose, ma riduce anche la probabilità di disattivazione del catalizzatore attraverso la formazione di coke. Inoltre, la velocità di reazione e la selettività del prodotto dipendono dalla tensione applicata. [20]

3.2.3 Vanillina

La vanillina è l'unico prodotto di reazione di alto valore che può essere ottenuto, con resa elevata, durante il processo di depolimerizzazione riduttiva mediante ossidazione diretta della lignina. Tuttavia, vi sono dei derivati della vanillina che si presentano come sottoprodotti, quali l'alcol vanillico e l'acido vanillico. A tal proposito, sono stati condotti numerosi studi con l'obiettivo di convertire tali derivati in vanillina così da aumentarne la resa di reazione. È importante sottolineare che la vanillina prodotta tramite il processo di depolimerizzazione, al fine di evitare conversioni indesiderate, deve essere separata dai restanti prodotti prima di avviare trattamenti di downstream. I processi tipici per tale separazione sono la cristallizzazione e l'estrazione con solvente. Per la conversione dell'alcol vanillico in vanillina sono stati studiati due tipi di catalizzatori eterogenei: nanocompositi di cobalto supportati su carbone e $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Il primo catalizzatore ha portato ad una conversione dell'alcol vanillico del 90% utilizzando perossido di ossigeno come agente ossidante ad una temperatura di 85 °C; il secondo catalizzatore, invece, ha portato ad una conversione dell'alcol vanillico del 99% utilizzando ossigeno e isopropanolo a 120 °C. I fattori che maggiormente influenzano il processo di produzione della vanillina sono la temperatura di reazione, il pH del mezzo di reazione, l'ossidante, il tempo di reazione e la composizione della lignina. [20]

3.2.4 Fenoli

Anche i fenoli possono essere prodotti direttamente durante il processo di depolimerizzazione della lignina; tuttavia, le rese di reazione sono generalmente basse. Per tale motivo, è preferibile produrre tali aromatici da composti fenolici derivanti dalla lignina che subiscono successivamente una reazione di demetilazione o DMO. Per trasformare i prodotti della depolimerizzazione in fenoli è necessario avere un appropriato rapporto di siti acidi di Lewis e di Brønsted: la trasformazione di un composto derivato dalla lignina inizia con la conversione del gruppo metossile in un carbocatione metilico dopo che è stato trasferito sui siti acidi di Brønsted. Successivamente segue la reazione di sostituzione elettrofila aromatica catalizzata dai siti attivi di Lewis dove l'anello benzenico viene attaccato dal metil carbocatione per formare il prodotto desiderato. [6]

Oggetto di studio è stata, inoltre, la conversione del 2-metossi-4-propilfenolo in fenolo tramite reazioni simultanee di HDMO e dealchilazione in presenza di catalizzatori composti da Pt/C e HZSM-5 disposti in diverse configurazioni, **Fig. 13**. Esse sono le seguenti:

- a) catalizzatore Pt/C sulla parte superiore di HZSM-5;
- b) suddivisione di Pt/C e H-ZSM-5 in tre porzioni, con un confezionamento alternativo di Pt/C e HZSM-5 in ciascuna porzione e separato con lana di silice;
- c) una miscela fisica di Pt/C e H-ZSM 5;
- d) una miscela dei due catalizzatori macinata in modo tale da ottenere elementi di forma sferica.

Dunque, la miscela fisica di Pt/C e HZSM-5 ha mostrato la resa più alta, circa del 65%, nella conversione del 2-metossi-4-propilfenolo in fenolo ad una temperatura di 375 °C e in presenza di H₂. [20]

Per la produzione di fenoli, sono stati anche studiati catalizzatori a base di molibdeno e metalli di transizione; diversamente, i metalli nobili sono meno usati a causa dell'inevitabile HYD degli anelli aromatici. [20]

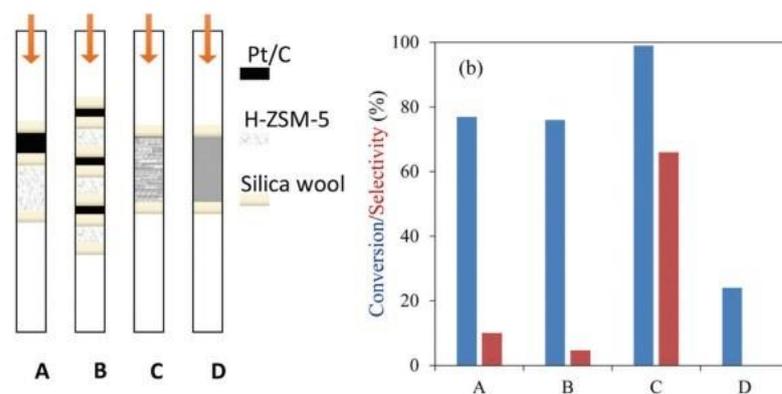


Fig. 13. A sinistra le 4 configurazioni del catalizzatore composto da Pt/C e HZSM-5 e a destra grafico della resa in funzione delle configurazioni [20]

4. Variabili che influenzano la DR della lignina

4.1 Struttura della lignina

La lignina è uno dei principali costituenti della biomassa lignocellulosica. All'interno dei processi di bioraffineria, a causa della difficoltà nel convertire la lignina in prodotti ad alto valore aggiunto, essa ha ricevuto meno attenzione rispetto alla cellulosa e all'emicellulosa. [19]

La lignina è un polimero idrofobico, amorfo e reticolato con una struttura molto complessa che varia notevolmente in base alla specie vegetale di provenienza e al processo di isolamento. Infatti, a differenza della cellulosa e dell'emicellulosa, la lignina presenta diverse unità monomeriche e legami (più di 400 modelli di legame) che la rendono altamente recalcitrante alla depolimerizzazione.

Le tre principali unità monomeriche sono le seguenti: guaiacolo o conyferil alcohol (G), siringolo o sinapyl alcohol (S) e p-idrossifenile o p-coumaryl alcohol (H),

Fig. 14. [19] I rapporti di ciascun monomero differiscono in base alle specie vegetali: le erbe contengono tipicamente tutti e tre i monomeri, mentre le lignine di legno tenero (a base di conifere) contengono principalmente guaiacolo e le lignine di legno duro (a base di alberi decidui) contengono sia guaiacolo che siringolo. [8]

Il legame più comune è il legame etero β -O-4, che rappresenta tipicamente il 50% dei legami formati durante la reazione di polimerizzazione. A tal proposito è stato osservato che un maggior numero di legami β -O-4 porta ad una maggiore efficienza della depolimerizzazione. Altri legami importanti includono β -5, β -1, β - β , 5-5 e 4-O-5, che sono significativamente più complicati da rompere. [8] Inoltre, nella struttura polimerica della lignina sono presenti diversi gruppi funzionali inclusi metossile, idrossile, alcol benzilico, etere benzilico e gruppi carbonilici, che risultano avere diversa reattività. [19]

Oltre ai legami β -O-4, un altro fattore che influenza la reazione di depolimerizzazione è la presenza di contaminanti; essi possono provenire o dalla biomassa di partenza o dai processi di estrazione (per esempio lo zolfo). Tale elemento causa la disattivazione di molti catalizzatori a base di metalli di transizione; diversamente, i metalli alcalini provocano la disattivazione dei catalizzatori acidi perché possono scambiare ioni H^+ . [6]

Tuttavia, un altro importante parametro è il quantitativo di legami C-C; infatti, alcune lignine (es. Kraft), nonostante abbiano un basso contenuto di legami β -O-4, grazie alla rottura dei legami C-C presentano una buona resa in monomeri. [6]

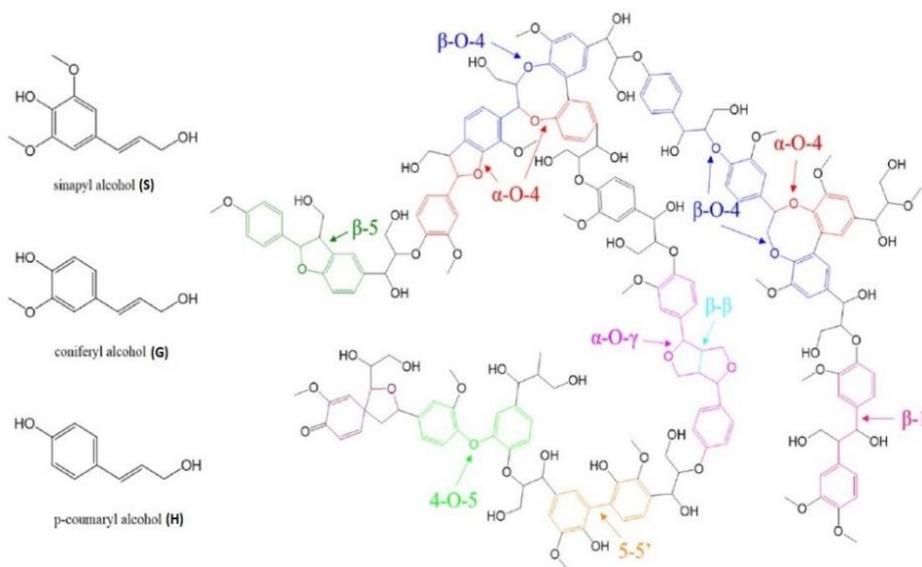


Fig. 14. A sinistra le 3 unità monomeriche della lignina e a destra la struttura complessa della lignina [21]

4.2 Catalizzatore

I catalizzatori sono di notevole importanza poiché facilitano la reazione di depolimerizzazione della lignina; dunque, è bene che lo studio e lo sviluppo di catalizzatori efficienti venga incluso all'interno delle bioraffinerie. [22]

Le due proprietà che caratterizzano un catalizzatore e che si vogliono massimizzare sono le seguenti: attività e selettività. L'attività è la velocità con cui una reazione procede verso l'equilibrio, mentre la selettività è la capacità di dirigere una reazione verso i prodotti desiderati. Inoltre, la presenza di un catalizzatore permette di lavorare in condizioni blande (es. temperatura di circa 220 °C) e di ridurre i tempi di reazione. Diversamente, l'impiego di condizioni severe e tempi maggiori favorisce le reazioni di ripolimerizzazione della lignina e di conseguenza una bassa resa in monomeri. [10]

I catalizzatori si dividono in due categorie: omogenei ed eterogenei. Essi verranno approfonditi nei paragrafi successivi.

4.2.1 Catalizzatori omogenei

Nella catalisi omogenea i reagenti e il catalizzatore si trovano nella stessa fase, ossia si ha una distribuzione uniforme del catalizzatore in tutto l'ambiente di reazione. Il vantaggio di condurre una catalisi omogenea è quello di migliorare il contatto tra reagente e catalizzatore così da aumentarne l'attività catalitica. Lo svantaggio, invece, è la successiva separazione a fine reazione.

Solitamente la depolimerizzazione della lignina avviene attraverso l'idrolisi catalizzata da basi minerali quali, NaOH, KOH e talvolta LiOH. Tali basi sono facilmente reperibili ed economiche, tuttavia, richiedono materiali resistenti alla corrosione e un successivo trattamento delle acque reflue. Beauchet et Co. hanno condotto degli studi su reazioni di depolimerizzazione di lignina Kraft (meno reattiva) catalizzate da NaOH. Si è osservato, dunque, che sebbene il processo catalizzato da una base fosse semplice, esso richiedeva alte temperature (più di 300°C) e in aggiunta, oltre ad ottenere una bassa resa a

causa dei fenomeni di riconsolidazione, il controllo della selettività risultava difficoltoso. [22]

4.2.2 Catalizzatori eterogenei

Nella catalisi eterogenea i reagenti e il catalizzatore si trovano in fasi fisiche diverse. Nonostante porti ad una minor attività catalitica, la catalisi eterogenea è generalmente preferita poiché può essere eseguita in un'ampia gamma di condizioni operative e allo stesso tempo offre una facile separazione e riciclabilità del catalizzatore. [22]

I catalizzatori eterogenei si distinguono in: catalizzatori monometallici, catalizzatori bimetallici e infine catalizzatori bifunzionali. I primi sono generalmente composti da metalli nobili quali Pt, Ru, Pd ma, poiché essi hanno un elevato costo, sono più comunemente utilizzati i metalli di transizione quali Ti, Ni e Cu. I catalizzatori bimetallici, invece, sono caratterizzati da una combinazione di due metalli quali cobalto, molibdeno e nickel. Solitamente essi sono depositati su un supporto quale zirconia (ZrO_2) o titania (TiO_2). Infine, i catalizzatori bifunzionali sono composti da un catalizzatore metallico e da un catalizzatore solido acido. Generalmente quest'ultimo è l'allumina (Al_2O_3) per mezzo della quale, grazie ai siti acidi di Lewis di cui è caratterizzata, la rottura dei legami eteri β -O-4 avviene più facilmente aumentando il quantitativo di prodotti a basso peso molecolare. [10]

4.3 Solvente

Il ruolo del solvente è di particolare interesse all'interno del processo di depolimerizzazione della lignina perché da esso dipende la solubilità di quest'ultima. Un solvente ideale dovrebbe dissolvere immediatamente i prodotti per dare composti non condensati senza subire la stessa degradazione termica. [23] Ciò può essere ottenuto principalmente con solventi organici a catena corta. I solventi più comuni sono l' $HCOOH$, l' $iPrOH$, il $MeOH$, l' $EtOH$. L' $iPrOH$ è il solvente meno efficiente a causa della bassa solubilità della lignina al suo interno; l' $EtOH$, invece, grazie alla più alta solubilità, dà migliori risultati. [6] Inoltre, l'uso di solventi organici supercritici, come il metanolo, può consentire tempi di residenza più brevi ma quanto detto dovrebbe essere ulteriormente esplorato. Anche se i solventi organici potrebbero non agire su tutti i legami della lignina durante la loro scissione termica, la disponibilità di H_2 molecolare e la rapida dissoluzione ottenuta rendono tali solventi attraenti per la depolimerizzazione. [23]

5. Test sperimentali

Questo lavoro di tesi si focalizza inizialmente sullo studio del processo di estrazione della lignina per mezzo di una delle tecniche precedentemente citate al paragrafo 2 (processo Soda) e successivamente sulla reazione di depolimerizzazione della lignina, Kraft e Soda, catalizzata da un catalizzatore acido, ossia la zeolite. Grazie alle diverse qualità di cui quest'ultima gode in termini di superficie specifica e attività catalitica per via della differenza di valenza tra gli atomi di silicio e alluminio, tale reazione è diventata oggetto di studio da parte di molti ricercatori. [25] Da molti studi si è osservato che le zeoliti, con diversi rapporti Si/Al, migliorano l'efficienza della depolimerizzazione e aumentano la resa in monomeri aromatici. [24] Inoltre, essa risulta essere interessante per via del basso costo, dell'elevata area superficiale, della struttura dei pori variabile e per le prestazioni catalitiche dei siti acidi; è stato osservato che è proprio l'acidità conferita dai siti acidi di Brønsted ad influenzare la selettività delle reazioni in parallelo di de-alcilazione e de-eterificazione durante la conversione della lignina. [26] Tuttavia, la reazione di depolimerizzazione è ancora in via di sviluppo poiché, a causa delle elevate temperature richieste (oltre 250 °C), sono presenti fenomeni di disattivazione dei catalizzatori dovuti alla formazione di coke. [26]

Successivamente, per aumentare la resa in olio e limitare la formazione di char, è stato deciso di realizzare un catalizzatore composto da un metallo nobile (palladio) supportato dalla zeolite, **Fig. 15**.

A tal proposito, un gruppo di ricercatori, composto da Yuling Qin & Co, ha osservato che tale combinazione portava ad un'eccellente attività catalitica per la degradazione della lignina: durante tale reazione il palladio, grazie all'elevata capacità di attivazione dell'idrogeno, diventa sito reattivo per la scissione dei legami della lignina; dunque, combinando le prestazioni catalitiche dei metalli e delle zeoliti, si può ottenere un'attività maggiore rispetto alle sole zeoliti. Tuttavia, l'applicazione di questi catalizzatori è ostacolata dall'elevato costo del palladio (circa 70 €/g). [26]

In seguito, è stato eseguito l'upgrade del bio-olio ottenuto dalla reazione di depolimerizzazione allo scopo di ottenere un olio a maggior potere calorifico. Per fare ciò è stato realizzato un catalizzatore a base di rame supportato da zeolite in quanto migliora la cinetica delle reazioni di deossigenazione [20].

Infine, è stato determinato il potere calorifico sia del bio-olio post reazione sia post upgrade al fine di valutare la loro qualità come combustibili.

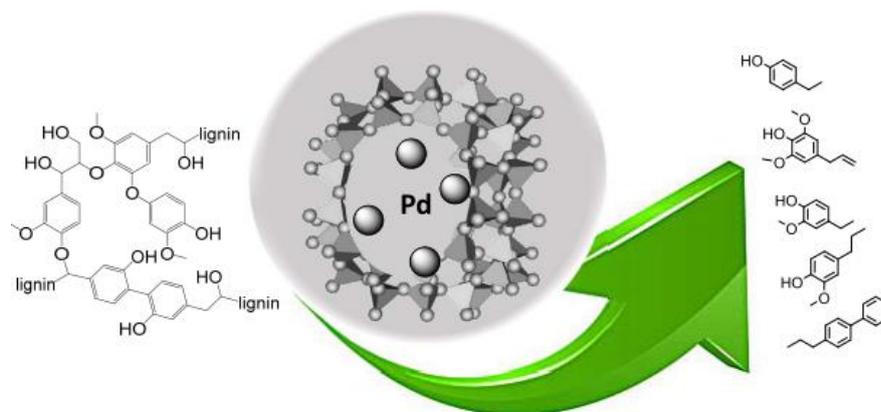


Fig. 15. Struttura Pd/ zeolite Y [26]

5.1 Materiali

Di seguito vengono elencati i materiali utilizzati in questo progetto di tesi. Per una maggiore comprensione si è deciso di elencarli all'interno di una tabella, **Tab. 1**, in funzione della fase di lavoro svolta: estrazione lignina Soda, reazione di depolimerizzazione riduttiva, work-up post reazione, sintesi catalizzatore.

Estrazione lignina Soda	
Composto	Formula chimica
Biomassa BMZ	-
Toluene	C ₇ H ₈
Etanolo	C ₂ H ₅ OH
Idrossido di sodio	NaOH
Acqua distillata	H ₂ O
Acido cloridrico	HCl
Reazione di depolimerizzazione riduttiva	
Composto	Formula chimica
Lignina Kraft	-
Lignina Soda estratta	-
Lignina Organosolv estratta	-
Zeolite Y	-
Acqua distillata	H ₂ O
Etanolo	C ₂ H ₅ OH
Work-up post reazione	
Composto	Formula chimica
Acido Cloridrico	HCl
Etil-acetato	C ₄ H ₈ O ₂
Tetraidrofurano	C ₄ H ₈ O ₂
Nitrato sii sodio	NaNO ₃
Upgrade bio-olio	
Composto	Formula chimica
Bio-olio post DR	-
Cu/zeolite Y	-
Etanolo	C ₂ H ₅ OH
Sintesi catalizzatori	
Composto	Formula chimica

Nitrato di palladio idrato	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Zeolite Y	-
Acqua MilliQ	H_2O
Nitrato di rame triidrato	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Etanolo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Tab. 1 Materiali utilizzati

5.2 Metodi di sintesi del catalizzatore

In questo lavoro di tesi, è stata utilizzata la zeolite Y come catalizzatore acido commerciale, al fine di migliorare ulteriormente le prestazioni di esso, si è successivamente deciso di realizzare un catalizzatore composto da un metallo nobile, il palladio, supportato dalla zeolite Y.

In seguito, durante la reazione di upgrade del bio-olio ottenuto dalla reazione di depolimerizzazione riduttiva, è stato sintetizzato un catalizzatore a base di rame supportato da zeolite che promuoverebbe le reazioni di deossigenazione. Dunque, a tal proposito, si è proceduti in un primo momento con l'impregnazione a umido (wet impregnation) del catalizzatore e successivamente con la calcinazione.

L'impregnazione è una delle tecniche utilizzate per supportare un metallo su un materiale. Tale tecnica prevede che quest'ultimo venga messo a contatto con una soluzione contenente il precursore metallico, solitamente un sale; successivamente viene rimosso il solvente e il campione calcinato per ottenere una migliore stabilità termica. Durante questa fase le particelle più piccole tendono a crescere e a sinterizzare creando degli agglomerati di particelle sempre più grandi; nonostante ciò porti ad una riduzione dell'attività catalitica che si tende generalmente ad evitare, la stabilità, che è un altro parametro fondamentale per poter valutare l'efficienza di un catalizzatore, risulta migliorata. [30]

5.3 Procedura sperimentale

Nei paragrafi successivi viene descritta la procedura eseguita in laboratorio.

5.3.1 Estrazione della lignina

L'estrazione della lignina da paglia di mais tramite il processo Soda è preceduta da un pretrattamento il cui fine è quello di rimuovere la frazione lipidica, proteica e i sali minerali dalla biomassa. Per eseguire ciò, sono stati introdotti 50 g di biomassa da mais (BMZ) all'interno di un pallone da 1 litro con l'aggiunta di una soluzione di toluene-etanolo in rapporto 1:1. In seguito, dopo aver inserito un'ancoretta magnetica all'interno del pallone, il contenuto al suo interno è stato messo in agitazione per 4 h a 90 °C, **Fig. 16**. Successivamente, trascorse le 4 ore, tale miscuglio è stato filtrato tramite il sistema in **Fig. 17**. Infine, il solido depositato sulla carta da filtro, ossia la biomassa degrassata, era pronto a subire il processo di estrazione Soda.

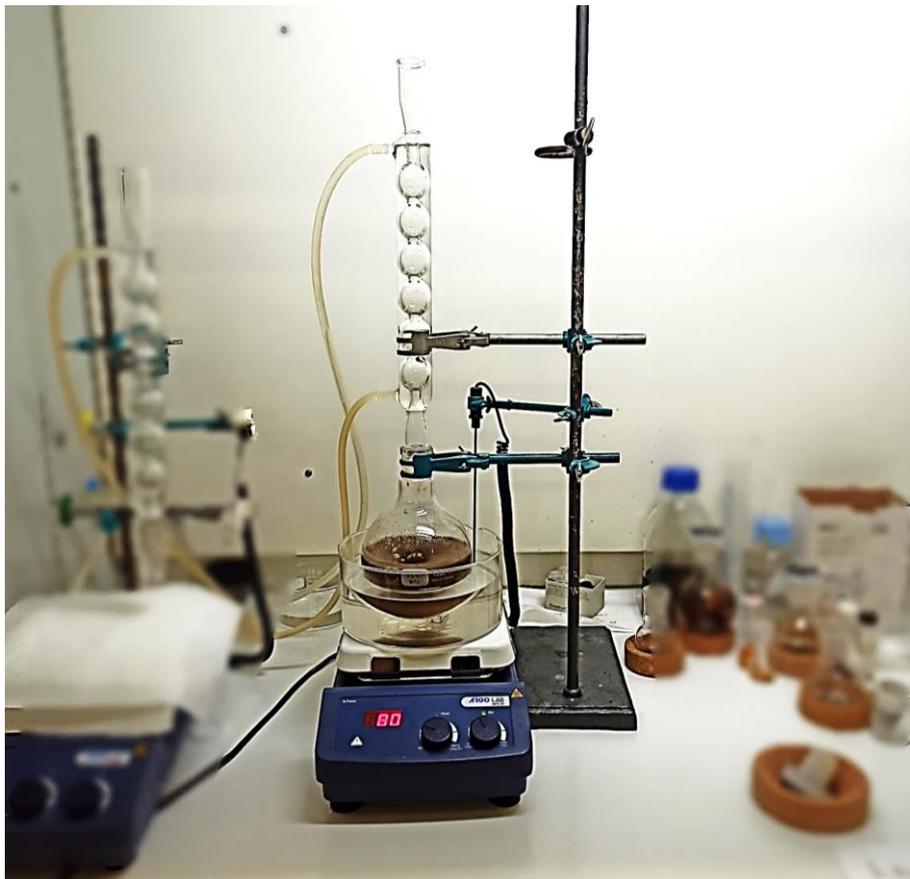


Fig. 16 Sistema di pretrattamento pre-estrazione

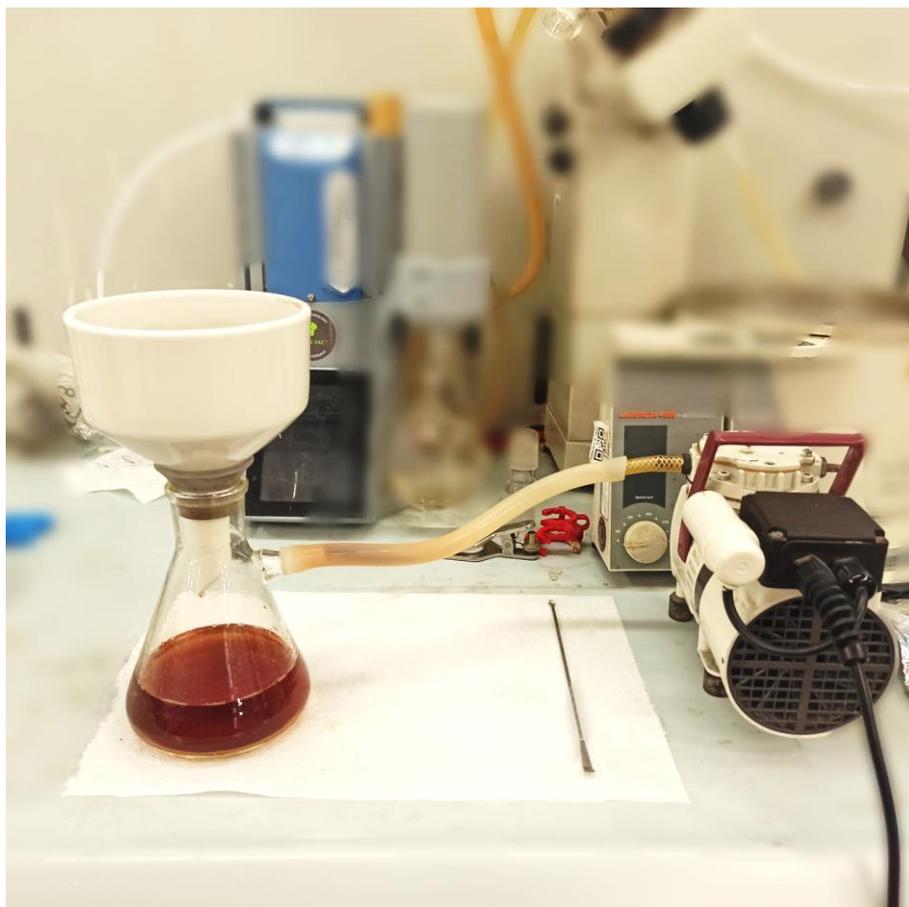


Fig. 17 Sistema di filtrazione del pretrattamento pre-estrazione

Per quanto riguarda il processo Soda, 50 g della biomassa degrassata sono stati collocati all'interno di un pallone da 1 L insieme ad una soluzione di acqua-soda pari a 320 ml. Per preparare tale soluzione sono stati innanzitutto pesati 30 g di NaOH e successivamente introdotti all'interno di un cilindro con 320 ml di acqua distillata. Tale cilindro, con all'interno la soluzione, è stato immerso in un bagno ad ultrasuoni al fine di solubilizzare il solido. In seguito, la soluzione, con l'aggiunta di un'ancoretta magnetica, è stata versata dentro il pallone con refrigerante a ricadere e posto su una piastra; il miscuglio all'interno del pallone è stato poi messo in agitazione per 4h a 90°C e, trascorso il tempo prefissato, è stato centrifugato. Successivamente, all'interno del liquido post centrifuga è stato aggiunto HCl al fine di regolare il pH (circa 6-7) e immesso etanolo (3 volte il volume del liquido) per far precipitare la lignina. Infine, tale soluzione è stata filtrata e il solido ottenuto, ossia la lignina precipitata, è stata fatta essiccare in stufa a 60°C.

5.3.2 Sintesi del catalizzatore

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati due catalizzatori: Pd/zeolite Y e Cu/zeolite Y; come precursori dei metalli sono stati utilizzati rispettivamente il nitrato di palladio idrato ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e il nitrato di rame triidrato $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. È stato deciso di utilizzare per il primo zeolite Y con Pd all'1% in peso, mentre per il secondo zeolite Y con Cu al 5 %

in peso. Al fine di comprendere il quantitativo di precursore da utilizzare, sono stati svolti i calcoli presenti in **Appendice A e B**.

Pesato il quantitativo di precursore necessario, quest'ultimo è stato inserito all'interno di un pallone in vetro da 30 ml insieme al quantitativo di zeolite Y e del solvente utilizzato, acqua milliQ o etanolo. Al fine di omogeneizzare la soluzione, il pallone è stato immerso in un bagno ad ultrasuoni e sottoposto ad agitazione per 24 h, **Fig. 18**. Trascorso tale tempo, è stato allontanato il solvente. Infine, il solido ottenuto, **Fig. 19**, è stato calcinato a 500°C per 2h con una rampa di 5 °C/min. A seguito della calcinazione, si è ottenuto ossido di palladio su zeolite Y che è stato sottoposto al trattamento di riduzione in temperatura programmata (TPR) al fine di ottenere il catalizzatore desiderato.



Fig. 18 Impregnazione ad umido Pd/zeolite Y

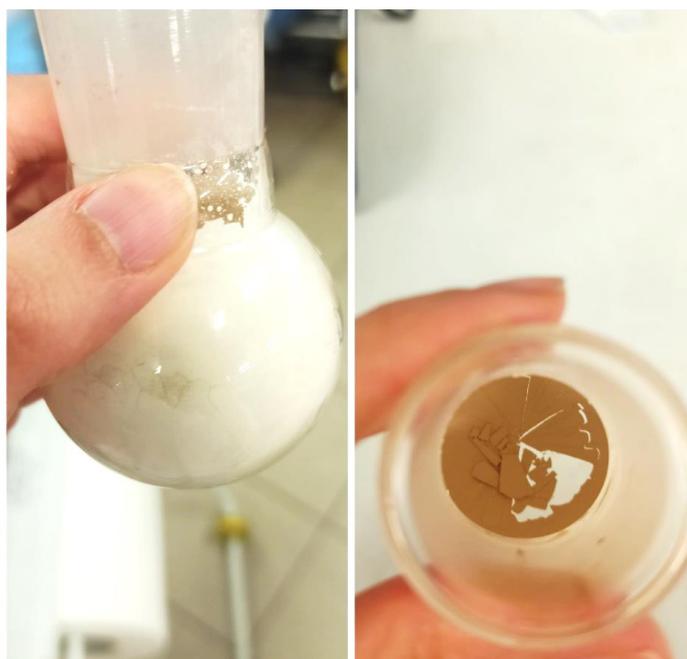


Fig. 19 Catalizzatore Pd/zeolite Y post essiccazione

5.3.3 Depolimerizzazione riduttiva della lignina

La reazione di depolimerizzazione riduttiva è stata condotta all'interno di un reattore batch di volume pari a 50 ml. Tale reattore è stato fornito dalla Parr Instruments Co. (USA). Esso è dotato di un controllore di pressione e di temperatura, **Fig. 20**.

All'interno del recipiente di reazione sono stati inseriti 0,5 g di lignina (Kraft o Soda in funzione della prova eseguita), 0,1 g di catalizzatore (zeolite Y o Pd/zeolite Y) e 20 ml di una soluzione acqua-etanolo in rapporto 1:1.

Dopo aver preparato tale soluzione e avvitato la testa del reattore, quest'ultimo è stato pressurizzato e depressurizzato per tre volte attraverso azoto gassoso al fine di rimuovere l'aria dallo spazio di testa del reattore. La reazione è stata condotta in atmosfera di azoto o di idrogeno rispettivamente alla pressione di 10 o 35 bar, in un range di temperature tra 190 °C e 250 °C. Raggiunta la temperatura impostata (generalmente con una rampa di riscaldamento di 30 minuti), le reazioni sono state condotte con tempi variabili fino a 6h.



Fig. 20 Reattore Parr 4590

5.3.4 Work-up post reazione

Terminata la reazione di depolimerizzazione e raffreddato il vessel a temperatura ambiente attraverso un bagno ad acqua, la miscela di reazione ottenuta è stata versata all'interno di una Falcon e successivamente acidificata con HCl 3M affinché raggiungesse un pH di circa 2. Lo scopo di tale passaggio è quello di favorire la precipitazione della lignina non convertita o ripolimerizzata durante la depolimerizzazione. Successivamente, al fine di separare i composti solubili in acqua da quelli insolubili, il prodotto di reazione contenuto all'interno della Falcon, è stata centrifugato ad una velocità di 5000 rpm e per un tempo di 15 minuti ed in seguito filtrato, **Fig. 22**. Il liquido filtrato, contenente i prodotti solubili in etil-acetato e in acqua, è stato versato all'interno di un imbuto separatore al fine di eseguire una separazione liquido-liquido, **Fig. 23**. La fase oleosa solubile in etil-acetato, una volta separata, è stata anidrificata attraverso il solfato di sodio così da rimuovere qualsiasi traccia di acqua e, dopo un'ulteriore filtrazione per eliminare qualsiasi residuo di solido, è stata

versata all'interno di un pallone in vetro da 50 ml e distillata al rotavapor (Laborota 4000eco fornito da Heidolph) per allontanare il solvente, **Fig. 24**.

I solidi ottenuti dalla centrifuga e successivamente filtrati hanno subito un secondo processo di filtrazione utilizzando tetraidrofurano (THF) così da separare la lignina non convertita o ripolimerizzata dal catalizzatore e dal char. Successivamente il liquido filtrato è stato introdotto all'interno di un pallone in vetro da 30 ml e mandato al rotavapor così da allontanare il solvente e ricavare la lignina non convertita o che ha subito processi di ricondensazione. Il solido composto da char e catalizzatore è stato invece essiccato in stufa e successivamente analizzato alla TGA.

Infine, dopo aver pesato i solidi solubili in THF e l'olio ottenuto dalla distillazione quest'ultimo è stato successivamente diluito con etil-acetato, trasferito in una vial e mandato ad analizzare al gascromatografo di massa (GC-MS).

La procedura di work-up post reazione seguita si trova schematizzata in **Fig. 21**.

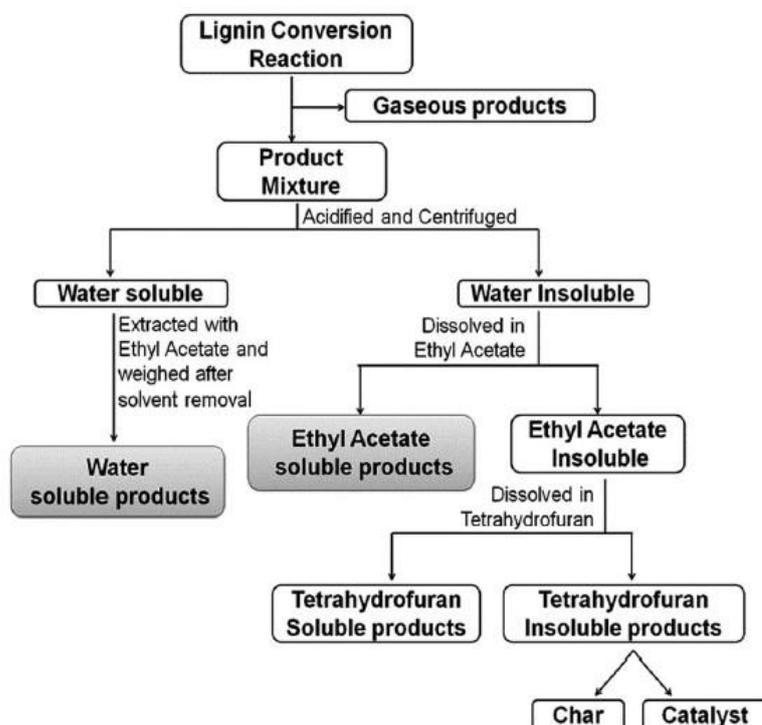


Fig. 21 Schema work-up

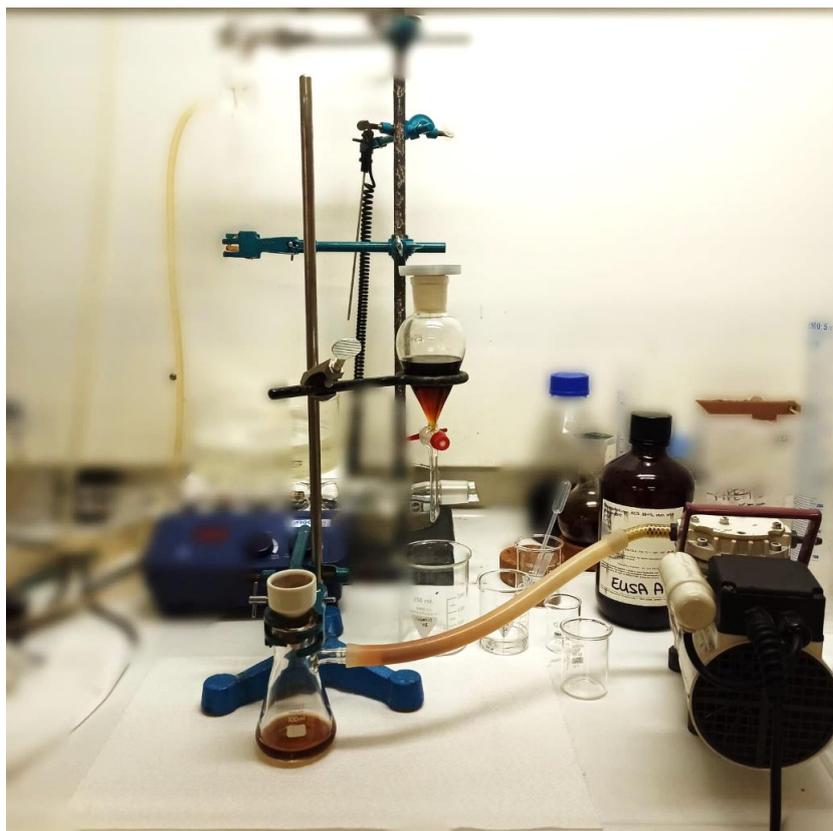


Fig. 22 Sistema di filtrazione del work-up post reazione

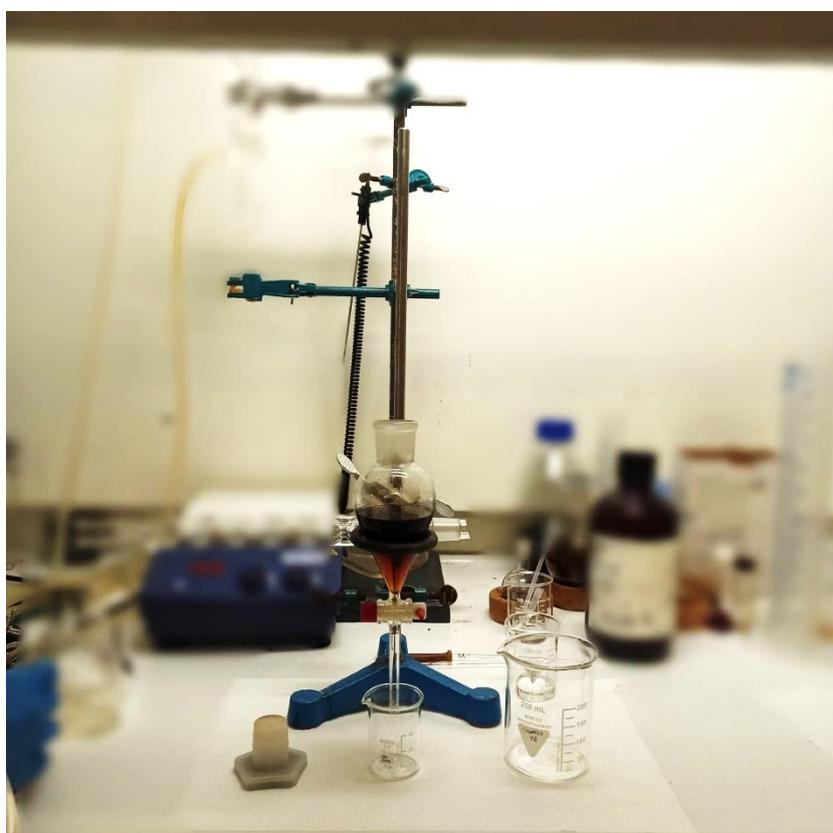


Fig. 23 Sistema di separazione liquido-liquido

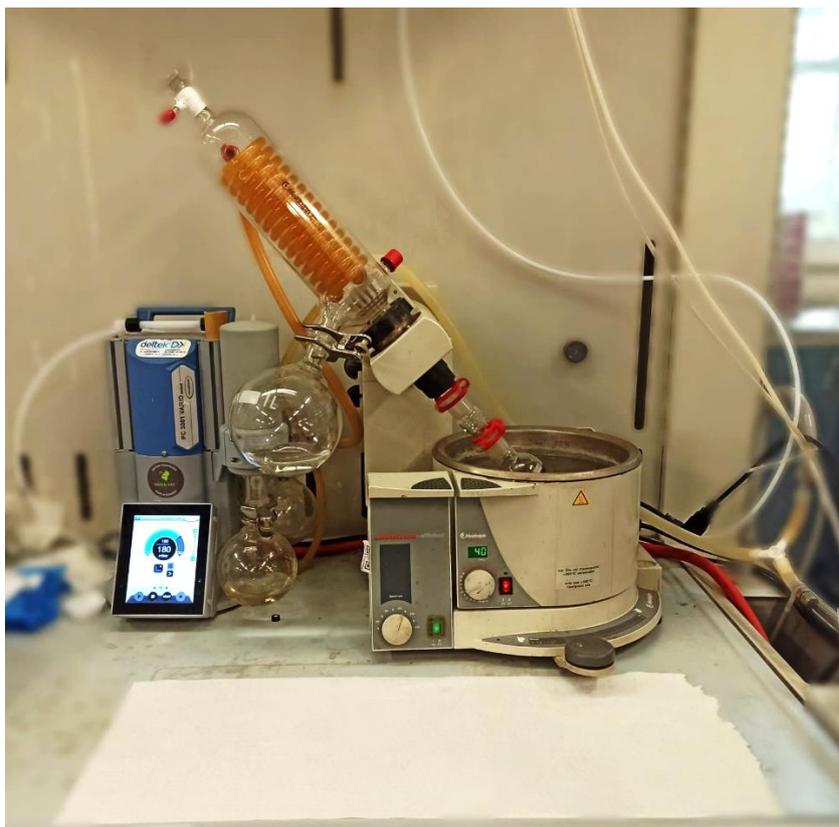


Fig. 24 Rotavapor

5.3.5 Reazione e work-up del processo di upgrade del bio-olio

La reazione di upgrade è stata condotta all'interno dello stesso reattore batch, citato nel paragrafo 5.3.1. All'interno del vessel di reazione è stato inserito il bio-olio ottenuto dalla reazione di depolimerizzazione, 0,1 g di catalizzatore (Cu/zeolite Y) e 20 ml etanolo. Successivamente è stato inserito il mantello riscaldante e sono state impostate le condizioni operative: la reazione è stata condotta in atmosfera di idrogeno alla pressione di 35 bar e temperatura di 220 °C. Raggiunta la temperatura impostata, la reazione è stata fatta proseguire per 6 h.

Terminata la reazione e raffreddato il vessel la miscela di reazione è stata filtrata e il solvente rimosso in modo da ottenere l'upgrade del bio-olio.

5.4 Tecniche analitiche

5.4.1 FTIR

L'analisi spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR) è un metodo per determinare la struttura delle molecole. Esse, se esposte alla radiazione infrarossa, assorbono selettivamente le radiazioni di lunghezza d'onda specifica; di conseguenza i livelli di energia vibrazionale delle molecole si trasferiscono da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato. Dunque, dall'analisi dello spettro infrarosso, si possono ottenere importanti informazioni sulla struttura di una molecola. [27] Per l'analisi FTIR è stata utilizzato lo spettrometro Tensor 27 fornito dalla Bruker, **Fig. 25**. Lo spettro è stato registrato in unità di assorbanza, con un numero di scansioni pari a 32, in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 7500 e 370 cm^{-1} e risoluzione pari a 1 cm^{-1} . [6] Tale analisi è stata utilizzata per determinare la struttura delle molecole delle diverse tipologie di lignina (Kraft, Soda, Organosolv) e dei solidi della reazione di depolimerizzazione riduttiva.



Fig. 25 FTIR Tensor 27 Bruker

5.4.2 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica termoanalitica usata per determinare la stabilità termica e le variazioni di peso di un materiale sottoposto ad un aumento della temperatura nel tempo. Generalmente l'analizzatore termogravimetrico è caratterizzato da una bilancia di precisione dotata di un piatto campione posizionato all'interno di un forno. I dati termogravimetrici raccolti durante tale analisi vengono compilati in un grafico dove sull'asse delle ordinate viene indicata la massa e sull'asse delle ascisse viene indicata la temperatura o il tempo; la curva che si ottiene è nota come curva termogravimetrica. La perdita di massa che si ricava da tale analisi è associata generalmente a reazioni chimiche quali combustione o volatilizzazione di composti leggeri, per esempio umidità o solventi. La misura può essere condotta sia in ambiente inerte utilizzando elio o argon come flusso di gas, sia in ambiente ossidante utilizzando ossigeno o aria. L'apparecchiatura utilizzata per effettuare tale analisi è la TGA/SDTA851 fornita dalla Mettler Toledo, **Fig. 26**.

In questo progetto di tesi sono state eseguite delle analisi sui solidi di reazione, sui tre catalizzatori utilizzati durante le reazioni (zeolite Y, Pd/zeolite Y e Cu/zeolite Y) e sulle due lignine (Kraft e Soda). Le analisi sono state condotte con un flusso di aria la cui portata è pari a 50 ml/min.

Per quanto riguarda i solidi di reazione, essi sono composti sia dal char formatosi durante la reazione di depolimerizzazione sia dal catalizzatore utilizzato per migliorarne l'attività catalitica. Il metodo utilizzato per condurre tale analisi prevedeva un riscaldamento da 25 °C a 650 °C, con una rampa di 10 °C/min in ambiente ossidante. Successivamente i campioni sono stati mantenuti ad una temperatura costante di 650 °C per 1 ora. Lo scopo di tale analisi era quello di degradare tutto il char così da ricavarne il quantitativo in base alla perdita di peso.

Per quanto riguarda invece i catalizzatori e le lignine, il metodo prevedeva un riscaldamento da 25 °C fino a 800 °C, con una rampa di 10 °C/min in ambiente ossidante per 1 ora.



Fig. 26 TGA/SDTA851 Mettler Toledo

5.4.3 BET

La BET (Brunauer Emmett Teller) è una tecnica utilizzata per misurare l'area superficiale specifica e la distribuzione granulometrica dei pori di diversi materiali, quali polveri e fibre. Lo strumento utilizzato è Micrometrics Tristar II 3020, **Fig. 27**. Tale tecnica prevede l'utilizzo di azoto liquido a 77 K e si basa sulla misura dell'isoterma di adsorbimento e desorbimento di un gas da parte di un solido poroso alla temperatura di equilibrio liquido-vapore. L'isoterma di adsorbimento è la curva che rappresenta la quantità di gas adsorbita in funzione della pressione relativa p/p_0 . [28]

In questo lavoro di tesi la BET è stata utilizzata per analizzare l'area superficiale specifica dei catalizzatori zeolite Y, Pd/zeolite Y e Cu/zeolite Y.



Fig. 27 BET Micromeritics Tristar II 3020

5.4.4 TPR

La riduzione programmata in temperatura (TPR) è una tecnica di analisi per valutare il carattere riducente del materiale solido che si sta esaminando. Tale analisi viene condotta in atmosfera riducente sotto flusso di idrogeno e ad una temperatura controllata. In questo progetto di tesi, la TPR è stata usata come pretrattamento al fine di ridurre i catalizzatori (Pd/zeolite Y e Cu/zeolite Y) post calcinazione.

5.4.5 GC-MS

La gascromatografia-spettroscopia di massa (GC-MS) combina le caratteristiche della gascromatografia-liquido (GC) con quelle della spettroscopia di massa (MS): la prima consente di isolare i composti da un campione, la seconda consente il rilevamento e l'identificazione dei composti in base al loro rapporto massa/carica. [29] Dunque, tramite tale tecnica è possibile condurre un'analisi sia qualitativa che quantitativa di diverse sostanze perlopiù organiche a bassa polarità e peso molecolare.

Lo strumento utilizzato per effettuare tale analisi è un gascromatografo di massa 5975C Series GC/MSD System fornito dalla Agilent Technologies, **Fig. 28**. Esso è dotato di una colonna capillare di dimensioni 30 m x 250 μm x 0,25 μm al cui interno vi è la presenza di elio con una portata di 0,60 ml/min. La colonna si trova all'interno di un forno di termostatazione dentro il quale si passa da una temperatura di 70 °C nella fase iniziale dell'analisi ad una temperatura di 300 °C nella fase finale.

Il GC-MS è stato utilizzato per analizzare l'olio ottenuto dal work-up eseguito sulla miscela post reazione di depolimerizzazione riducente con lo scopo di fare un'analisi qualitativa e quantitativa dei monomeri in esso contenuto.

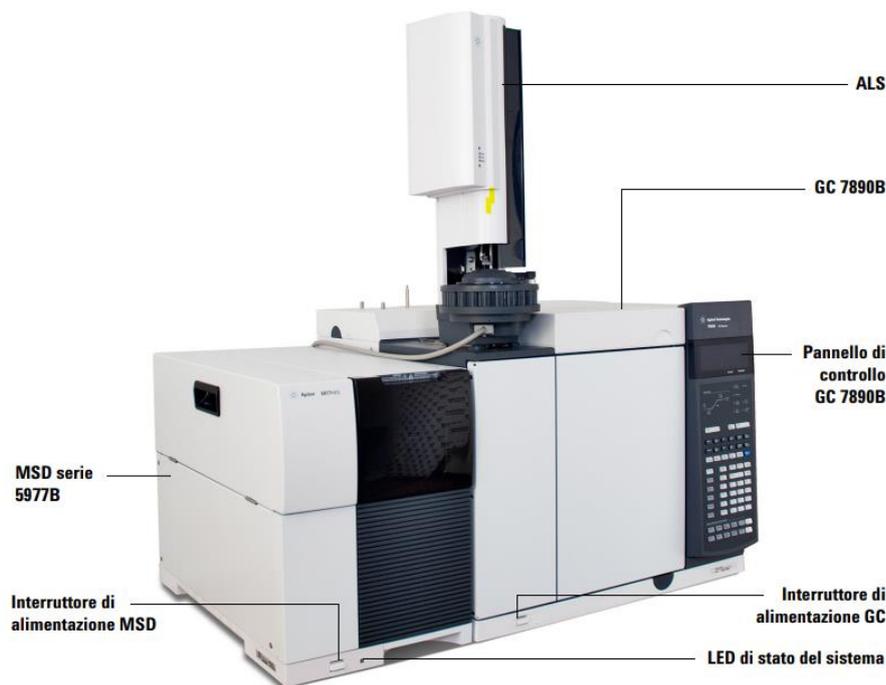


Fig. 28 Gascromatografo di massa 5975C Series GC/MSD System

5.4.6 μ -GC

Il micro-gascromatografo (μ -GC) è stato utilizzato al fine di analizzare la fase gassosa prodotta in seguito alla reazione di depolimerizzazione riduttiva. Lo strumento utilizzato è il micro-GC fornito da SRA Instruments S.p.A., Milano (Italia). Esso è dotato di due colonne capillari:

- colonna Molsieve 5A che permette di identificare H_2 , N_2 , O_2 , CO e CH_4 per mezzo di argon;
- colonna Pora Plot U che, per mezzo di elio, permette di identificare CO_2 , C_2H_4 , H_2O , C_2H_6 e C_3H_8 .

Il segnale in uscita è rilevato da un TCD che misura la differenza di conducibilità termica tra il gas di cui si vuole conoscere la composizione e il gas utilizzato come carrier.

Al fine di ottenere una misura corretta, è necessario scegliere un numero di prove adeguato che permetta di eliminare dai risultati desiderati le contaminazioni derivanti dalle corse precedenti.

5.4.7 Bomba calorimetrica di Mahler

La bomba calorimetrica di Mahler è uno strumento per misurare il potere calorifico di un combustibile solido o liquido. Esso consiste in un recipiente in acciaio (bomba), ermeticamente chiuso, al cui all'interno è posizionato un crogiolo dentro il quale viene posto il combustibile da esaminare (Fig. 29a). La bomba è immersa in un calorimetro pieno

d'acqua dotato di agitatore e termometro. All'interno di essa viene immesso ossigeno puro e, in seguito ad una scossa elettrica, viene causata la combustione il cui calore sviluppato causerà un aumento di temperatura dell'acqua posta esternamente alla bomba ma internamente al sistema. Attraverso tale misurare è possibile valutare il potere calorifico del campione. Lo strumento per effettuare tale analisi è la bomba calorimetrica ad ossigeno 6100 Series fornita dalla Parr Instrument Co. (USA), **Fig. 29b**.

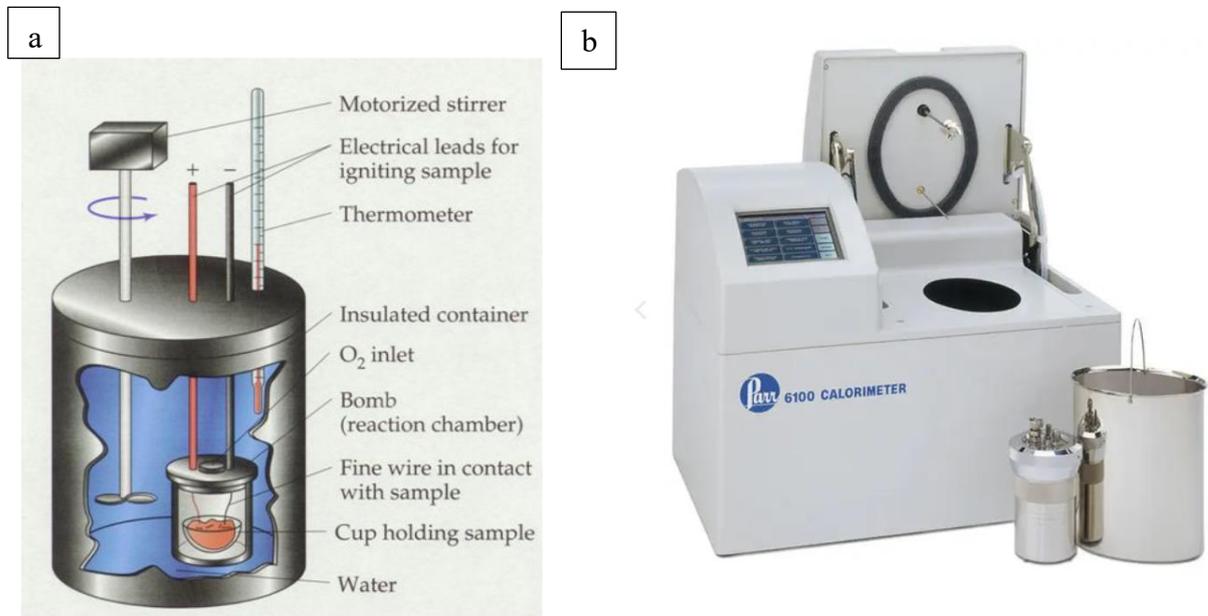


Fig. 29. Bomba calorimetrica: a) schematizzazione b) strumento utilizzato

6 Risultati

6.1 Resa di estrazione della lignina Soda

La resa del processo di estrazione della lignina Soda è stata calcolata tramite la seguente formula:

$$\text{Resa \%} = \frac{\text{mg lignina ottenuta post estrazione}}{\text{mg lignina attesa}} \times 100$$

dove la lignina attesa corrisponde al 21% della biomassa di partenza.

I risultati ottenuti sono i seguenti, **Tab.2**.

Processo di estrazione	Resa %
Soda	76,2

Tab.2 Resa (%) di estrazione della lignina Soda

I calcoli effettuati al fine di valutare la resa % sono riportati in **Appendice C**.

6.2 Analisi FTIR e TGA della lignina Kraft e Soda

Successivamente sono state condotte delle analisi FTIR sulle diverse lignine al fine di poter individuare i gruppi funzionali che le caratterizzano. Dalla **Fig. 30** è possibile osservare i gruppi funzionali tipici in funzione del numero d'onda. Per quanto riguarda la lignina Kraft si nota la presenza dello zolfo grazie al legame S=O in corrispondenza del numero d'onda pari a 1455 cm⁻¹. In **Fig. 31** e **Fig. 32** si osservano le curve termogravimetriche della lignina Soda e Kraft; si nota che, intorno ai 100 °C, si ha una perdita di peso dovuta alla presenza di umidità. Successivamente, intorno ai 300 °C, si ha un'ulteriore perdita a causa della rottura dei gruppi esteri. Tuttavia, la temperatura di combustione delle lignine Kraft e Soda è diversa, rispettivamente 750°C e 500°C. Ciò può essere dovuto al fatto che la lignina Kraft, avendo una struttura molto più complessa della lignina Soda ed essendo ricca di legami C-C, richiede temperature di combustione più elevate.

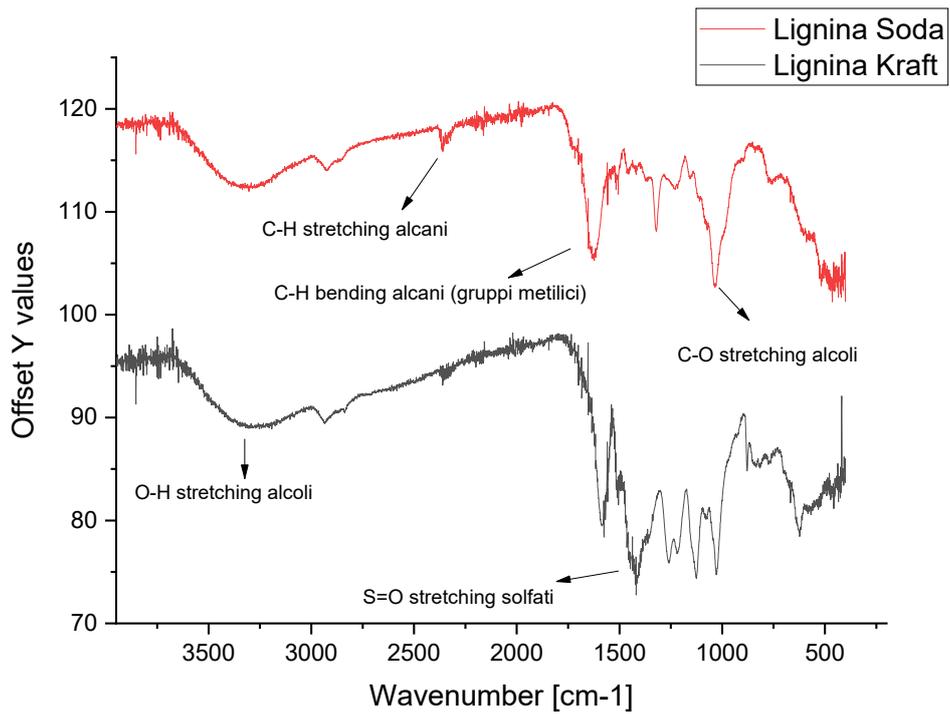


Fig. 30 FTIR delle lignine Kraft e Soda

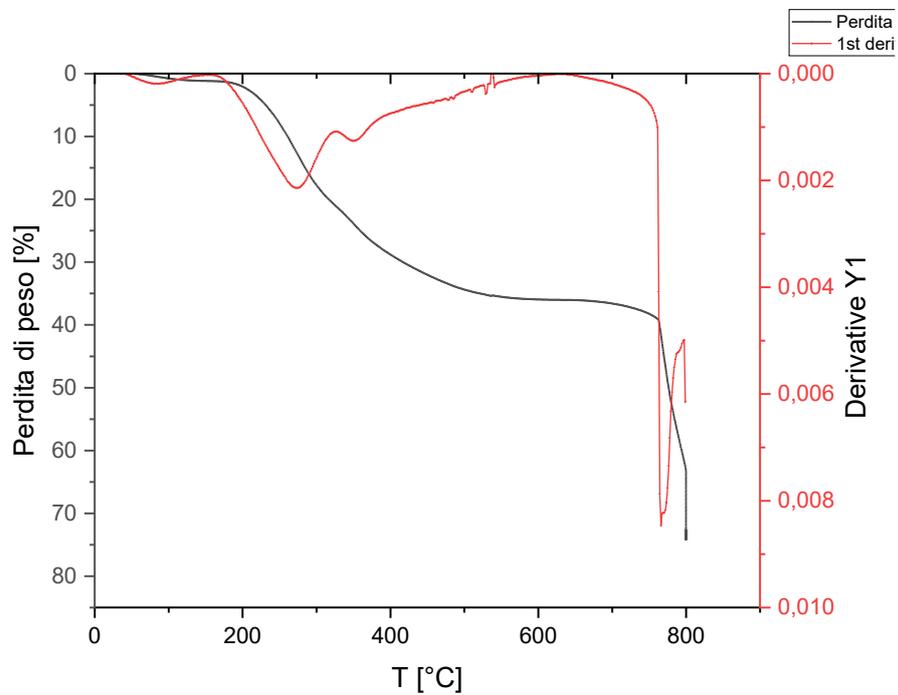


Fig. 31 TGA lignina Kraft

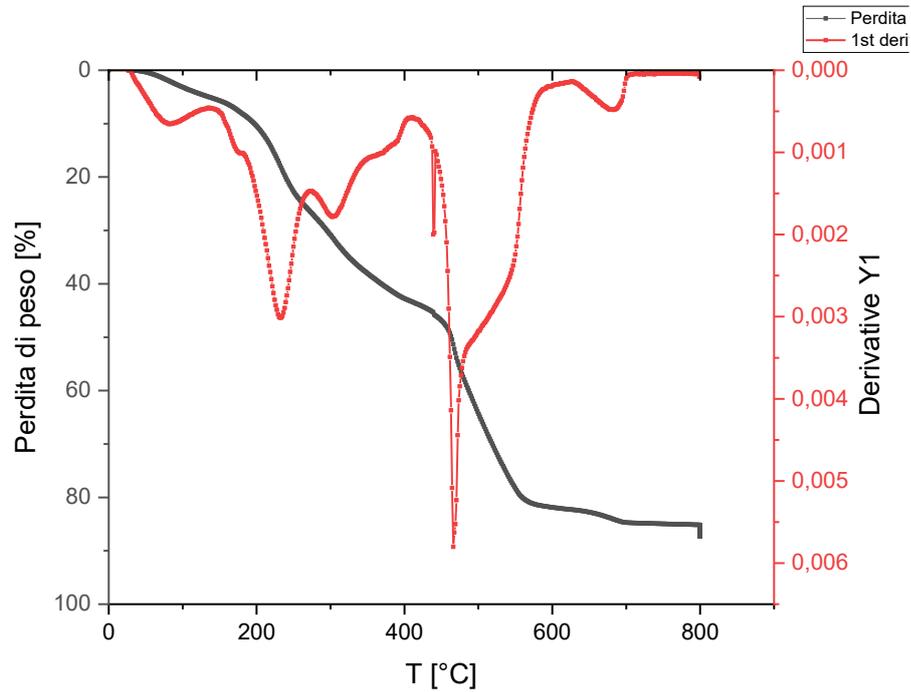


Fig. 32 TGA lignina Soda

6.3 Calcolo della resa in bio-olio char, e solubili in THF e acqua

La resa % in olio, in char e la % solubile in acqua e in THF sono state calcolate tramite le seguenti formule:

$$\text{Resa \% in bio-olio} = \frac{\text{grammi olio prodotto}}{\text{grammi lignina iniziale}} \times 100$$

$$\text{Resa \% in char} = \frac{\text{grammi char prodotto}}{\text{grammi lignina iniziale}} \times 100$$

$$\text{\% solubile in THF} = \frac{\text{grammi lignina non convertita o ripolimerizzata}}{\text{grammi lignina iniziale}} \times 100$$

$$\text{\% solubile in acqua} = 100 - \text{resa \% bio - oil} - \text{resa \% in char} - \text{\% solubile in THF}$$

6.4 Ottimizzazione delle condizioni operative della DR

Al fine di ricavare le condizioni ottimali alle quali condurre la reazione di depolimerizzazione riduttiva, sono stati variati alcuni parametri di reazione quali: temperatura, tempo, presenza di H₂, presenza del catalizzatore, tipo di catalizzatore. In seguito all'ottimizzazione, ricavata utilizzando la lignina Kraft, sono state eseguite delle reazioni impiegando un diverso tipo di lignina, ossia la lignina estratta tramite il processo Soda.

6.4.1 Influenza della temperatura

Inizialmente sono state condotte alcune prove per ottimizzare la temperatura alla quale condurre la reazione di depolimerizzazione riduttiva della lignina Kraft, con lo scopo di massimizzare la resa in bio-olio. Le tre temperature esaminate sono state rispettivamente le seguenti: 190 °C, 220 °C e 250 °C. In **Tab. 3** e in **Fig. 33** si osserva che aumentando la temperatura si ottiene un andamento parabolico della resa % in olio, ossia: a basse temperature si ha una resa in bio-olio del 55 %; successivamente, a 220°C, temperatura ottimale, si ha un incremento della resa % in olio, precisamente fino all'85 %. Tuttavia, aumentando ulteriormente la temperatura fino a 250 °C, la resa in olio diminuisce ma simultaneamente aumenta sia la resa % in char sia la % di solubili in THF, ossia la lignina non convertita o ripolimerizzata.

Temperatura (°C)	Resa (%)			
	Solubile in THF	Bio-olio	Char	Solubile in acqua
190	23%	55%	3%	19%
220	3,1%	85,1%	2,4%	9,4%
250	6%	67%	5%	22%

Tab. 3 Resa % in funzione della temperatura operativa

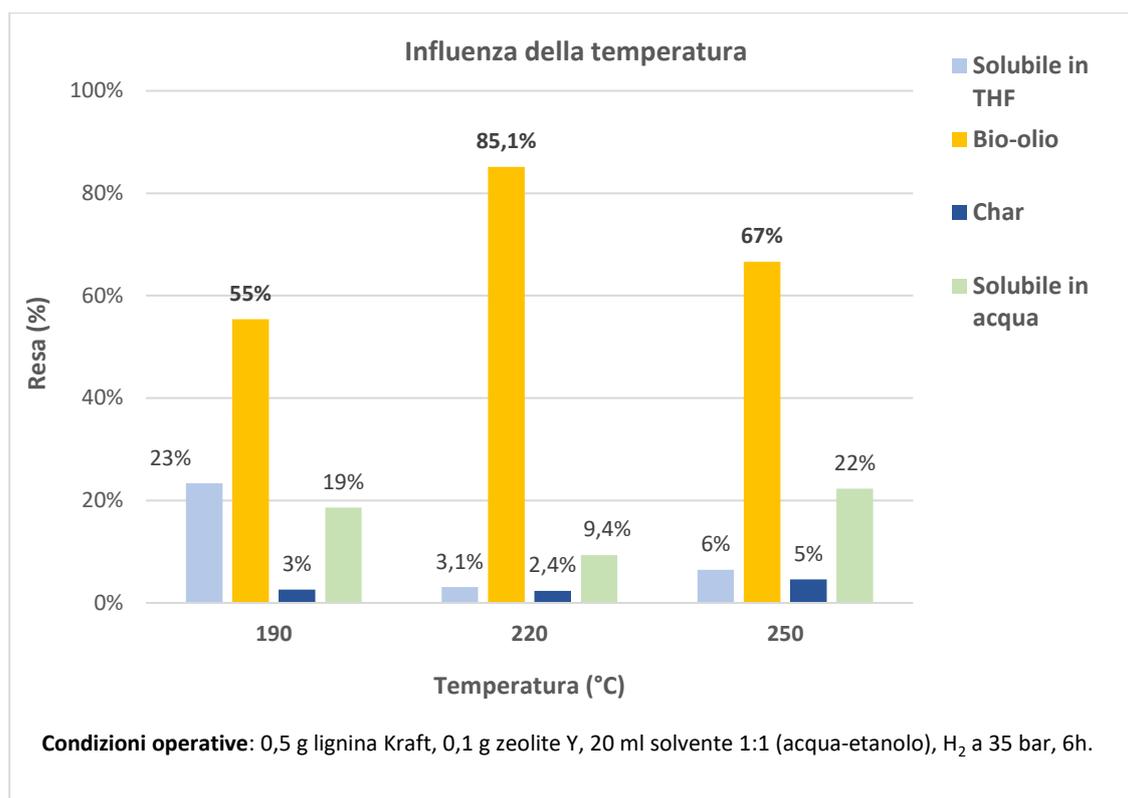


Fig. 33 Influenza della temperatura operativa

6.4.2 Influenza del tempo

Successivamente sono state condotte alcune prove variando il tempo di reazione da 0 h, ossia tempo al quale la reazione di depolimerizzazione riduttiva arriva alla temperatura di set-point, fino a 6 h con un divario di 2 h. Dalla **Tab. 4** e dalla **Fig. 34** si osserva che, ad un tempo pari a 0 h si ottiene una bassa resa % in olio; aumentando il tempo di reazione da 2 a 6h, la resa in olio aumenta gradualmente dall'80 % all'85 %. Simultaneamente, ad un incremento del tempo di reazione corrisponde una lieve diminuzione della resa in char e % solidi solubili in THF.

Tempo (h)	Resa (%)			
	Solubile in THF	Bio-olio	Char	Solubile in acqua
0	44%	39%	4%	13%
2	5,4%	79,7%	3,5%	11,4%
4	4%	81%	2%	13%
6	3,1%	85,1%	2,4%	9,4%
Non catalizzata (6h)	7%	76%	0%	17%

Tab. 4 Resa % in funzione del tempo di reazione

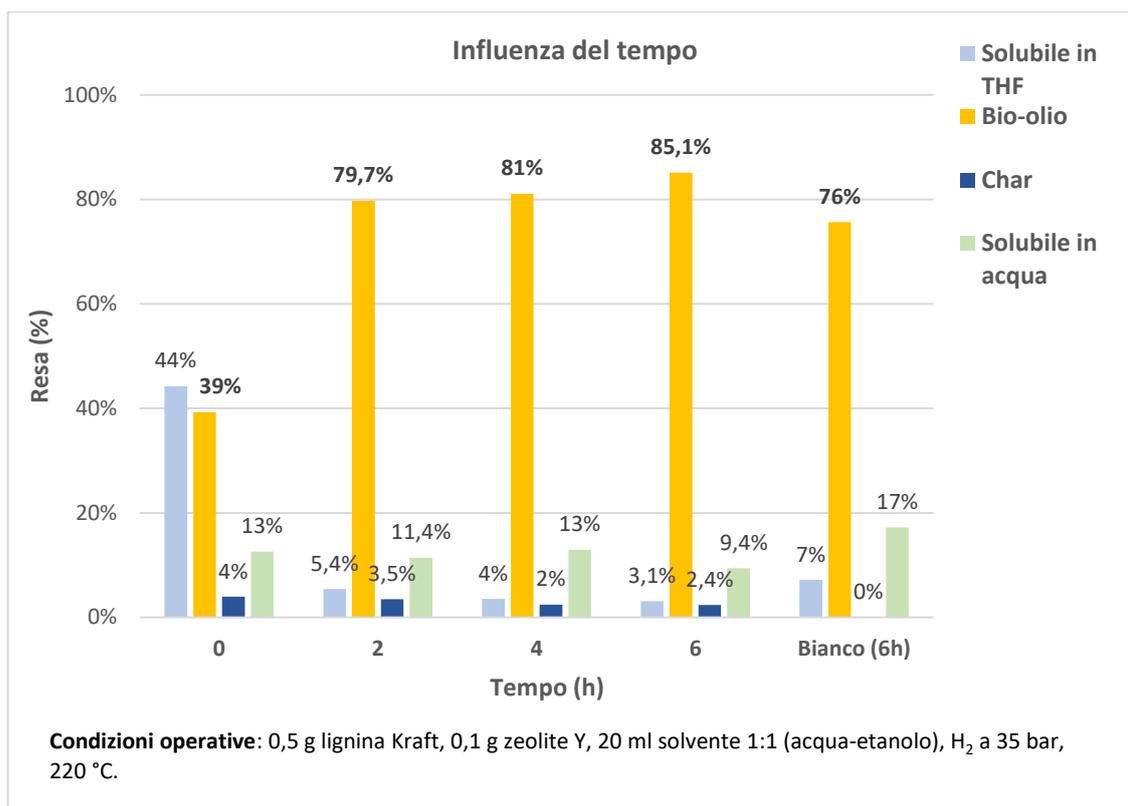


Fig. 34 Resa % in funzione del tempo di reazione

6.4.3 Influenza della presenza del catalizzatore

In seguito, sono state condotte delle prove per studiare l'influenza della presenza del catalizzatore. A tal proposito sono state eseguite due prove: la prima in assenza di catalizzatore (bianco), la seconda catalizzata da zeolite Y. In **Tab. 5** e in **Fig. 35** si osserva che, la presenza del catalizzatore comporta un aumento della resa in olio di circa il 9 %. Tuttavia, per quanto riguarda la resa % in char, non è stato possibile effettuare alcuna quantificazione in quanto, a causa della poca produzione, il solido rimaneva adeso alla carta da filtro utilizzata durante il processo di work-up post reazione.

Catalizzatore	Resa (%)			
	Solubile in THF	Bio-olio	Char	Solubile in acqua
Bianco	7%	76%	0%	17%
Zeolite Y	3,1%	85,1%	2,4%	9,4%

Tab. 5 Resa % in funzione della presenza del catalizzatore

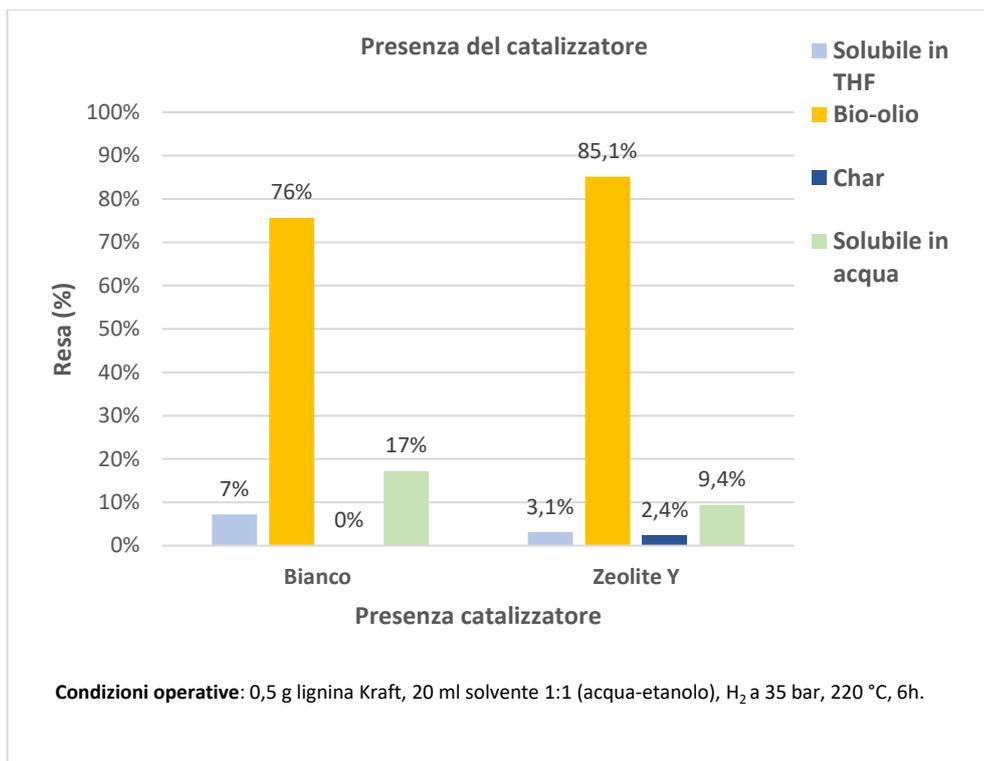


Fig. 35 Resa % in funzione della presenza del catalizzatore

6.4.4 Influenza della natura chimica del catalizzatore

Successivamente, è stato deciso di realizzare un catalizzatore Pd/zeolite Y al fine di confrontare la resa % in olio con quella ottenuta tramite il solo catalizzatore commerciale zeolite Y. Dalla **Tab. 6** e dalla **Fig. 36** si osserva che la resa % in olio ottenuta conducendo la reazione con Pd all'1% in peso supportato da zeolite Y è aumentata di circa il 7 %. Simultaneamente, tale catalizzatore ha favorito una diminuzione della resa in char.

	Resa (%)			
	Solubili in THF	Resa in olio	Resa in char	Resa solido solubile in acqua
Zeolite Y	3,1%	85,1%	2,4%	9,4%
Pd/zeolite Y	3%	92%	2%	3%

Tab. 6 Resa % in funzione della natura chimica del catalizzatore

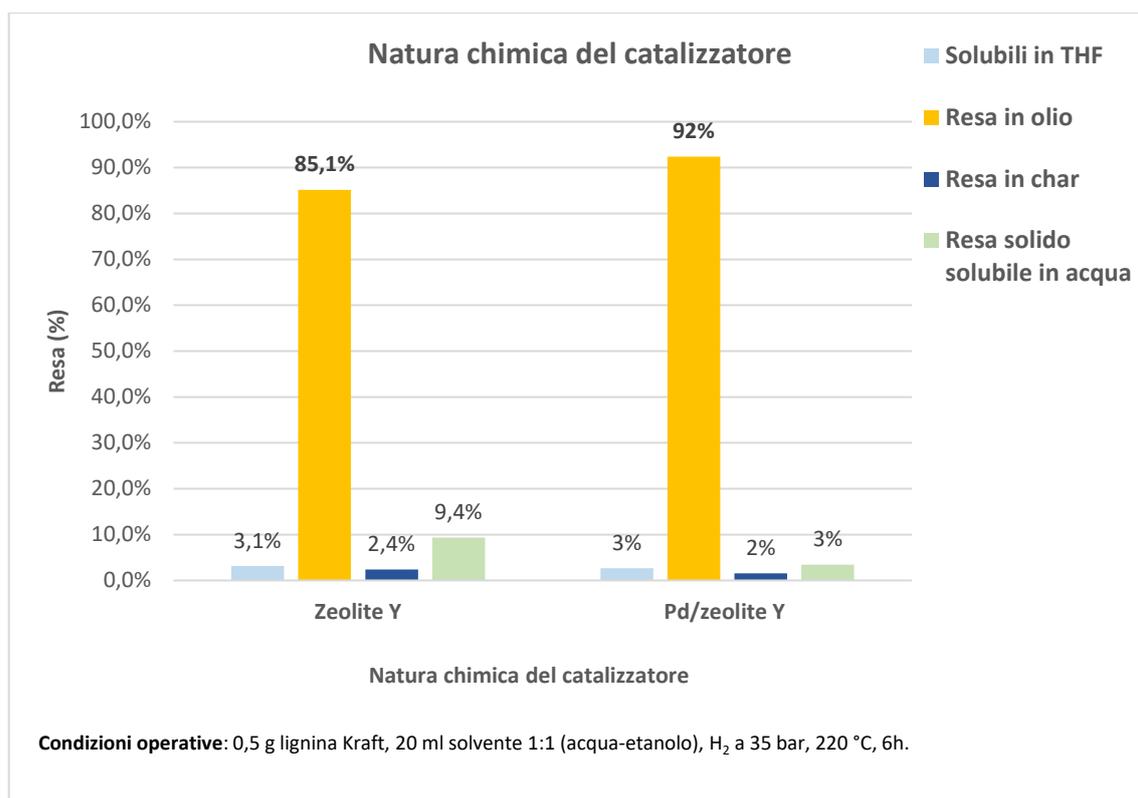


Fig. 36 Resa % in funzione della natura chimica del catalizzatore

6.4.5 Influenza della presenza di H₂

Successivamente sono state condotte delle prove al fine di osservare l'influenza della presenza di idrogeno sulla resa % di olio. Sono state eseguite le seguenti due prove: la prima in presenza di N₂ ad una pressione di 10 bar e la seconda in presenza H₂ ad una pressione di 35 bar. È stato dunque osservato (**Tab. 7** e **Fig. 37**) che, grazie alla presenza di H₂, si ottiene un aumento della resa fino all'85 %, quindi un incremento del 7 % rispetto la reazione condotta in atmosfera di N₂. Simultaneamente, sempre in presenza di H₂, è stato osservato una minor resa % in char, esattamente la metà rispetto quella ottenuta in presenza di N₂.

Gas	Resa (%)			
	Solubile in THF	Bio-olio	Char	Solubile in acqua
N ₂ a 10 bar	7%	78%	4%	11%
H ₂ a 35 bar	3,1%	85,1%	2,4%	9,4%

Tab. 7 Resa % in funzione del gas

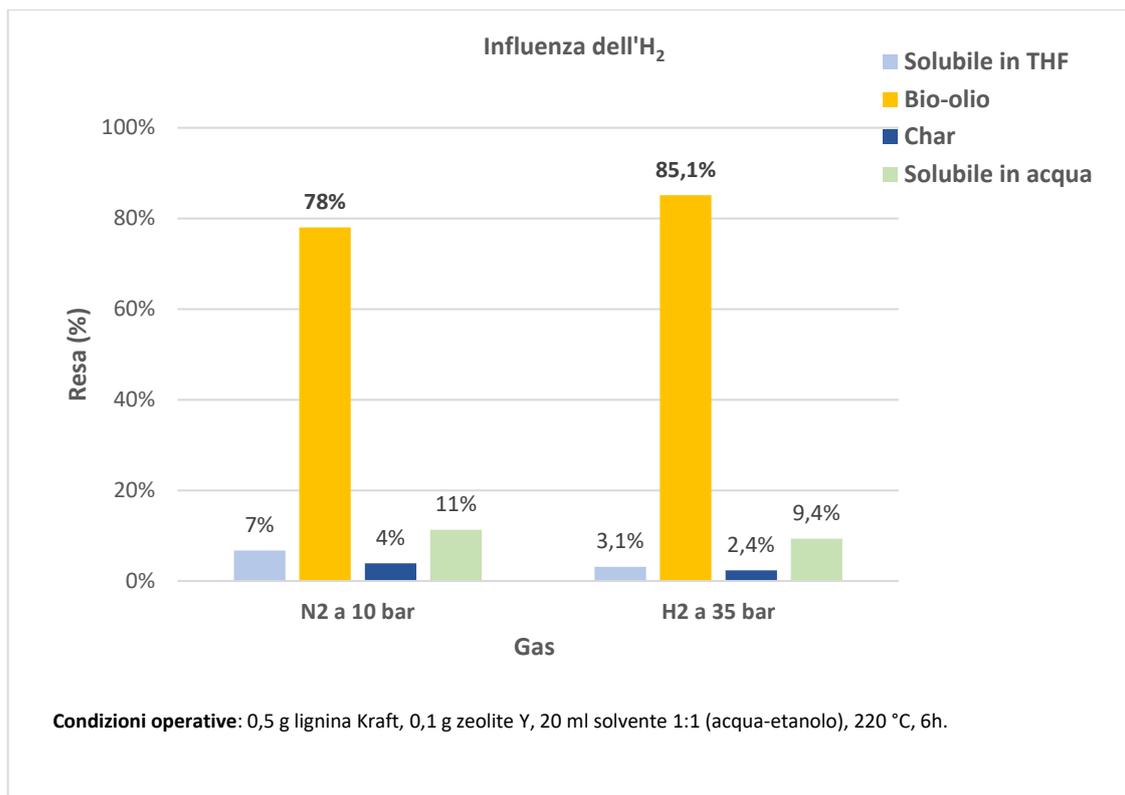


Fig. 37 Resa % in funzione del gas

6.4.6 Influenza del tipo di lignina

Infine è stata condotta la reazione di depolimerizzazione riduttiva con due tipi di lignina: Kraft, ossia la lignina utilizzata nelle prove descritte precedentemente, e Soda. In **Tab. 8** e in **Fig. 38** si può osservare che la reazione di depolimerizzazione riduttiva condotta con la lignina Soda ha portato ad una minor resa % in olio. Contemporaneamente si osserva un aumento della resa % in char pari a 19,6 %.

Lignina	Resa (%)			
	Solubile in THF	Bio-olio	Char	Solubile in acqua
L. Kraft	3,1%	85,1%	2,4%	9,4%
L. Soda	2,5%	36,3%	19,6%	41,6%

Tab. 8 Resa % in funzione del tipo di lignina

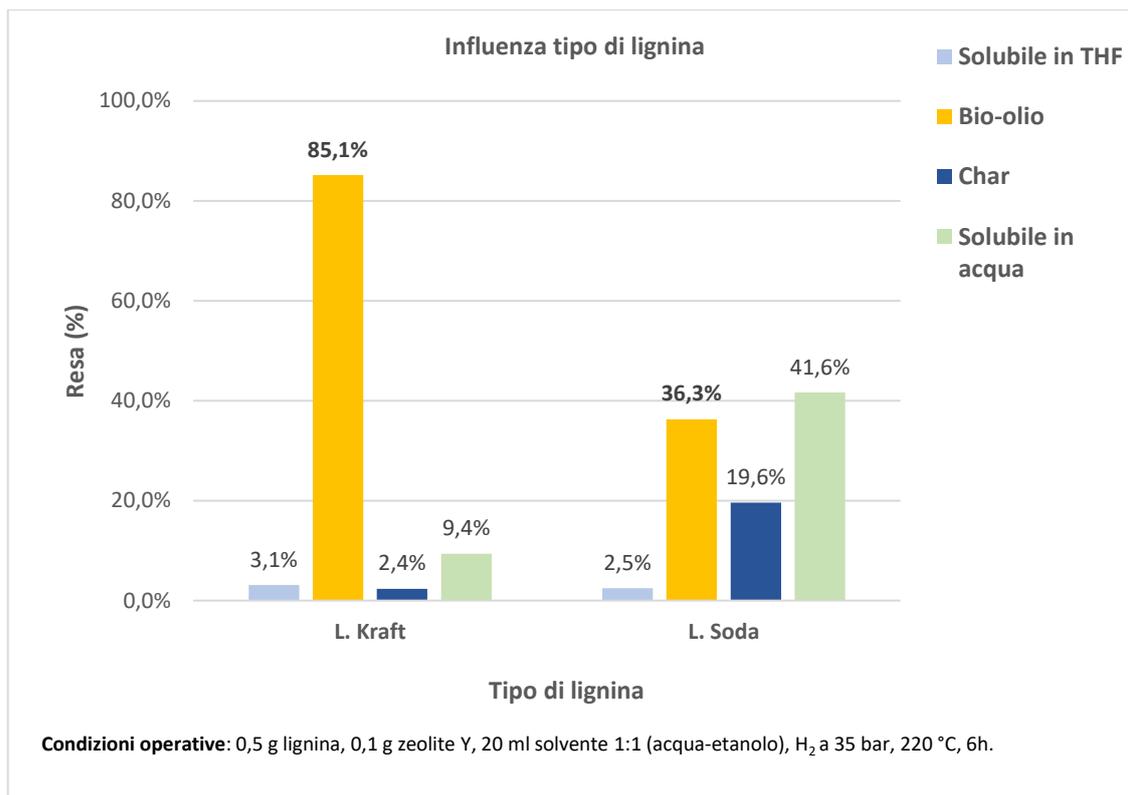
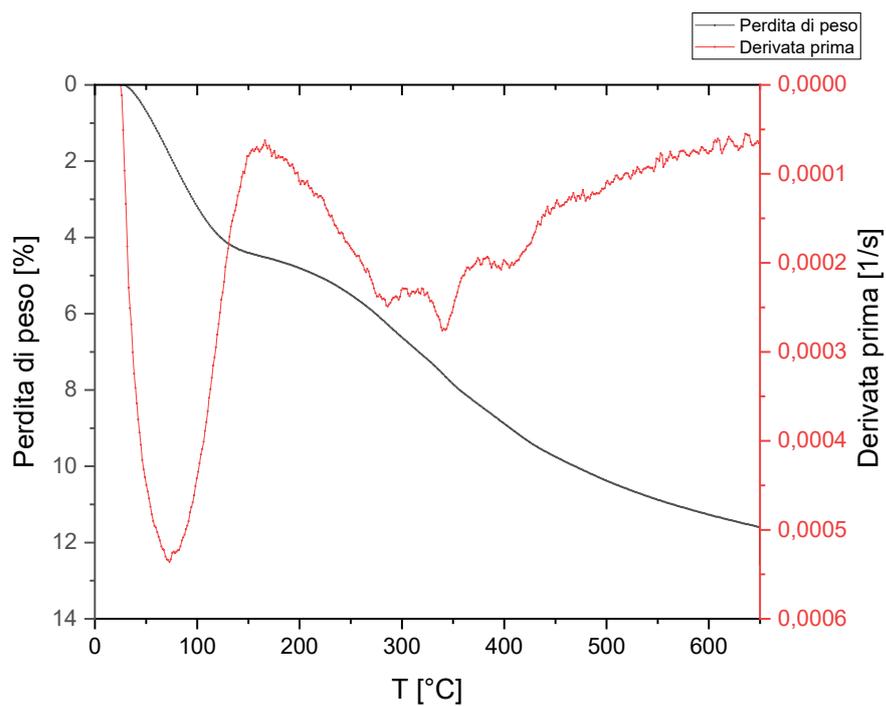


Fig. 38 Resa % in funzione del tipo di lignina

6.5 TGA dei solidi di reazione e dei catalizzatori

Al fine di ottenere il quantitativo in grammi di char sono state condotte delle analisi di TGA sul solido di reazione composto da char e catalizzatore. In **Fig. 39** è rappresentata la curva termogravimetrica del solido (char e catalizzatore) della reazione alle condizioni operative ottimizzate. Dalla curva si osserva che, intorno ai 100 °C, si ha una perdita di peso di circa il 4 % dovuta alla presenza di umidità. Successivamente, intorno ai 350 °C, si ha un'ulteriore perdita a causa della presenza di tracce di bio-olio o lignina. Infine, ad una temperatura di circa 450 °C inizia la combustione del char; tramite tale analisi è stato possibile quantificare il contenuto di char prodotto durante la reazione di depolimerizzazione. In **Tab. 9** e **Fig. 40** si osserva, invece, il quantitativo in mg di char ottenuto durante le reazioni eseguite alle diverse condizioni operative; i contributi sono più significativi, dunque, per le reazioni condotte a temperature più alte o in presenza di lignina Soda.



Condizioni operative: 0,5 g lignina Kraft, 0,1 g zeolite Y, 20 ml solvente 1:1 (acqua-etanolo), H₂ a 35 bar, 220 °C, 6h.

Fig. 39 TGA del solido della reazione ottimizzata

Produzione di char con 0,1 g di catalizzatore	
Reazione	Char (mg)
0h	19,7
2h	17,3
4h	12,3
6h	11,9
N ₂ a 10 bar	19,6
250°C	22,9
190°C	13,1
Pd/zeolite Y	7,8
Lignina Soda	97,9

Tab. 9 Produzione di char con 100 mg di catalizzatore

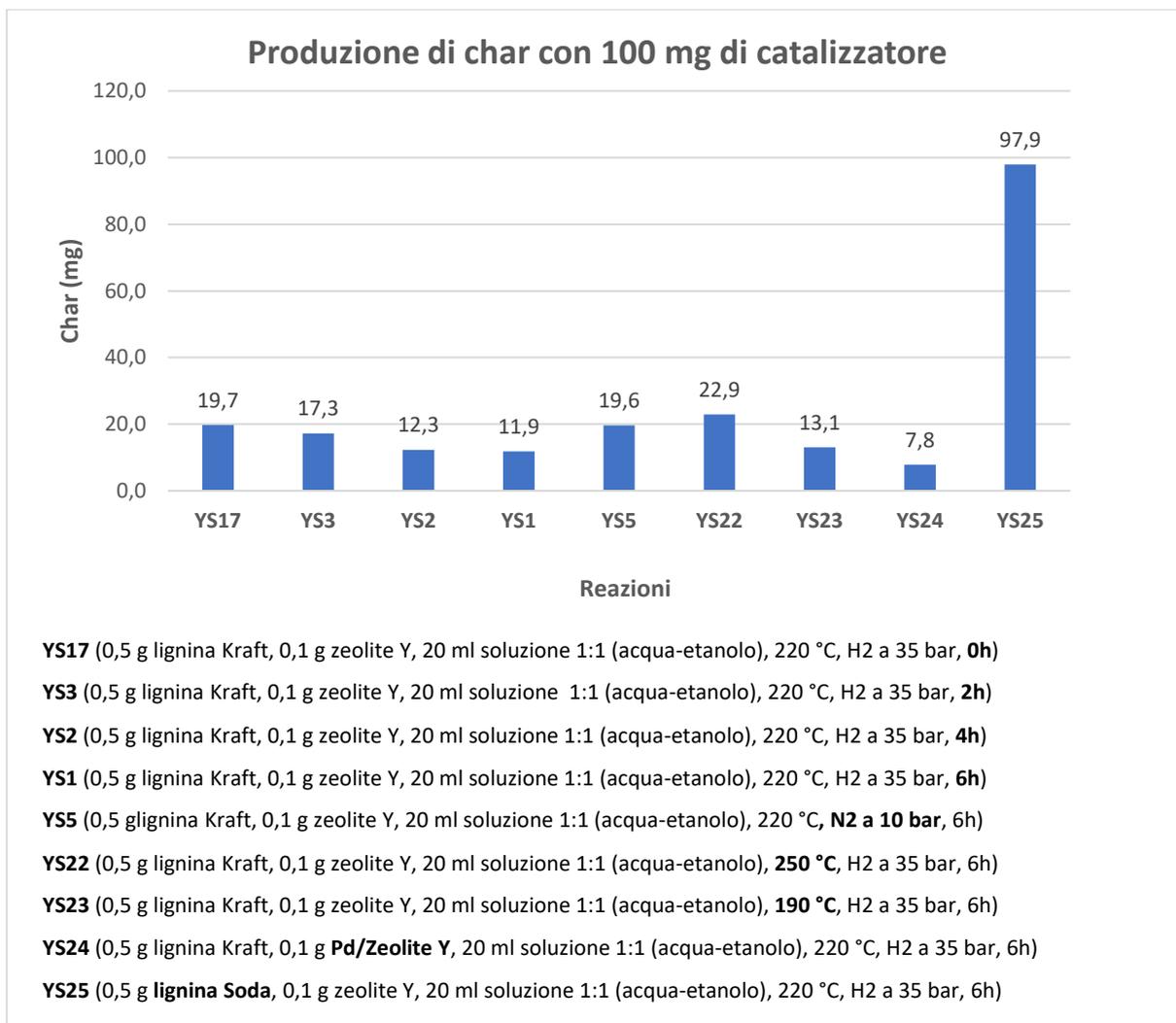


Fig. 40 Quantitativo char (mg) con 100 mg di catalizzatore

Di seguito sono rappresentate le curve termogravimetriche dei tre catalizzatori utilizzati in questo progetto di tesi: Pd/zeolite Y, Cu/zeolite Y e zeolite Y. Dalle X di **Fig. 41**, **Fig. 42** e **Fig. 43** osserva che fino a 100°C, la perdita di peso è dovuta alla presenza di umidità. Successivamente, intorno ai 200-300 °C, la perdita è dovuta alla presenza di impurità o alla presenza di ossidi metallici. Infine, ad una temperatura di 800 °C si osserva che il catalizzatore Pd/zeolite Y raggiunge una perdita di peso del 27 % circa, il Cu/zeolite Y del 12 % invece la sola zeolite Y del 5%.

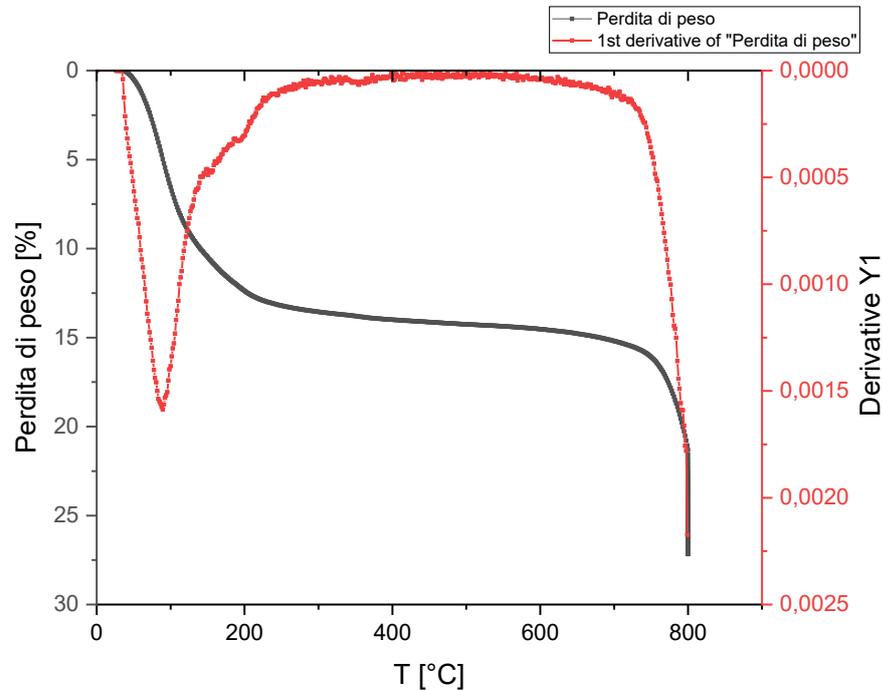


Fig. 41 TGA del catalizzatore Pd/zeolite Y

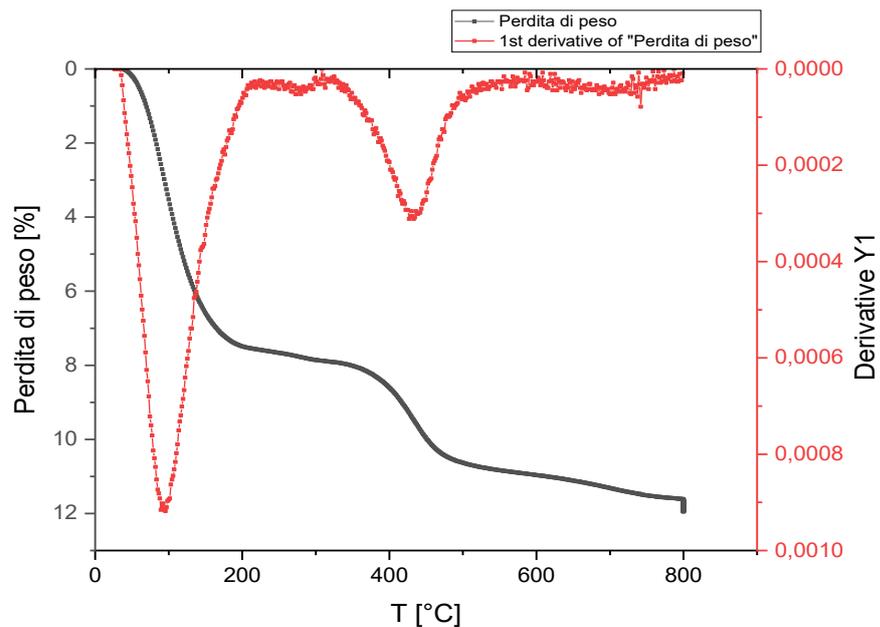


Fig. 42 TGA del catalizzatore Cu/zeolite Y

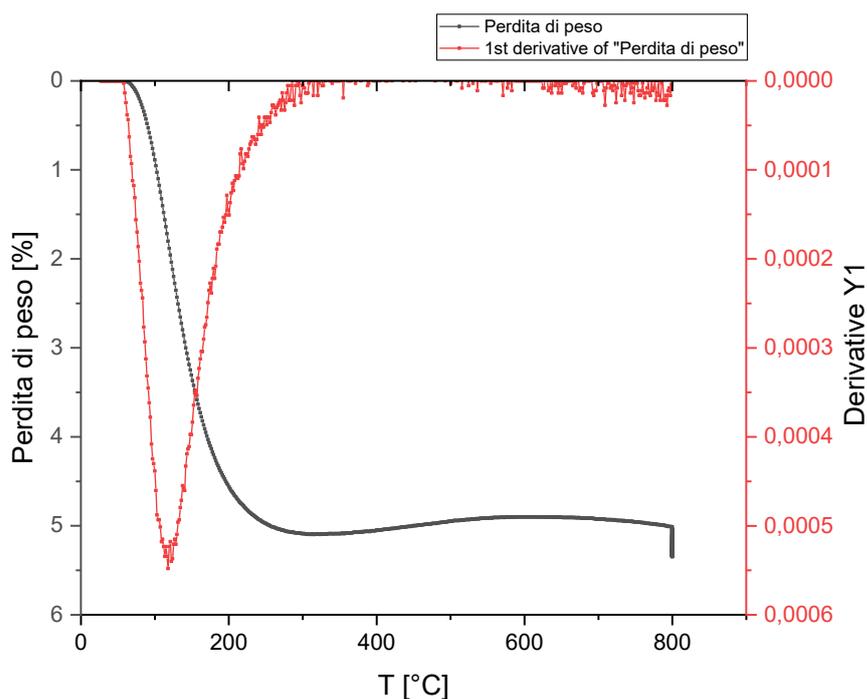


Fig. 43 TGA del catalizzatore commerciale zeolite Y

6.6 BET dei catalizzatori

Al fine di caratterizzare i catalizzatori è stata eseguita un'analisi BET tramite la quale sono state ottenute le seguenti caratteristiche fisiche: area specifica, dimensione dei pori e volume dei pori (Tab. 10).

Parametri	Catalizzatori		
	Zeolite Y	Cu/zeolite Y	Pd/zeolite Y
Area specifica [m ² /g]	555,76	377,52	304,52
Dimensione del poro [Å]	23,68	24,44	26,79
Volume specifico del poro [cm ³ /g]	0,322	0,227	0,172

Tab. 10 Caratteristiche fisiche dei catalizzatori

6.7 Cromatogramma GC-MS relativo al bio-olio

Al fine di osservare i monomeri contenuti all'interno del bio-olio prodotto a seguito della reazione di depolimerizzazione riduttiva è stata eseguita un'analisi al GC-MS,

tramite la quale stati individuati i seguenti monomeri: o-guaiacolo, p-cresol, p-etilguaiacolo, p-propilguaiacolo, vanillina, acetoguaiacone, guaiacilacetone e acido omovanillico. In **Fig. 44** si osserva il cromatogramma del bio-olio con i relativi picchi individuati e in seguito etichettati.

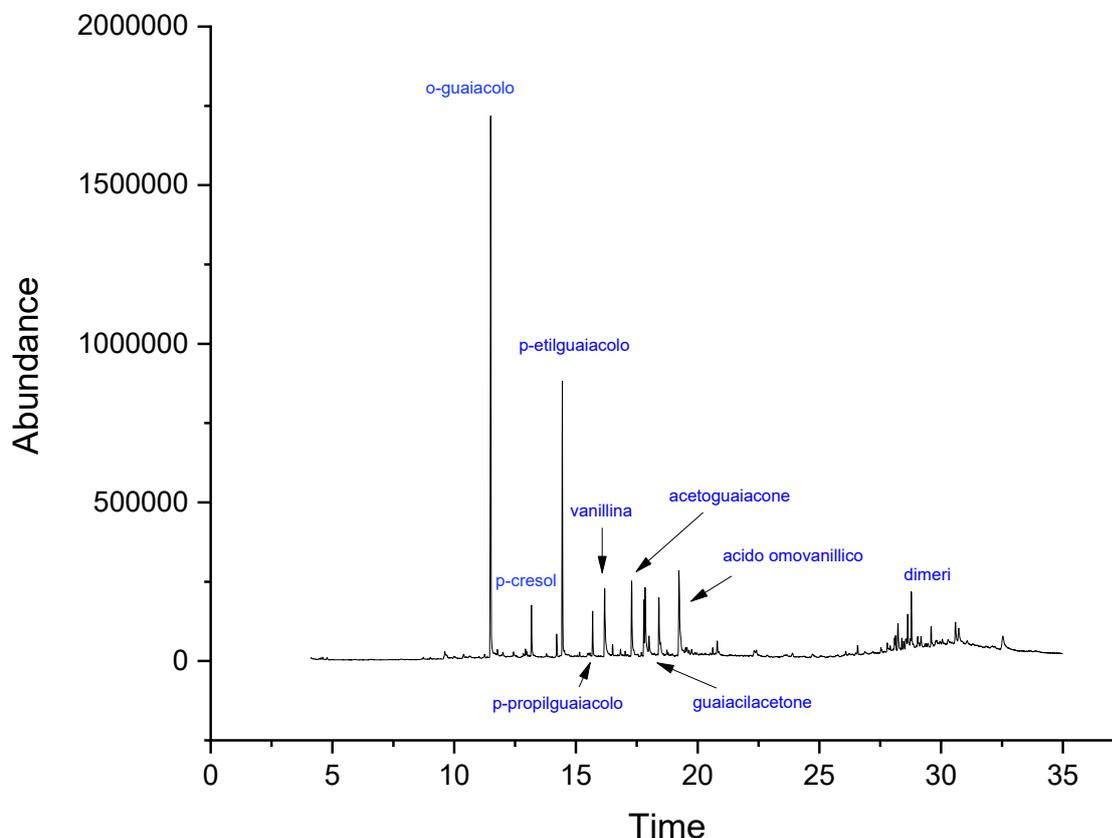


Fig. 44 Cromatogramma del bio-olio della reazione ottimizzata (0,5 g lignina Kraft, 0,1 g zeolite Y, soluzione 1:1 (acqua-etanolo), H₂ a 35 bar, 220°C, 6 h)

6.8 Potere calorifico bio-olio post reazione e bio-olio post upgrade

Infine, al fine di quantificare il potere calore calorifico sia del bio-olio post reazione sia del bio-olio post upgrade ottenuto impiegando Cu/zeolite Y come catalizzatore, è stata utilizzata la bomba calorimetrica. Da tale analisi sono stati ottenuti i seguenti valori (**Tab. 11**):

Combustibile	Potere calorifico superiore (MJ/kg)
Lignina Kraft	19,2
Bio-olio post reazione (zeolite Y)	27,3
Bio-olio post upgrade	43,3

Tab. 11 Potere calorifico superiore della lignina Kraft, del bio-olio post reazione e bio-olio post upgrade

Successivamente, vista l'alta resa in bio-olio (92 %) ottenuta utilizzando come catalizzatore Pd/zeolite Y, è stato fatto un confronto in termini di potere calorifico sia del bio-olio post reazione catalizzata da zeolite Y sia del bio-olio post reazione catalizzata da Pd/zeolite Y. Da tali analisi sono stati ottenuti i seguenti valori, **Tab. 12**:

Combustibile	Potere calorifico superiore (MJ/kg)
Bio-olio post reazione (zeolite Y)	27,3
Bio-olio post reazione (Pd/zeolite Y)	27,72

Tab. 12 Potere calorifico superiore del bio-olio post reazione catalizzata da zeolite Y e del bio-olio post reazione catalizzata da Pd/zeolite Y

Dai valori in **Tab. 12**, si evince che il potere calorifico del bio-olio ottenuto utilizzando come catalizzatore Pd/zeolite Y rimane pressoché invariato.

Di seguito vengono riportati i poteri calorifici di alcuni combustibili liquidi fossili [37] , **Tab. 13**:

Combustibile	Potere calorifico superiore MJ/kg
Petrolio greggio	44
Benzina	46
Kerosene	46,2
Gasolio	47,3

Tab. 13 Potere calorifico superiore combustibili liquidi

6 Conclusioni

La lignina, oggigiorno considerata uno scarto di molti processi industriali, rappresenta un'ottima alternativa all'utilizzo dei combustibili fossili, i quali non permettono alle tecnologie che li sfruttano di rispettare i principi della sostenibilità. Essa è una risorsa abbondante in natura ed essendo la sola costituita da composti aromatici, può essere considerata come valida sostituta del petrolio e per l'ottenimento di sostanze chimiche fondamentali per le industrie. A tal proposito, una delle strategie per valorizzare tale risorsa è la reazione di depolimerizzazione riduttiva catalizzata da zeolite, la quale permette di ottenere alte rese in bio-olio.

In questo lavoro di tesi, inizialmente è stata estratta la lignina tramite il processo Soda, ottenendo una resa estrattiva del 76 %.

Successivamente sono state eseguite diverse prove al fine di ricavare le condizioni ottimali alle quali condurre la reazione di depolimerizzazione riduttiva.

Innanzitutto, è stata analizzata la temperatura operativa: è stato osservato che ad una temperatura di reazione di 220 °C si ottiene una miglior resa % in olio. Sotto tale temperatura, circa 190°C, la resa % in olio è più bassa poiché la rottura dei legami eteri caratterizzanti la lignina risulta essere più difficoltosa. Tuttavia, temperature più alte, circa 250 °C, aumentano la resa in char a causa delle reazioni di ricondensazione.

È stato studiato anche il tempo di reazione: è stato osservato che ad un tempo pari a 0 h, ossia il tempo al quale la reazione arriva a temperatura, la resa % in olio è bassa. Tuttavia, aumentando il tempo di reazione la resa in olio cresce gradualmente mentre diminuisce sia la resa % in char sia la percentuale di solidi solubili in THF, ossia lignina non convertita o ripolimerizzata. Da letteratura si evince che, all'aumentare del tempo di reazione, gli effetti più rilevanti non si osservano in termini di quantità ma di qualità di olio prodotto, ossia di resa in monomeri.

Per quanto riguarda l'influenza del gas, invece, si osserva che la presenza di H₂ a 35 bar incrementa la resa in olio rispetto alla reazione condotta in sua assenza dove l'etanolo, presente in qualità di solvente, riesce a svolgere in parte la funzione di donatore di idrogeno. Inoltre, la presenza di H₂ stabilizza i radicali liberi che tenderebbero a combinarsi favorendo reazioni di ricondensazione e di conseguenza una maggiore resa in char. In aggiunta, la presenza di H₂ promuove le reazioni di deossigenazione, dunque la formazione di composti ad alto valore aggiunto. [38]

Successivamente è stata studiata la presenza del catalizzatore; da tali prove è stato osservato che, in presenza del catalizzatore si ha un incremento della resa % in olio, mentre si riscontra la presenza di char, il quale non si genera in maniera apprezzabile in assenza di catalizzatore; probabilmente la formazione di char è attivata dal catalizzatore stesso. Da letteratura inoltre è stato osservato che la presenza del catalizzatore non influisce molto in termini di resa % in olio, ma di qualità di olio. Da uno studio condotto da A. K. Deepa e Pareshe L. Dhepe, si osserva che la presenza di un catalizzatore acido, quale la zeolite, comporta una maggior resa in monomeri rispetto la reazione condotta in assenza di catalizzatore; infatti, ciò dimostra che la reazione di depolimerizzazione riduttiva è una reazione catalitica e non una reazione di degradazione termica. [39]

In seguito, è stata osservata l'influenza della natura chimica del catalizzatore. A tal proposito è stata condotta una reazione utilizzando un catalizzatore a base di Pd/zeolite Y in modo tale da poter fare un confronto con la reazione in presenza della sola zeolite Y. È stato osservato che la resa % in olio aumentava del 7 % rispetto la resa in olio ottenuta utilizzando come catalizzatore zeolite Y.

Successivamente, è stata condotta una reazione utilizzando la lignina Soda per mettere a paragone i risultati ottenuti con la reazione eseguita con la lignina Kraft. Si è osservato

che conducendo la reazione con la lignina Soda, la resa % in olio diminuisce. Probabilmente essa richiede condizioni operative critiche, quali una temperatura maggiore di 400 °C.

In aggiunta, è stata eseguita un'analisi qualitativa del bio-olio prodotto al fine di osservare i monomeri che lo compongono; a tal proposito è stata verificata la presenza di monomeri quali: o-guaiacolo, p-cresol, p-etil-guaiacolo, p-propilguaiacolo, vanillina, acetoguaiacone, guaiacilacetone e acido omovanillico.

Per quanto riguarda la fase gassosa prodotta durante la reazione, attraverso il μ -GC è stato osservato che, alla temperatura operativa alla quale la reazione viene condotta (220 °C), la maggior parte del gas prodotto è rappresentato dall'idrogeno; per tale ragione la produzione di gas può essere ritenuta trascurabile.

Infine, tramite la bomba calorimetrica, è stato calcolato il potere calorifico del bio-olio post reazione e del bio-olio post upgrade. Da tale misura effettuata si evince che, sottoponendo ad upgrade il bio-olio prodotto dalla depolimerizzazione riduttiva della lignina Kraft, si ricava un olio combustibile il cui potere calorifico superiore è paragonabile ai poteri calorifici dei combustibili liquidi derivanti da processi di raffineria convenzionali. Inoltre, tramite dati da letteratura, è stato possibile confrontare il potere calorifico del bio-olio post depolimerizzazione riduttiva della lignina Kraft con quello del bio-olio post pirolisi della stessa lignina. È stato dunque osservato che, i due valori sono paragonabili (rispettivamente 27,3 MJ/kg e 29,3 MJ/kg). [40] Tuttavia, il processo di pirolisi della lignina comporta una più bassa resa in bio-olio rispetto alla depolimerizzazione riduttiva in quanto le alte temperature favoriscono le reazioni di ricondensazione dei frammenti della lignina e di conseguenza una maggiore produzione di char.

Pertanto, dai risultati ottenuti si evince che il processo di depolimerizzazione riduttiva della lignina può rappresentare una valida alternativa per produrre bio-combustibili competitivi con quelli derivanti da fonti non rinnovabili, in virtù del potere calorifico ottenuto. In questo modo, nell'ipotesi di impiegare il bio-combustibile prodotto, il bilancio atmosferico della CO₂ rimarrebbe invariato poiché la CO₂ emessa dalla combustione sarebbe la stessa che la biomassa ha sottratto all'atmosfera per accrescersi. Inoltre, essendo la lignina anche uno scarto industriale, con la depolimerizzazione riduttiva la si può valorizzare producendo energia invece di spenderla per smaltirla come rifiuto, operando in ottica sostenibile. Nelle condizioni di reazione ottimizzate ricavate in questo lavoro di tesi, si ottengono rese molto elevate, e quindi una bassa produzione di prodotti indesiderati. I risultati ottenuti rappresentano dunque un buon punto di partenza per pensare di condurre la depolimerizzazione riduttiva della lignina catalizzata da zeolite su scala industriale.

Bibliografia

- [1] R. Kumar, V. Strezov, H. Weldekidan, J. He, S. Singh, T. Kan, e B. Dastjerdi. «Lignocellulose Biomass Pyrolysis for Bio-Oil Production: A Review of Biomass Pre-Treatment Methods for Production of Drop-in Fuels». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 123 (maggio 2020): 109763. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>.
- [2] K n, Yogalakshmi, Poornima Devi T, Sivashanmugam P, Kavitha S, Yukesh Kannah R, Sunita Varjani, S. AdishKumar, Gopalakrishnan Kumar, e Rajesh Banu J. «Lignocellulosic Biomass-Based Pyrolysis: A Comprehensive Review». *Chemosphere* 286 (1 gennaio 2022): 131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>.
- [3] Ksenija Radotić e Miodrag Mičić. «Methods for Extraction and Purification of Lignin and Cellulose from Plant Tissues». In *Sample Preparation Techniques for Soil, Plant, and Animal Samples*, a cura di Miodrag Micic, 365–76. Springer Protocols Handbooks. New York, NY: Springer, 2016. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3185-9_26.
- [4] J. Pérez, J. Muñoz-Dorado, T. de la Rubia, e J. Martínez. «Biodegradation and Biological Treatments of Cellulose, Hemicellulose and Lignin: An Overview». *International Microbiology: The Official Journal of the Spanish Society for Microbiology* 5, n. 2 (giugno 2002): 53–63. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>.
- [5] Parveen Kumar, Diane M. Barrett, Michael J. Delwiche, e Pieter Stroeve. «Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, n. 8 (15 aprile 2009): 3713–29. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>.
- [6] Giuseppe Orofino. «Depolimerizzazione riduttiva della lignina: studio dell'effetto del MoOx/Al2O3 sul processo». Laurea, Politecnico di Torino, 2021. <https://webthesis.biblio.polito.it/17306/>.
- [7] P. Zimbardi, G. Cardinale, M. Demichele, F. Nanna e D. Viggiano. *La lignina una risorsa da valorizzare*, 1999. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3253.1445>.
- [8] Brianna M. Upton e Andrea M. Kasko. «Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective». *Chemical Reviews* 116, n. 4 (24 febbraio 2016): 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.
- [9] Tony Bridgwater. «Biomass for Energy». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86, n. 12 (2006): 1755–68. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>.
- [10] Federico Tavella. «Depolimerizzazione riduttiva della lignina: studio di catalizzatori bifunzionali a base di molibdeno». Laurea, Politecnico di Torino, 2021. <https://webthesis.biblio.polito.it/19957/>.
- [11] Giovanni Candolo. «Biomasse vegetali: i possibili processi di conversione energetica», s.d., 8.
- [12] Daniele Dell'Antonia. «Gassificazione e pirolisi». Corso energie rinnovabili, 2012-2013.

- [13] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, G. T. Beckham, e B. F. Sels. «Chemicals from Lignin: An Interplay of Lignocellulose Fractionation, Depolymerisation, and Upgrading». *Chemical Society Reviews* 47, n. 3 (5 febbraio 2018): 852–908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>.
- [14] Joseph Zakzeski, Pieter C. A. Bruijninx, Anna L. Jongerijs, e Bert M. Weckhuysen. «The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals». *Chemical Reviews* 110, n. 6 (9 giugno 2010): 3552–99. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>.
- [15] Dolorès Bourbiaux, Junjie Pu, Franck Rataboul, Laurent Djakovitch, Christophe Geantet, e Dorothee Laurenti. «Reductive or Oxidative Catalytic Lignin Depolymerization: An Overview of Recent Advances». *Catalysis Today*, Perspectives in heterogeneous Catalysis on the Occasion of the 60th anniversary of the Research Institute of Catalysis of the CNRS, in Lyon-Villeurbanne France, 373 (1 agosto 2021): 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.027>.
- [16] Thanaphong Phongpreecha, Nicholas C. Hool, Ryan J. Stoklosa, Adam S. Klett, Cliff E. Foster, Aditya Bhalla, Daniel Holmes, Mark C. Thies, e David B. Hodge. «Predicting Lignin Depolymerization Yields from Quantifiable Properties Using Fractionated Biorefinery Lignins». *Green Chemistry* 19, n. 21 (30 ottobre 2017): 5131–43. <https://doi.org/10.1039/C7GC02023F>.
- [17] Fadi S. Chakar e Arthur J. Ragauskas. «Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry». *Industrial Crops and Products*, 6th International Lignin Institute conference, 20, n. 2 (1 settembre 2004): 131–41. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>.
- [18] Dávid Kun e Béla Pukánszky. «Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications». *European Polymer Journal* 93 (1 agosto 2017): 618–41. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>.
- [19] Elisa Acciaro, Silvia Tabasso, Giancarlo Cravotto, e Samir Bensaid. «Process Intensification Strategies for Lignin Valorization». *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 171 (1 gennaio 2022): 108732. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108732>.
- [20] Sie Shing Wong, Riyang Shu, Jiaguang Zhang, Haichao Liu, e Ning Yan. «Downstream Processing of Lignin Derived Feedstock into End Products». *Chemical Society Reviews* 49, n. 15 (3 agosto 2020): 5510–60. <https://doi.org/10.1039/D0CS00134A>.
- [21] Xiaojia Lu, Lucas Lagerquist, Kari Eränen, Jarl Hemming, Patrik Eklund, Lionel Estel, Sébastien Leveneur, e Henrik Grénman. «Reductive Catalytic Depolymerization of Semi-industrial Wood-Based Lignin». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60, n. 47 (1 dicembre 2021): 16827–38. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03154>.
- [22] Awan, Iqra Zubair, Nathalie Tanchoux, Françoise Quignard, Stefania Albonetti, Fabrizio Cavani, e Francesco Di Renzo. «Chapter 13 - Heterogeneous Catalysis as a Tool for

- Production of Aromatic Compounds From Lignin». In *Studies in Surface Science and Catalysis*, a cura di Stefania Albonetti, Siglinda Perathoner, e Elsje Alessandra Quadrelli, 178:257–75. Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00013-6>.
- [23] Sushil Patil, Adhikari, Phillip Cross, e Hossein Jahromi. «Progress in the Solvent Depolymerization of Lignin». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 133 (1 novembre 2020): 110359. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110359>.
- [24] Jiubing Zhang, Yuanyuan Ge, e Zhili Li. «Synchronous Catalytic Depolymerization of Alkaline Lignin to Monophenols with in Situ-Converted Hierarchical Zeolite for Bio-Polyurethane Production». *International Journal of Biological Macromolecules* 215 (31 agosto 2022): 477–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.120>.
- [25] Chonlong Chio, Mohini Sain, e Wensheng Qin. «Lignin Utilization: A Review of Lignin Depolymerization from Various Aspects». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (1 giugno 2019): 232–49. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>.
- [26] Qin, Yuling, Hongliang Wang, Hao Ruan, Maoqi Feng, e Bin Yang. «High Catalytic Efficiency of Lignin Depolymerization over Low Pd-Zeolite Y Loading at Mild Temperature». *Frontiers in Energy Research* 6 (2018). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2018.00002>.
- [27] Giovanni P. Parisi. «Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)». Consultato 22 agosto 2022. <https://www.ism.cnr.it/it/tempism/analisi/spettroscopia/laboratori-di-spettroscopia/spettroscopia-infrarossa-a-trasformata-di-fourier-ftir.html>.
- [28] «Analisi di fisisorbimento (BET) - Strumenti sperimentali utilizzati per le caratterizzazioni». Consultato 22 agosto 2022. <https://123dok.org/article/analisi-fisisorbimento-bet-strumenti-sperimentali-utilizzati-caratterizzazioni.yr38gnkp>.
- [29] «Gascromatografia-spettrometria di massa - frwiki.wiki». Consultato 22 agosto 2022. https://it.frwiki.wiki/wiki/Chromatographie_en_phase_gazeuse-spectrom%C3%A9trie_de_masse.
- [30] Samir Bensaid, Marco Piumetti, Nunzio Russo, e Gabriele Viglianco. «Ossidazione catalitica del particolato mediante catalizzatori nanostrutturati a base di ceria», s.d., 79.
- [31] Cristiana Pulcinelli. «La domanda di energia è destinata a crescere», s.d., 5.
- [32] nuvoleamotore.it. «3 - Energia ieri, oggi e domani». Consultato 27 agosto 2022. <https://www.nuvoleamotore.it/energia3>.
- [33] Umair Shahzad. «The Importance of Renewable Energy Sources in Pakistan» 1, n. 3 (2015): 6.
- [34] Cedric Briens, Jan Piskorz, e Franco Berruti. «Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review». *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 6 (1 maggio 2008). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1674>.

- [35] Juan Domínguez-Robles, Álvaro Cárcamo-Martínez, Sarah A. Stewart, Ryan F. Donnelly, Eneko Larrañeta, e Marc Borrega. «Lignin for Pharmaceutical and Biomedical Applications – Could This Become a Reality?» *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 18 (1 dicembre 2020): 100320. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100320>.
- [36] Leichang Cao, Iris K. M. Yu, Yaoyu Liu, Xiuxiu Ruan, Daniel C. W. Tsang, Andrew J. Hunt, Yong Sik Ok, Hocheol Song, e Shicheng Zhang. «Lignin Valorization for the Production of Renewable Chemicals: State-of-the-Art Review and Future Prospects». *Bioresource Technology* 269 (1 dicembre 2018): 465–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>.
- [37] «Potere calorifico». In *Wikipedia*, 20 gennaio 2022. Consultato il 19/09/2022 alle ore 19:24:11. https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Potere_calorifico&oldid=125187756.
- [38] Edwin Dorrestijn, Marieke Kranenburg, Didier Poinsot, e Peter Mulder. «Lignin Depolymerization in Hydrogen-Donor Solvents» 53, n. 6 (11 novembre 1999): 611–16. <https://doi.org/10.1515/HF.1999.101>.
- [39] A. K. Deepa e Paresh L. Dhepe. «Solid Acid Catalyzed Depolymerization of Lignin into Value Added Aromatic Monomers». *RSC Advances* 4, n. 25 (4 marzo 2014): 12625–29. <https://doi.org/10.1039/C3RA47818A>.
- [40] Haoxi Ben e Arthur J. Ragauskas. «NMR Characterization of Pyrolysis Oils from Kraft Lignin». *Energy & Fuels* 25, n. 5 (19 maggio 2011): 2322–32. <https://doi.org/10.1021/ef2001162>.

Appendice A

Calcoli per impregnazione di Pd/zeolite Y:

Catalizzatore: 0,1 g zeolite Y con Pd all'1 % in massa

Precursore: Pd(NO₃)₂ xH₂O

$$\text{Moli di precursore: } \frac{\text{massa}_{cat}}{PM_{Pd}} = \frac{10 \text{ mg}}{106,42 \text{ mg/mmol}} = 0,0939 \text{ mmol}$$

$$\text{Peso precursore: } \text{moli}_{precursore} * PM_{precursore} = 0,0939 \text{ mmol} * 230,43 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 21,64 \text{ mg}$$

Appendice B

Calcoli per impregnazione di Cu/zeolite Y:

Catalizzatore: 2 g zeolite Y con Cu al 5 % in massa

Precursore: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Moli di precursore: } \frac{\text{massa}_{\text{cat}}}{PM_{\text{Cu}}} = \frac{100 \text{ mg}}{63,5 \text{ mg/mmol}} = 1,58 \text{ mmol}$$

$$\text{Peso precursore: } \text{moli}_{\text{precursore}} * PM_{\text{precursore}} = 1,58 \text{ mmol} * 241,6 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 381,73 \text{ mg}$$

Appendice C

Calcoli per estrazione della lignina tramite i processi Soda ed Organosolv

Estrazione lignina Soda:

- Biomassa di mais: 50 g
- Lignina attesa (21 % della biomassa di partenza): 10,5 g
- Lignina ottenuta post estrazione: 8 g

$$\text{Resa \%} = \frac{\text{mg lignina ottenuta post estrazione}}{\text{mg lignina attesa}} \times 100 = \frac{8 \text{ g}}{10,5 \text{ g}} \times 100 = 76,2 \%$$

Appendice D

Analisi bio-olio al GC-MS in termini di selettività in monomeri.

1. Influenza della temperatura

Selettività (%)			
	190 °C	220 °C	250 °C
o-Guaiacolo	22	17	20
p-Cresol	0	2	6
Dodecano	52	63	45
p-etilguaiacolo	1	9	21
p-propilguaiacolo	0	1	4
Vanillina	14	2	0
Acetoguaiacone	6	3	3
Guaiacilacetone	5	1	0
Alcol omovanillico	0	1	0

2. Influenza del tempo

Selettività (%)				
	0h	2h	4h	6h
o-Guaiacolo	36,9	63,3	54,2	17,5
p-Cresol	0,0	1,0	2,5	1,7
Dodecano	7,5	0,0	0,0	63,5
p-etilguaiacolo	1,5	9,4	17,0	9,1
p-propilguaiacolo	19,0	0,8	2,0	1,0
Vanillina	18,5	7,4	8,5	2,0
Acetoguaiacone	10,3	10,1	8,1	3,0
Guaiacilacetone	6,3	4,9	4,2	1,3
Alcol omovanillico	0,0	3,2	3,6	1,0

3. Influenza della presenza del catalizzatore

Selettività (%)		
	Bianco	Zeolite Y
o-Guaiacolo	34	17
p-Cresol	3	2
Dodecano	39	63
p-etilguaiacolo	14	9

p-propilguaiacolo	1	1
Vanillina	3	2
Acetoguaiacone	5	3
Guaiacilacetone	0	1
Alcol omovanillico	2	1

4. Influenza della natura chimica del catalizzatore

Selettività		
	Zeolite Y	Pd/zeolite Y
o-Guaiacolo	17	76
p-Cresol	2	1
Dodecano	63	12
p-etilguaiacolo	9	6
p-propilguaiacolo	1	2
Vanillina	2	1
Acetoguaiacone	3	2
Guaiacilacetone	1	1
Alcol omovanillico	1	0

5. Influenza della presenza di H₂

Selettività (%)		
	N₂ a 10 bar	H₂ a 35 bar
o-Guaiacolo	64	17,5
p-Cresol	5	1,7
Dodecano	0	63,5
p-etilguaiacolo	20	9,1
p-propilguaiacolo	2	1,0
Vanillina	0	2,0
Acetoguaiacone	7	3,0
Guaiacilacetone	2	1,3
Alcol omovanillico	0	1,0