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

Screening di catalizzatori a base Cu e Mo supportati su γ-Al_2O_3 per la depolimerizzazione riduttiva della lignina

Relatore

Prof. Raffaele Pirone

Co-relatore

Prof. Samir Bensaid

Candidato

Santiago Arriazu Rojo

Novembre 2022

Indice

Elenco delle Figure I
Elenco delle Tabelle III
Elenco degli Acronimi IV

1. Introduzione 1
2. Struttura e Proprietà Chimiche della Lignina 4
3. Isolamento della Lignina 6
3.1. Lignina Kraft 7
3.2. Lignina Organosolv 9
3.3. Lignina Soda 10
3.4. Lignosolfonati 11
3.5. Intensificazione dell'isolamento 13
4. Depolimerizzazione della Lignina 14
4.1. Depolimerizzazione Riduttiva 15
4.1.1. Catalizzatori 16
4.1.2. Solventi 17
4.2. Depolimerizzazione Ossidativa 18
4.2.1. Catalizzatori 19
4.2.2. Solventi 20
4.3. Depolimerizzazione termica 21
5. Processi di Downstream 21
5.1. Combustibili idrocarburici 22
5.1.1. Cicloalcani 22
5.1.2. Areni (escludendo BTX) 23
5.1.3 Upgrade del Bio-oil Derivato dalla Lignina in Combustibili 23
5.2. Composti chimici ad alto valore 24
5.2.1. BTX 24
5.2.2. Cicloesanoli 24
5.2.3. Vanillina 25
5.2.4. Fenoli 25
5.3 Polimeri 25
6. Fattori che Alterano la Resa in Monomeri nella Depolimerizzazione Riduttiva 26
6.1. Struttura della lignina 26
6.2. Catalizzatore 26
6.2.1. Catalizzatori Omogenei 26
6.2.2. Catalizzatori Eterogenei 26
6.3. Effetto del Solvente 27
7. Test Sperimentali 27
7.1.1. TGA 28
7.1.2. FTIR 28
7.1.3. GC-MS 29
7.1.4. GC 30
7.1.5. TPR 30
7.1.6. BET 31
7.1.7 Bomba Calorimetrica 31
7.2. Materiali 32
7.2.1. Catalizzatori 32
7.2.3 Procedura Sperimentale 36
7.4 Risultati 39

7.4.1 Ottimizzazione del tempo di reazione 39
7.4.2 Ottimizzazione del solvente 40
7.4.3 Effetto dell'Idrogeno 42
7.4.4 Ottimizzazione del Rapporto Catalizzatore/Lignina 43
7.4.5 Screening di Catalizzatori 45
7.4.6 Valutazione del contributo del solvente e dell'atmosfera gassosa con il catalizzatore ottimale 46
7.4.7 Conclusioni 48
Bibliografia 49
Appendice A 53
Appendice B 54
Appendice C 55
Appendice D 58

Elenco delle Figure

Figura 1.1: Esempio di struttura di lignina. Figura tratta da [4] 1
Figura 1.2: Legami tipici della lignina. Figura tratta da [5] 2
Figura 1.3: Esempio di monomeri presenti nell'olio prodotto. Figura tratta da [12] 3
Figura 2.1: Precursori principali della lignina. Figura tratta da [13] con modifiche. 4
Figura 2.2: Legami presenti nella lignina. Figura tratta da [16] 5
Figura 2.3: Solubilità della lignina in diversi solventi con L1 e L2 lignine isolate da industrie di etanolo, L3 una lignina kraft softwood commerciale e L4 una lignina soda grass commerciale. Immagine tratta da [20]. 5
Figura 2.4: Esempi di composti modelli della lignina. Con eugenolo (1), 4-etilguaiacolo (2) e 2-feniletil fenil etere (3). Figura tratta da [21]. 6
Figura 3.1: Classi principali di legami tra carboidrati e lignina. Con (a) benzil-etereo, (b) benzil-estereo, (c) ferulato-estereo, (d) fenil-glicosidico, (e) diferulato-estereo (legame 5'-5') e (f) diferulato-estereo (legame 4-O-β). Figura tratta da [23] 7
Figura 3.2: Processo classico di recupero del black liquor. Figura tratta da [26] 8
Figura 3.3: Processo LignoBoost. Figura tratta da [27] 9
Figura 3.4: Esempi di flowchart per separare la lignina ed emicellulosa nel processo Organosolv, con (a) in presenza di un antisolvente e (b) distillazione del solvente organico per generare la precipitazione della lignina. Figura tratta da [29] 10
Figura 3.5: Illustrazione delle modifiche di legami nella lignina soda. (a) Descrive come il legame β-O-4 viene modificato in condizioni alcaline, mentre (b) rappresenta il caso del legame β-5. Figura tratta da [31] 11
Figura 3.6: Reazioni presenti nel processo solfito sulla lignina in condizioni acide. Figura tratta da [35] 12
Figura 3.7: Schema del processo Howard. Figura tratta da [35] 13
Figura 4.1: Esempio di differenza tra rottura di legami C_α-C_β e β-O-4 nella depolimerizzazione della Lignina. Con 2-(2′-metossifenossi)-4′-idrossil-1-feniletanolo (a), 4-idrossil benzaldeide (a_1), acido 4-idrossil benzoico (a_2), acido 4-idrossil benzoico metile estere (a_3), 4-idrossil acetofenone (a_4), guaiacolo (a_5), 1-metossi-2-(2′-metossifenossi)-4′-idrossil-fenilettano (a_6), 4-(1′- metossietil)-fenolo (a_7), e 4-idrossistirene (a_8). Figura tratta da [42]. 15
Figura 4.2: Tabella con schemi di reazioni presenti nella depolimerizzazione riduttiva. Figura tratta da [7]. 16
Figura 4.3: Deidrogenazione del Tetralin al naftalene e meccanismo di disattivazione di reazioni radicaliche in presenza di un sovente datore di idrogeno. Figura tratta da [7]. 18
Figura 4.4: Aldeidi aromatiche più comuni ottenute dal processo di depolimerizzazione ossidativa. Figura tratta da [50]. 19
Figura 4.5: Meccanismi reattivi presenti nella depolimerizzazione ossidativa. Figura tratta da [40]. 19
Figura 5.1: Processi di upstream (cerchio interno) e downstream (cerchio esterno) della lignina per la valorizzazione del polimero. Figura tratta da [55] 22
Figura 5.2: Schema di valorizzazione dell'olio fenolico prodotto dalla depolimerizzazione della lignina in composti chimici ad alto valore aggiunto. Figura tratta da [55] con modifiche. 24
Figura 7.1: Immagine dell'apparecchio "TGA/SDTA851", utilizzato per le analisi TGA. 28
Figura 7.2: Immagine dell'apparecchio "Tensor 27", utilizzato per le analisi FTIR. 28
Figura 7.3: Immagine dell'apparecchio "5975C Series GC/MSD System", utilizzato per le analisi GC-MS. 29
Figura 7.4: Immagine dell'apparecchio "MyGC fast gas analyzer", utilizzato per le analisi GC. 30
Figura 7.5: Immagine dell'apparecchio "Thermoquest CE instruments TPDRO 1100", utilizzato per le analisi TPR. 30

Figura 7.6: Immagine dell'apparecchio "Tristar II 3020", impiegata per le analisi BET. 31
Figura 7.7: Immagine di una bomba calorimetrica "Parr 1261 Bomb Calorimeter" fornita dalla Parr Instrument Company. 31
Figura 7.8: Analisi TGA di MoO_x/Al_2O_3 10% (a) e Mo/Al_2O_3 10% (b) con un flusso di 50 ml/min di N_2. 32
Figura 7.9: Analisi TGA di CuO_x/Al_2O_3 10% (a) e Cu/Al_2O_3 10% (b) con un flusso di 50 ml/min di N_2. 33
Figura 7.10: Isoterme di adsorbimento dei catalizzatori in base molibdeno (a) e rame (b) calcolate da analisi BET. 33
Figura 7.11: Analisi BET in flusso di aria di Cu/Al_2O_3 10% (a) e Mo/Al_2O_3 10% (b). 34
Figura 7.12: Analisi TGA in aria della lignina Kraft. 34
Figura 7.13: Analisi FTIR della lignina Kraft. 35
Figura 7.14: Reattore batch 4950 (a) e controllore di temperatura e pressione 4848 (b) forniti dalla Parr Instruments Co. (USA). 36
Figura 7.15: Evaporatore rotante Laborota 4000 eco (a) fornito dalla Heidoloph e centrifuga SL 16 (b) fornita dalla TermoFisher. 37
Figura 7.16: Risultati delle analisi TGA in aria con un flusso di 50 ml/min di MoO_x/Al_2O_3 10% e solido di reazione. 37
Figura 7.17: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del tempo. Condizioni di reazione: lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, H_2O 20 ml, 230 °C. 39
Figura 7.18: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del solvente con IPrOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C. 40
Figura 7.19: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del solvente con EtOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C. 40
Figura 7.20: Rese massiche delle reazioni di valutazione dell'effetto dell'idrogeno. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C. 41
Figura 7.21: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del rapporto catalizzatore/lignina. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10%, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C. 42
Figura 7.22: Rese massiche delle reazioni di screening di catalizzatori. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di catalizzatore, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C. 44
Figura 7.23: Rese massiche delle reazioni di valutazione dei datori di idrogeno con catalizzatore ottimale. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di Mo/Al_2O_3 10%, solvente 20ml, 230 °C. 45
Figura B.1: Analisi spettro IR lignina Kraft e lignina Soda. 53
Figura C.1: Selettività in monomeri dell'olio prodotto dai diversi catalizzatori. 54

Elenco delle Tabelle

Tabella 7.1: Analisi BET dei catalizzatori. Il volume e la superficie specifica dei pori sono stati calcolati tramite il metodo BJH dall'isoterma di absorbimento, mentre le proprietà rispettive ai micropori sono state calcolate tramite il BET t-plot. 33
Tabella 7.2: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del tempo. Condizioni di reazione: lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, H_2O 20 ml, 230 °C. 39
Tabella 7.3: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del solvente con IPrOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C. 40
Tabella 7.4: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del solvente con EtOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C. 41
Tabella 7.5: Rese massiche delle reazioni di valutazione dell'effetto dell'idrogeno. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C. 42
Tabella 7.6: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del rapporto catalizzatore/lignina. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10%, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C 43
Tabella 7.7: Rese massiche delle reazioni di screening di catalizzatori. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di catalizzatore, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C. 44
Tabella 7.8: Rese massiche delle reazioni di valutazione dei datori di idrogeno con catalizzatore ottimale. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di Mo/Al_2O_3 10%, solvente 20ml, 230 °C. 46
Tabella A.1: Rapporto m/m precursore supporto dei catalizzatori sintetizzati. 52
Tabella C.1: Selettività in monomeri dell'olio prodotto dai diversi catalizzatori. 55

Elenco degli Acronomi

BET	Brunauer-Emmett-Teller Analysis
BTX	Benzene, toluene e xileni
ButOH	Butanolo
DOX	Deossigenazione
DMM	Dimetossimetano
DMO	Demetossilazione
EtOH	Etanolo
FTIR	Fourier Transform Infrared Spestroscopy
G	Guaiacolo
GC	Gas Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spestroscopy
H	p-Idrossifenile
HDO	Idrodeossigenazione
HDMO	Idrodemetossilazoine
HYD	Idrogenazione
IPrOH	Isopropanolo
MeOH	Metanolo
PMO	Porous metal oxide
PET	Polietilene tereftalato
S	Siringolo
TCD	Detector a conducibilità termica
TGA	Termogravimetric Analysis
THF	Tetraidrofurano
TPR	Temperture Programmed Reduction
UV	Ultravioletti
XRD	Spettroscopia a diffrazione di raggi X
XPS	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

1. Introduzione

Le fonti fossili occupano un ruolo essenziale nelle attività dell'uomo, siano come fonti energetiche quanto chimiche. Queste, però, si stanno esaurendo continuamente, al punto che stime predicono l'esaurimento del petrolio in un tempo non maggiore a 60 anni[1]. Allora, la ricerca su alternative alle fonti fossili risulta piuttosto importante, essendo la valorizzazione delle biomasse una delle strade più promettenti. Tra queste le biomasse lignocellulosiche sono quelle più presenti nel mondo.

Le biomasse lignocellulosiche sono la fonte più abbondante di materia prima rinnovabile nel pianeta. Queste sono composte principalmente da due classi di polimeri zuccherosi: cellulosa ed emicellulosa; e da una classe ricca in aromatici: la lignina. Dovuto alle loro diverse strutture, la valorizzazione delle macromolecole risultano piuttosto diverse, e perciò, tendenzialmente vengono in primis isolate per posteriormente essere trattate individualmente. La lignina è il secondo polimero organico più abbondate nel pianeta, soltanto minore in quantità alla cellulosa. Inoltre, questa costituisce approssimativamente il 30% del carbonio organico non fossile[2]. La struttura della lignina è altamente eterogenea e ramificata, perciò la sua valorizzazione risulta difficile e, attualmente, viene considerata dalle industrie come rifiuto, oppure valorizzata tramite una semplice combustione. Ad esempio, le industrie cartacee e cellulosiche generano annualmente un approssimativo di 100 milioni di tonnellate di lignina scartate (il prezzo per tonnellata varia tra 650-1000 US$[3]), il cui 97,5% viene valorizzato energeticamente (spesso in situ, con basse rese[3]); mentre il resto viene valorizzato chimicamente. Ma, dovuto alla sua natura aromatica, la lignina risulta una valida alternativa al petrolio; quindi, risulta promettente la ricerca su strade di valorizzazione più performanti. Una valida strada di valorizzazione della lignina è la depolimerizzazione in molecole di minor dimensione, la quale permette di ottenere un prodotto con un valore chimico superiore. Il suddetto processo permette di ottenere come prodotto principale un bio-oil di natura fenolica, il quale può essere valorizzato energeticamente oppure chimicamente dovuto al valore di certi monomeri.

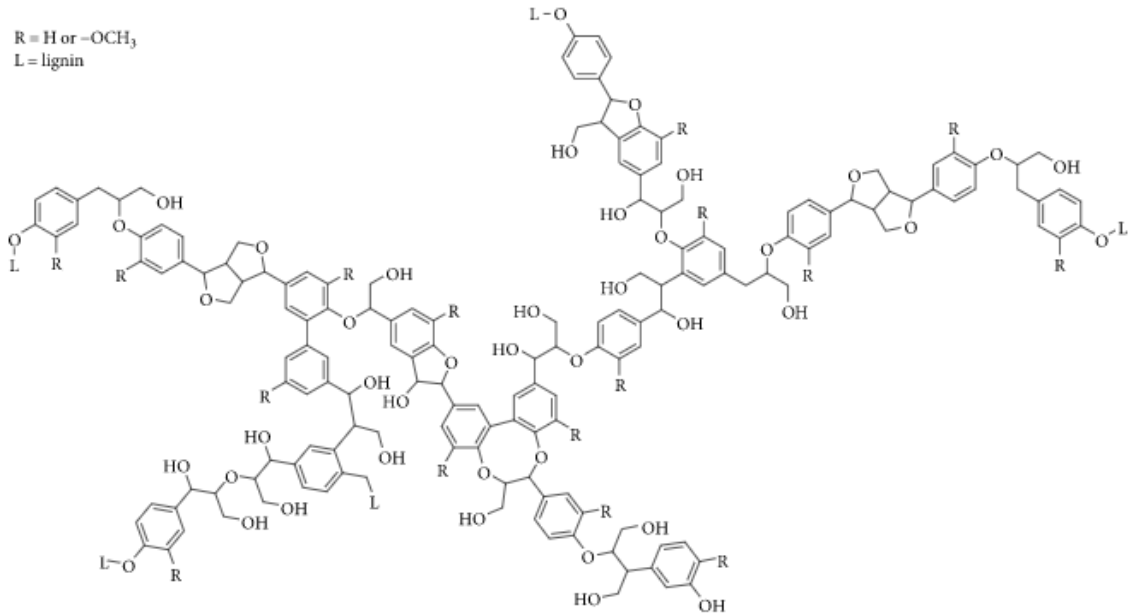


Figura 1.1: Esempio di struttura di lignina. Figura tratta da [4]

In pratica la lignina possiede una struttura composta da legami altamente intrecciati e contiene una gran diversità di gruppi funzionali, includendo idrossili alifatici, idrossili fenolici e metossilici[5]. Questi gruppi funzionali hanno un ruolo essenziale nella reattività e proprietà chimiche del polimero, essendo i gruppi idrossilici alifatici generalmente i più presenti. Tuttavia, la distribuzione quantitativa dei suddetti gruppi varia secondo la biomassa di origine della lignina[4,5]. Esistono tre principali precursori al polimero, i quali sono: l'alcol p-cumarilico, l'alcol coniferilico e l'alcol sinapilico; un'altra volta presenti in diversi percentuali secondo la biomassa di origine della lignina[4,5]. I monomeri sono legati tra di loro tramite due classi principali di legami: carbonio-carbonio (chiamati pure legami condensati) ed eterei, essendo questi ultimi i più presenti[5]. Il legame β-arilico (β-O-4) è il legame etereo più presente nel polimero. Questo è fondamentale giacché i legami di questa classe (eterei arilici) sono considerevolmente più semplici da rompere con rispetto a quelli condensati[6]; quindi, generalmente lo step di rottura del suddetto legame viene considerato come quello critico nel processo. A causa del diverso rapporto tra monomeri nei diversi tipi di lignina, il rapporto tra le classi di legami varia secondo la biomassa di origine, allora le prestazioni del processo variano secondo la classe di lignina trattata. Un altro fattore capace di alterare la resa del processo è il metodo di isolamento della lignina impiegato a monte, giacché, diversi processi presentano diversi reagenti e strade reattive, allora contaminano la lignina estratta oppure alterano la sua struttura[26,35].

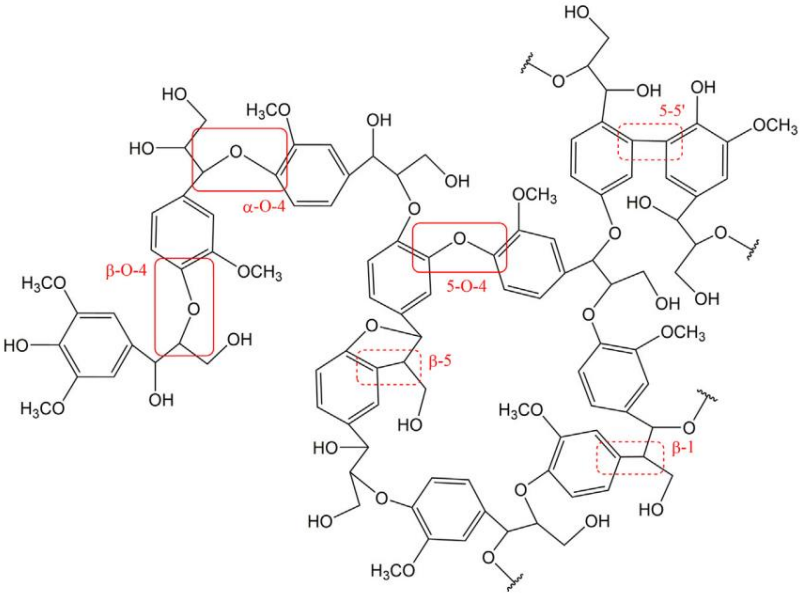


Figura 1.2: Legami tipici della lignina. Figura tratta da [5]

I diversi processi di depolimerizzazione della lignina vengono classificati secondo le loro nature in: depolimerizzazione riduttiva; depolimerizzazione ossidativa; e depolimerizzazione termica. Il presente lavoro è stato focalizzato sul processo di depolimerizzazione riduttiva, il quale sostanzialmente ha come obiettivo primario rompere i legami eteri β-O-4 e α-O-4, e i gruppi ossidrili delle catene laterali in un ambiente riducente[7]. Come è stato menzionato in precedenza, i primi sono legami molto presenti nel polimero con la caratteristica di essere semplici da rompere. Il meccanismo riduttivo sostanzialmente impiega l'idrogeno per rompere i menzionati legami, il quale viene fornito al processo sotto forma di gas assorbito nel bulk, oppure da solventi datori di idrogeno (soluzioni alcoliche sono un classico esempio)[7,44]. Il processo può impiegare un catalizzatore tanto omogeneo come eterogeneo, i quali possono fornire una gran gamma di diverse funzionalità, tra le quali cinetiche, stabilizzanti, oppure solubilizzanti. I catalizzatori eterogenei generalmente possiedono come sito attivo un metallo nobile, oppure un metallo di transizione, i

quali sono tendenzialmente meno performanti, ma altamente più economici. Allora, in vista di incrementare le prestazioni del processo, i catalizzatori a base metalli di transizioni risultano interessanti. Perciò, l'elaborato si focalizza sullo studio delle prestazioni di catalizzatori a base Mo e Cu, supportati su allumina: Mo/Al_2O_3 10%, Cu/Al_2O_3 10%, MoO_x/Al_2O_3 10%, e CuO_x/Al_2O_3 10%. I siti attivi dei catalizzatori hanno un ruolo idrogenante il quale facilita la rottura di legami del polimero[8], mentre che l'attività acida dell'allumina spinge la conversione verso molecole di minor dimensione. Ulteriormente si cerca di trovare un catalizzatore capace di favorire la reazione di idrodeossigenazione (HDO), la quale non solo permette di ottenere molecole di minor dimensione, ma pure la deossigenazione del prodotto. Quest'ultima proprietà risulta importante

¿¿´+´{¿¿in vista una futura applicazione del bio-oil prodotto come combustibile, giacché, un minor rapporto O/C gli permette di essere un combustibile superiore. Siccome esiste evidenza sulla capacità di certi metalli di transizione in uno stato poco ossidato nel favorire selettivamente la suddetta reazione sono stati scelti i suddetti catalizzatori, i quali permettono di paragonare le prestazioni dei siti attivi ossidati con le loro rispettive forme ridotte.

Il prodotto principale del processo è un olio fenolico contenente monomeri e oligomeri. Tra i monomeri principali si trovano il guaiacolo, siringolo, cresolo, vanillina e derivati di questi. Siccome le strutture delle diverse classi di lignina variano, allora la composizione monomerica dei diversi oli seguono la stessa tendenza, al punto che una certa biomassa può non presentare un monomero altamente presente in bio-oil derivati da altre biomasse (un esempio è la quasi assenza del siringolo nell'olio derivato dalla lignina softwood[9]). I monomeri possiedono pure un certo valore chimico, essendo alcuni di questi più pregiati da altri. Definitivamente il monomero più pregiato dall'industria è la vanillina, impiegata nelle industrie farmaceutica, cosmetica e industrie varie di chimici fini[10]. Altri monomeri possiedono anche un interessante potenziale, come il guaiacolo, il quale ha diverse applicazioni nella medicina. D'altronde, questo olio presenta un alto quantitativo di ossigeno, allora non è un combustibile piuttosto stabile; perciò, un ulteriore step di deossigenazione con lo scopo di produrre aromatici meno ossigenati risulta essenziale da valutare nel caso di una potenziale valorizzazione energetica[11].

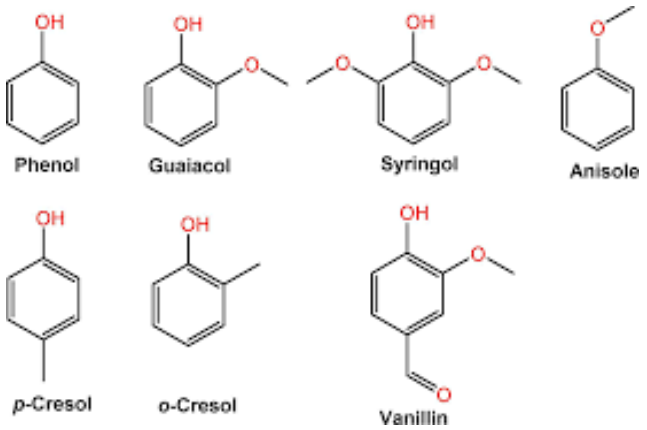


Figura 1.3: Esempio di monomeri presenti nell'olio prodotto. Figura tratta da [12]

L'obiettivo dell'elaborato è quello di ottimizzare le condizioni di reazione del processo di depolimerizzazione caratterizzando e quantificando i prodotti in diverse condizioni operative. Lo scopo principale è quello di ottenere la resa superiore in condizioni operative viabili, ossia con una spesa cosciente di reagenti, solventi, idrogeno, energia e catalizzatori. La caratterizzazione dell'olio permette di valutare i monomeri ottenuti in diverse condizioni, permettendo di associare diverse variabili operative con la presenza, o no, di questi. Diverse condizioni di reazione possono alterare le selettività dei monomeri. D'altronde, lo studio dei sottoprodotti della reazione permette

di avere una visione complessiva dell'integrità del processo. Oltre l'olio si generano prodotti in forma gassosa, acquosa (l'olio è naturalmente insolubile in acqua) e solida.

2. Struttura e Proprietà Chimiche della Lignina

Le pareti cellulari delle piante sono composte principalmente da lignina, un biopolimero fenilpropanoico, il quale fornisce caratteristiche meccaniche ed idrofobiche alla membrana cellulare. La lignina è un complesso eteropolimero aromatico ramificato, la quale è idrofoba, e soltanto solubile in certi solventi organici, essendo uno di questi il THF[20]. Questa macromolecola è composta principalmente da tre precursori alcolici: l'alcol p-cumarilico, l'alcol coniferilico e l'alcol sinapilico; i quali messi insieme vengono denominate come unità fenilpropanoiche[13], oppure individualmente monolignoli. I suddetti monolignoli producono rispettivamente nel polimero radicali 4-idrossifenili (H), guaiacolici (G) e siringolici (S)[14]. La proporzione tra i diversi precursori varia secondo la biomassa di origine del polimero, e secondo ciò si distinguono tre classi di lignina: la lignina softwood (dicotica), la quale presenta principalmente unità G e bassi livelli di H; la lignina hardwood (dicotica), la quale è composta da G e S con solo tracce di H; e la lignina grass (monocotica), con G ed S in livelli simili ed un quantitativo di H superiore alle due classi di lignine precedenti[14]. Oltre G, S e H; la lignina è generata da altri monomeri in minor proporzione. Questo è evidente dalla presenza di altri gruppi funzionali nella macromolecola[7,13].

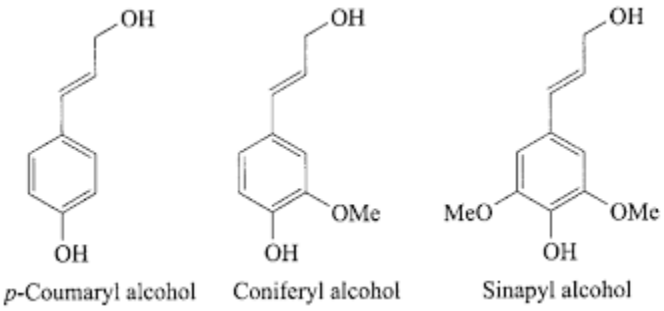


Figura 2.1: Precursori principali della lignina. Figura tratta da [13] con modifiche.

La lignificazione è il meccanismo reattivo nel quale le unità vengono legate tramite reazioni di accoppiamenti radicaliche[7]. Queste producono principalmente legami β-O-4, i quali sono semplici da rompere chimicamente, provvedendo una base per l'industria del processo[15]. Altri legami presenti sono β-5, β- β, 5-5, 4-O-5, β-1 e α-O-4; i quali presentano una difficoltà superiore da rompere[16]. L'abbondanza relativa di differenti legami dipende principalmente dal contributo relativo dei particolari monomeri. Ad esempio, le lignine composte da principalmente G, come quella derivata dai coniferi, contengono legami più resistenti (β-5, 5-5 e 5-O-4) da quelle composte da S grazie alla disponibilità di posizioni C_5 per legami[17]. Allora, le lignine che presentano rese superiori in oil sono quelle contenenti un quantitativo superiore di legami β-O-4.

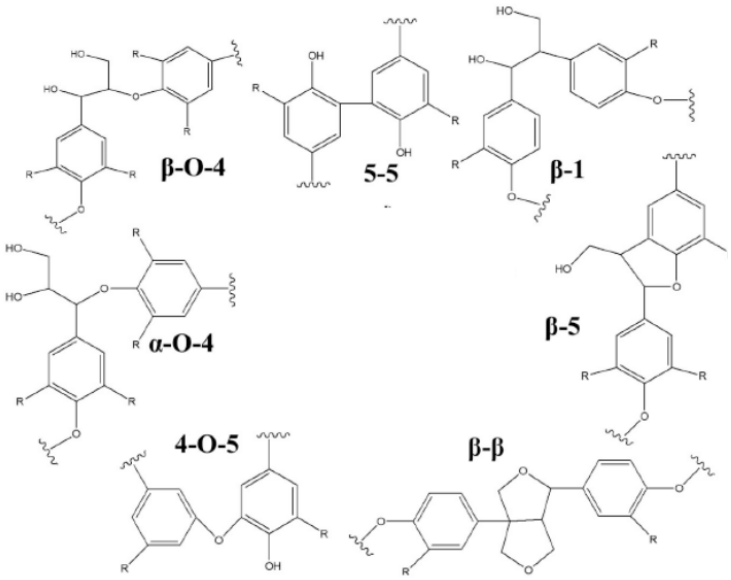


Figura 2.2: Legami presenti nella lignina. Figura tratta da [16]

La solubilità della lignina in soluzioni acquose dipende innanzi tutto dal pH giacché esiste un incremento di solubilità a pH basici (NaOH viene spesso impiegato per aumentare la solubilità di questa[19]); e dal pKa dei gruppi acidi della lignina[18]. Questa proprietà viene impiegata in diversi processi di isolamento della lignina, a causa che tanto l'emicellulosa come la cellulosa sono solubili in soluzioni acide[19]. Per quanto riguardano i solventi organici, la lignina è altamente solubile in DMSO, THF, piridine; mentre che è poco solubile in etil acetato, dietil etere e cloroformio[20]. Siccome l'olio fenolico prodotto dal processo di depolimerizzazione possiede una gran affinità con gli ultimi, si impiegano i suddetti solventi per isolare il prodotto.

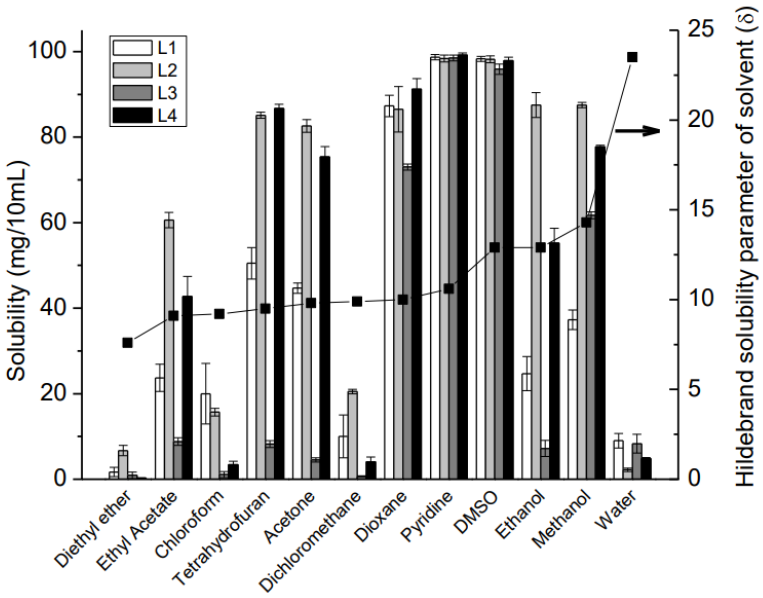


Figura 2.3: Solubilità della lignina in diversi solventi con L1 e L2 lignine isolate da industrie di etanolo, L3 una lignina kraft softwood commerciale e L4 una lignina soda grass commerciale. Immagine tratta da [20].

Siccome la lignina possiede una complessa struttura, molti studi vengono effettuati su composti modelli impiegati per imitare le caratteristiche della lignina. Questo facilita lo studio

specifico di certi meccanismi reattivi oppure di caratteristiche della macromolecola, dovuto alla possibilità di estrapolare i risultati ottenuti dal composto modello sull'intera macromolecola[21]. Un esempio di questi è l'eugenolo[21], una molecola aromatica con diverse applicazioni nell'industria della medicina e alimentare.

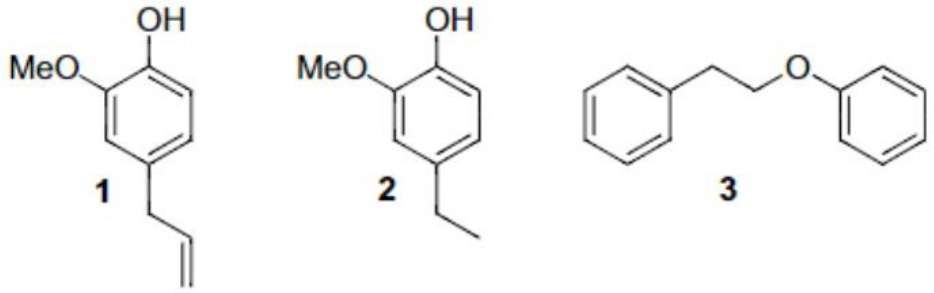


Figura 2.4: Esempi di composti modelli della lignina. Con eugenolo (1), 4-etilguaiacolo (2) e 2-feniletil fenil etere (3). Figura tratta da [21].

3. Isolamento della Lignina

Le biomasse sono composte principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina, tre macromolecole organiche con diverse proprietà chimiche e fisiche. Ognuna di queste presenta diverse applicazioni nell'industria, perciò l'isolamento dei polimeri risulta essenziale. Ulteriormente, queste possono comportare un'impurezza in determinati processi. Un esempio è il processo di produzione della carta, nel quale la lignina viene separata con lo scopo di rimuovere il caratteristico colore marrone che questa fornisce, tra altre funzionalità[3]. Naturalmente, le caratteristiche della lignina isolata dipendono enormemente dal metodo impiegato per isolarla, giacché è impossibile estrarre la lignina senza alterare la sua struttura naturale ne aggiungere una quota di sostanze inquinanti. L'isolamento non è un processo semplice, giacché la lignina è legata covalentemente con carboidrati, formando una rete composta da legami benzil-eterei, benzil-esterei e fenil-glicosidici[22]. Perciò, una delle problematiche principali del processo è quella di isolare la lignina senza alterare la sua struttura chimica. Un'altra problematica importante del processo è quella dell'ottenimento di rese elevate, dovuto al fatto che generalmente rese spinte di estrazione coinvolgono un aumento di specie indesiderate.

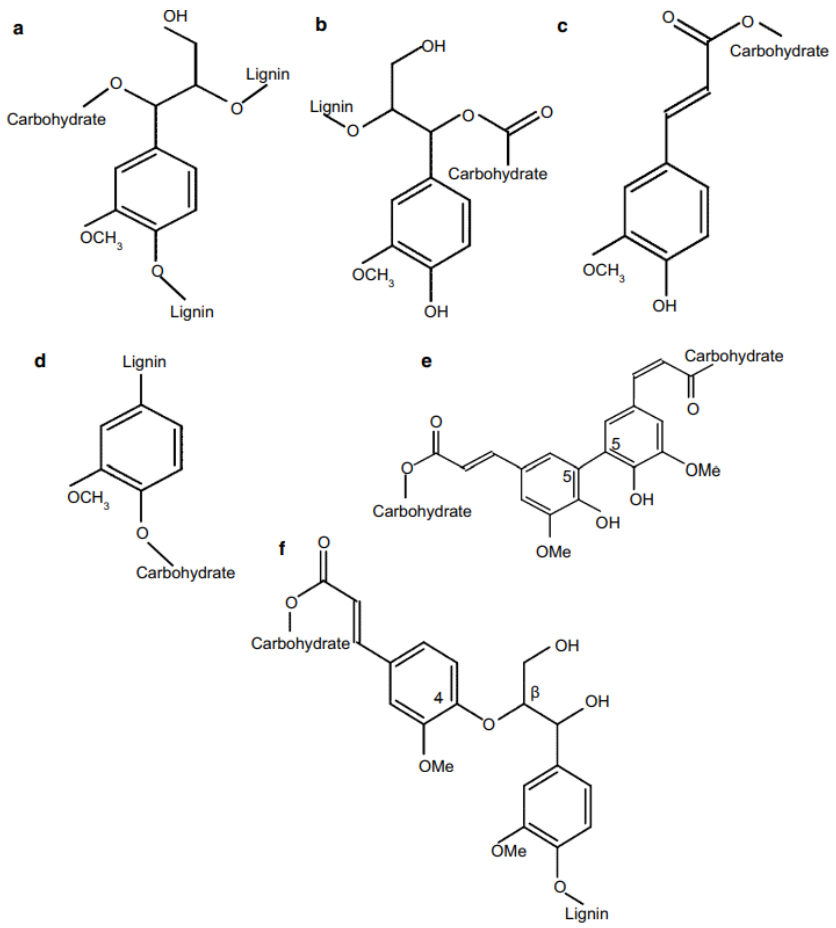


Figura 3.1: Classi principali di legami tra carboidrati e lignina. Con (a) benzil-etereo, (b) benzil-estereo, (c) ferulato-estereo, (d) fenil-glicosidico, (e) diferulato-estereo (legame 5'-5') e (f) diferulato-estereo (legame 4-O-β). Figura tratta da [23]

Il processo di isolamento sostanzialmente comporta il frazionamento della lignina per posteriore estrazione di questa tramite un solvente. I diversi processi di isolamento vengono discriminati secondo il pH nel quale viene effettuata l'estrazione; l'abilità del soluto oppure del solvente nel processo di frammentazione della lignina, e la prevenzione di un eventuale processo di ricombinazione; il tipo di catalizzatore impiegato; e l'affinità del solvente con in frammenti di lignina. Un fattore importante per la valorizzazione della lignina dovuto al processo di isolamento è la presenza di zolfo in questo, giacché, questo è un inquinante per diversi catalizzatori impiegabili nel processo di depolimerizzazione, siano per i loro siti attivi (come il rame) come supporti (un esempio è l'allumina).

Esistono diversi processi per l'isolamento della lignina, alcuni più maturi da altri. Tra i processi più impiegati nell'industria si possono evidenziare quattro, i quali sono definitivamente i più utilizzati: il processo Kraft, il processo Organosolv, il processo Soda ed il processo al Solfito. D'altronde, nell'ambito sperimentale esistono diversi processi oppure intensificazioni ricercate con prospettiva al futuro. Ad esempio, l'uso di microonde permette una diminuzione nel tempo di estrazione; oppure l'uso di solventi ionici permette di ottenere processi più verdi dal fatto di essere meno volatili e più facili di recuperare[24].

3.1. Lignina Kraft

Il processo Kraft (*Kraft* dal tedesco "forte") è un processo nel quale sostanzialmente si isola la frazione cellulosica delle biomasse legnose in una polpa, impiegata principalmente nell'industria cartacea. Il processo inizia con uno step digestivo, con lo scopo di frammentare le

macromolecole per, posteriormente, con uno step di lavaggio separare le diverse frazioni. Questo processo attualmente produce approssimativamente l'85% della lignina totale nel pianeta come sottoprodotto, presente in un liquido denominato 'black liquor'[25]. Il black liquor è una soluzione acquosa contenente lignina frammentata in un 35-7% in massa, emicellulosa e sostanze inorganiche (contenenti zolfo) impiegate nel processo. Il processo impiega trucioli di legno come feedstock; e idrossido di sodio (NaOH), e solfito di sodio (Na_2S) per produrre la polpa di legno nella sezione di digestione[26]. Nell'attualità, per ogni tonnellata di polpa di legno si producono un approssimativo di sette di black liquor[25].

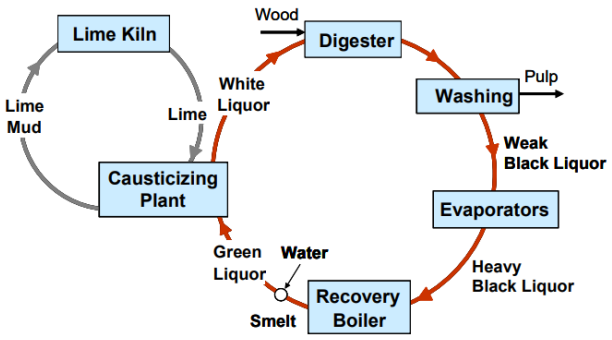


Figura 3.2: Processo classico di recupero del black liquor. Figura tratta da [26]

Storicamente, nella sezione di recupero del black liquor, gli impianti si focalizzavano solamente nel recupero dei chimici per riutilizzarli nella sezione di lavaggio (a valle di quella di digestione). D'altronde, la frazione organica presente nel black liquor si valorizzava termicamente, generalmente tramite cicli cogenerativi, sprecando gran parte del potenziale presente[26]. Nell'attualità, l'approccio è cambiato, giacché si tende a valorizzare di più la frazione organica del black liquor. Si sono implementate diverse strategie per il trattamento della suddetta frazione, essendo una di queste la gassificazione, ed altra la separazione delle diverse frazioni in vista alla valorizzazione individuale. La lignina viene separata tramite l'acidificazione con lo scopo di fomentare la precipitazione di questa, grazie alla bassa solubilità della macromolecola in soluzioni acide[20]. La problematica principale del processo menzionato sta nell'alta spesa di acidi, dovuto al pH nettamente basico che il black liquor possiede. Il processo LignoBoost è un processo alternativo all'acidificazione convenzionale capace di risolvere parzialmente questa problematica. Il processo impiega CO_2 per acidificare e inoltre, a differenza dei processi convenzionali, a valle della filtrazione esiste uno step di re-dispersione e riacidificazione (questa volta con H_2SO_4) [27]. Il ciò permette un risparmio considerevole di acido e; perciò, risulta un'alternativa molto viabile alla precipitazione convenzionale.

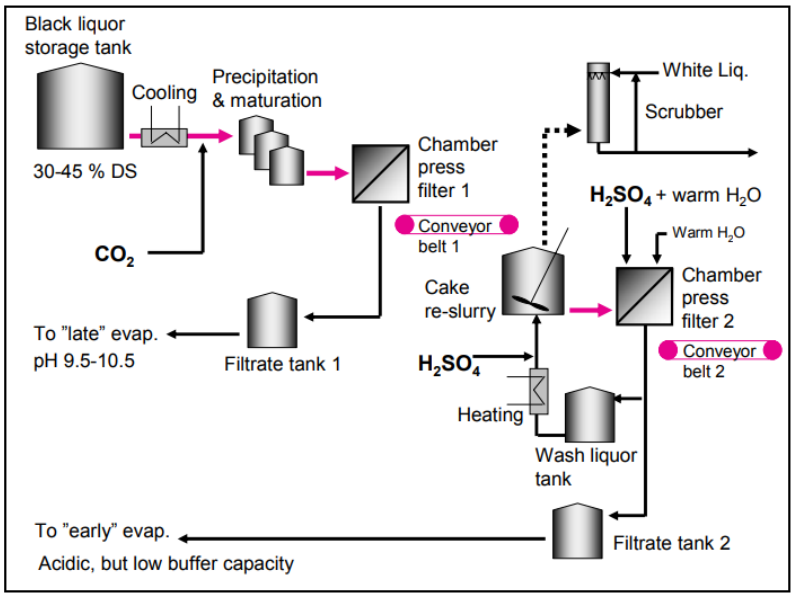


Figura 3.3: Processo LignoBoost. Figura tratta da [27]

La lignina estratta dal processo Kraft non è semplice da valorizzare principalmente dovuti a due fattori: la presenza di zolfo e la catena alterata del polimero. Dovuto allo zolfo presente nel processo, reazioni di solfonazione possono avvenire, principalmente la sostituzione di un gruppo -OH con uno $-SO_3H$[35]. D'altronde, nelle condizioni di reazione del processo Kraft, possono capitare fenomeni di condensazione, generando nuovi legami C-C i quali difficoltano la valorizzazione di questa dovuto alla loro resistenza alla frammentazione[7].

3.2. Lignina Organosolv

Il processo Organosolv è un processo alternativo a quello Kraft, originalmente ideato con lo scopo di produrre polpa per la industria cartacea, ma attualmente altamente impiegato nell'industria del bioetanolo[28]. Il processo sostanzialmente impiega solventi organici miscelati con acqua in presenza, o no, di catalisi per frammentare e solubilizzare la lignina ed emicellulosa, con lo scopo di isolare la cellulosa in una fase solida. Questo processo è stato ideato con lo scopo di essere un'alternativa più sostenibile a quello Kraft, giacché, permette di isolare la lignina (ed emicellulosa) con una relativa alta purezza, ossia una lignina altamente valorizzabile a valle. Altri vantaggi sostenibili sono quelli di non impiegare composti contenenti zolfo, e la possibilità di riciclare i solventi organici. Il processo impiega trucioli di legno, i quali vengono immersi in una soluzione organica acquosa per posteriormente essere esposti a temperature nel range di 180-220°C. Ciò permette la rottura idrolitica di legami α-O-4 creando frammenti di lignina solubili nella soluzione[28]. Il processo può impiegare un catalizzatore, generalmente NaOH, con lo scopo di incentivare la frammentazione dei legami[29]. Siccome i legami β-O-4 della lignina restano praticamente inalterati, la struttura della lignina isolata resta considerevolmente inalterata.

Tendenzialmente si impiegano soluzioni acquose con acetone, MeOH, EtOH, ButOH, glicole etilenico, acido formico oppure acido acetico. Esistono due scelte operative: la prima operare in un sistema liquido bifasico, nel quale l'emicellulosa si concentra nella fase acquosa e la lignina in quella organica, seguendo le loro solubilità nelle rispettive fasi[20] (si impiegano solventi organici poco solubili in acqua come l'acetone); la seconda operare in un sistema liquido monofasico per posteriormente separare la lignina dall'emicellulosa tramite lavaggi oppure distillazione (una classica scelta operativa è l'impiegare solventi volatili come il metanolo con lo

scopo di facilitare la separazione). Comunque, è necessario isolare ulteriormente la lignina dall'emicellulosa in vista una valorizzazione a valle. Allora, si impiegano due metodi, sempre con un solvente organico più volatile dall'acqua: l'uso di un antisolvente, il quale provoca la precipitazione della lignina dovuto alla loro poco affinità[29]; e la distillazione del solvente organico con lo scopo di stimolare la precipitazione della lignina. In entrambi i casi, la frazione acquosa contenente l'emicellulosa viene ulteriormente inviata ad uno step di evaporazione con lo scopo di concentrarla. Un gran vantaggio del processo Organosolv, oltre l'alta qualità della lignina isolata, è quello della possibilità di riciclare i solventi organici.

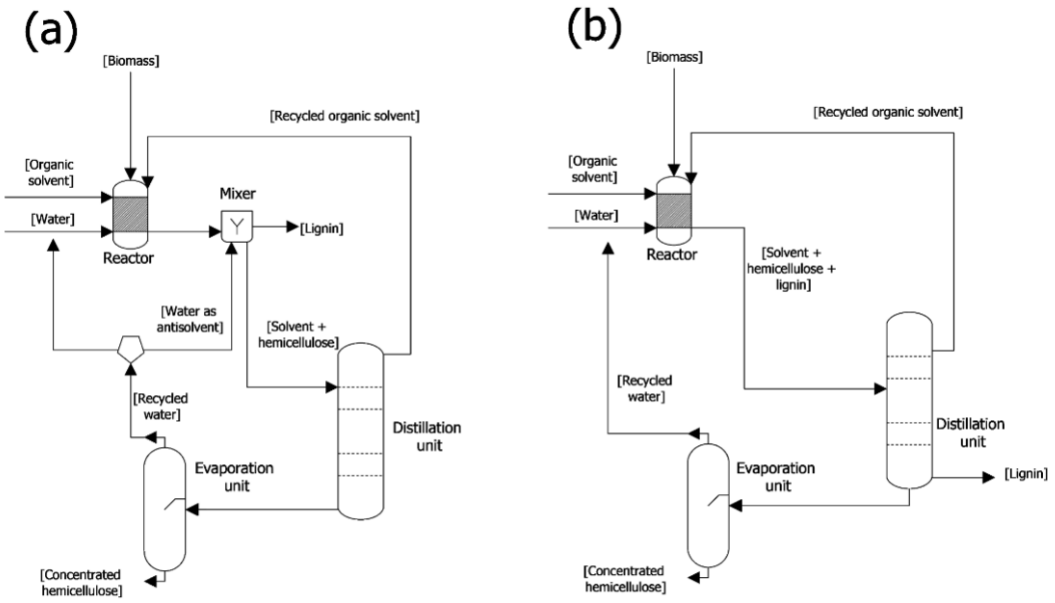


Figura 3.4: Esempi di flowchart per separare la lignina ed emicellulosa nel processo Organosolv, con (a) in presenza di un antisolvente e (b) distillazione del solvente organico per generare la precipitazione della lignina. Figura tratta da [29]

3.3. Lignina Soda

Il processo soda viene impiegato per produrre polpa cellulosica da biomasse lignocellulosiche non legnose. Questo è simile al processo Kraft, con la principale differenza di non presentare zolfo. L'idrossido di sodio (NaOH) viene impiegato per generare una soluzione alcalina, nella quale viene immersa la biomassa da trattare. Questa viene riscaldata fino una temperatura di attorno 150°C, condizioni alle quali si frammentano le macromolecole costituenti[31,6]. Una soluzione alcalina a quella temperatura provoca alterazioni in diversi legami costituenti del polimero, principalmente nei β-5 e β-O-4, generando un alto quantitativo di gruppi vinil-eterei e p-idrossidilici[31]. L'emicellulosa viene pure frammentata e disciolta nella fase liquida, generando una fase solida ricca in cellulosa.

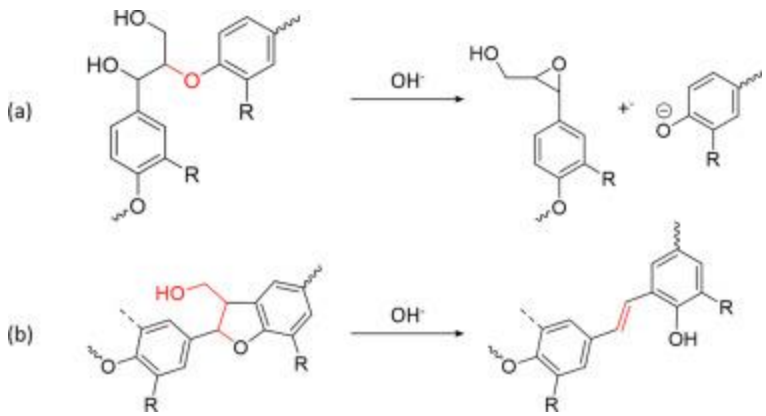


Figura 3.5: Illustrazione delle modifiche di legami nella lignina soda. (a) Descrive come il legame β-O-4 viene modificato in condizioni alcaline, mentre (b) rappresenta il caso del legame β-5. Figura tratta da [31]

Per isolare la lignina, la soluzione alcalina viene acidificata (generalmente impiegando HCl come acido) con lo scopo di precipitare i frammenti di questa[32] (come è stato affermato in precedenza, la lignina non è solubile in soluzioni acide[20]). Un problema dell'operazione menzionata è l'alta spesa di acido, perciò vengono studiate diverse soluzioni. Un esempio è la precipitazione in due step, nel quale la lignina precipitata ad un pH di 5,5 con la caratteristica di presentare una purezza e dimensione particellare superiore alla classica precipitazione a pH 3[32].

Grazie al basso contenuto di zolfo ed alta purezza, la lignina ottenuta dal processo soda è considerevolmente adatta a processi di upgrading chimico a biopolimeri funzionali, fenoli e idrocarburi con rispetto la lignina Kraft[33].

3.4. Lignosolfonati

Il processo solfito è un'altra alternativa per separare i diversi polimeri delle biomasse legnose, essendo il processo più comune per la produzione di lignina commerciale, raggiungendo un quantitativo di 1000t/y[34]. I frammenti di lignina isolata da questo processo vengono denominati come lignosolfonati[35], i quali hanno la caratteristica di presentare un gran quantitativo di gruppi -SO_3H, permettendo un'alta solubilità in acqua a diversi pH[34]. L'ambiente di reazione del processo è sostanzialmente una soluzione acquosa nella quale vengono solubilizzati SO_2 al 4-7% in massa, e idrossidi metallici, oppure idrossido di ammonio; con lo scopo di generare una soluzione con ioni SO_3^- liberi nella quale la biomassa da trattare viene immersa[35]. Le condizioni operative sono una temperatura di attorno 125-180°C, una pressione superiore a quella atmosferica, e tempi di cottura di attorno 1-7 ore[35]. Il processo, è caratterizzato da un'alta flessibilità operativa, giacché opera a pH variabili secondo il rapporto idrossido/SO_2 utilizzato, e consente di produrre una diversa gamma di paste cellulosiche per diverse applicazioni[35].

Il processo si divide in quattro classi secondo il rispettivo pH della soluzione: per un pH 1-2, processo con bisolfiti acidi; per un pH 3-5, processo con bisolfiti; per un pH 5-7, processo con solfiti neutri; e, per un pH 9-13, processo con solfiti alcalini[37]. Generalmente, si lavora in condizioni acide, e raramente in basiche a causa della bassa sostenibilità del processo alle suddette condizioni. Le principali reazioni del processo nella lignina sono la solfonazione e l'idrolisi[36], le quali provocano la frammentazione di questa e l'aggiunta di gruppi -SO_3H a questa, tramite la rottura di legami α-O-4 oppure la perdita di un gruppo -OH[35]. Alternativamente, la condensazione può succedere tra un carbone benzilico di una molecola e il carbonio in posizione 6 di un'altra,

generando un nuovo legame C-C e l'impossibilità dell'aggiunta di un gruppo $-SO_3H$ in quella posizione[35].

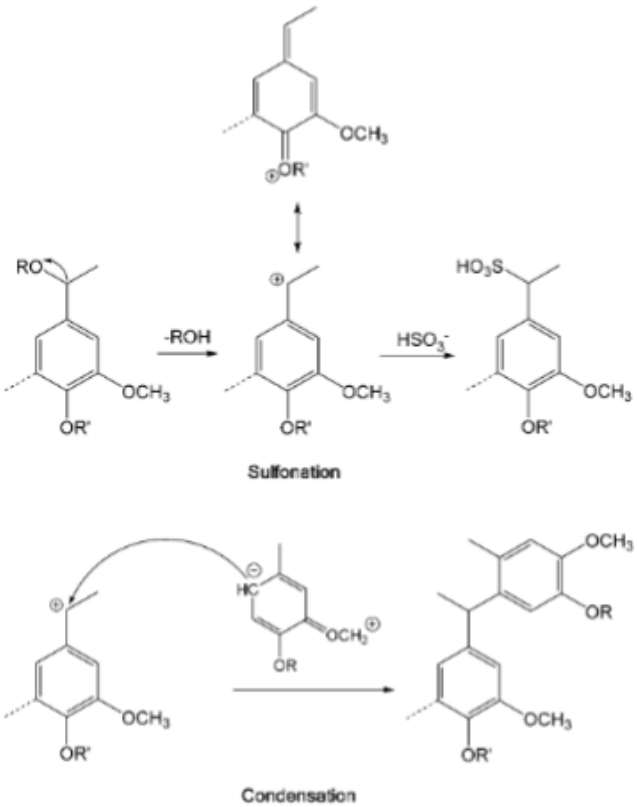


Figura 3.6: Reazioni presenti nel processo solfito sulla lignina in condizioni acide. Figura tratta da [35]

La separazione dei lignosolfonati dalla soluzione liquida comporta una gran difficoltà: l'alta solubilità di questi in acqua a diversi pH; perciò, l'acidificazione non provoca una precipitazione[20]. Allora, nell'attualità si impiegano principalmente metodi di filtrazione. La filtrazione a membrana è un processo molto utilizzato per recuperare i lignosolfonati, dovuto alla dimensione molecolare tendenzialmente superiore alle altre molecole presenti nel liquido da trattare[38]. Esistono problematiche con le filtrazioni, principalmente economiche a causa dell'alto costo delle membrane; e pure selettive, dal fatto della presenza di emicellulosa nel filtrato a causa della sovrapposizione dimensionale che può avere con i lignosolfonati[35]. Un processo commerciale alternativo è il processo Howard[39]. Questo processo si impiega nel caso della presenza a monte di CaOH come idrossido. Sostanzialmente il processo comporta l'aggiunta di CaO alla soluzione, fino raggiungere un pH di 8,5 per precipitare in un primo step $CaSO_3$[39]. Un ulteriore aggiunta di CaO permette di produrre lignosolfonati di calcio, i quali precipitano ad un pH 12[39]. Un altro metodo impiegabile è la fermentazione o distruzione chimica degli zuccheri presenti nel liquido (principalmente emicellulosa) seguita da uno step di distillazione[34].

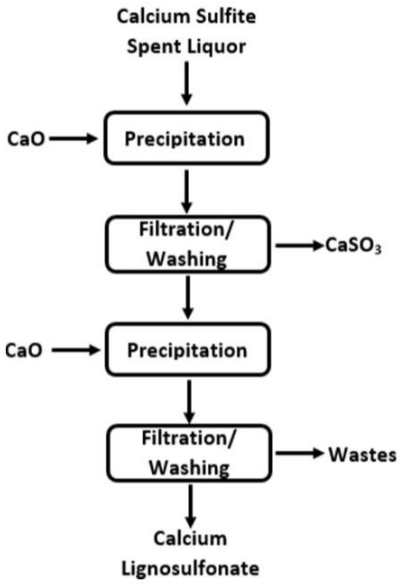


Figura 3.7: Schema del processo Howard. Figura tratta da [35]

I lignosolfonati possiedono un quantitativo di zolfo superiore in massa alla lignina Kraft[35]; perciò, la scelta di un catalizzatore in processi di valorizzazione di downstream risulta non banale. D'altronde, i lignosolfonati sono altamente solubili in acqua a pH variabili, a differenza di altre lignine[35]; allora, non risulta necessario aggiungere agenti solubilizzanti, come il NaOH, in processi di valorizzazione[18].

3.5. Intensificazione dell'isolamento

La separazione delle diverse frazioni della biomassa lignocellulosica è particolarmente complessa, dovuto alla gran quantità di legami tra i diversi polimeri costituenti[23]; perciò, vengono impiegati pretrattamenti a monte dell'isolamento. Un pretrattamento della biomassa ha lo scopo di facilitare l'isolamento delle diverse frazioni aumentando la resa e diminuendo i tempi operativi[45]. I pretrattamenti classici sono di carattere fisico, chimico, biologico oppure una combinazione di loro.

I pretrattamenti fisici vengono impiegati con lo scopo di decostruire la biomassa, con il fine di favorire i fenomeni di trasferimento di materia; e favorire il mixing[45]. Questi sono semplici e comportano operazioni meccaniche, come la triturazione, ma hanno la problematica di non essere economici energeticamente. I pretrattamenti biologici sostanzialmente comportano l'uso di enzimi oppure microrganismi per rompere legami delle macromolecole, con lo scopo di ridurre la dimensione di queste[3,45]. D'altronde, questi metodi vengono criticati dovuto ai lunghi tempi operativi che richiedono ed all'alto costo degli enzimi. Per quanto riguardano i pretrattamenti chimici, sostanzialmente comportano l'uso di solventi acidi, basici, oppure ionici con lo scopo di alterare la struttura della lignina. Questi, presentano la problematica di non essere vantaggiosi da una prospettiva sostenibile. Generalmente, tutti i metodi vengono preceduti da pretrattamenti fisici, principalmente la fresatura, con lo scopo di favorire ulteriormente il mass transfer del processo[45].

Recentemente, nuove tecniche di intensificazione sono state sviluppate, presentando prestazioni soddisfacenti. La cavitazione assistita da ultrasuoni aumenta la penetrazione del solvente nelle pareti cellulari, favorendo altamente il mass transfer del processo[45]. Questa tecnica comporta vantaggi sostenibili, economici, di tempi operativi e un aumento considerevole

dell'efficienza del processo. Inoltre, l'uso di microonde nel processo di isolamento della lignina permette un incremento considerevole nella velocità di riscaldamento del processo[24,30]. Questa forma di energia permette di risparmiare tempi di riscaldamento, ma con la problematica di generare siti localizzati con picchi di temperatura a causa dell'eterogeneità della biomassa[24]. Finalmente i liquidi ionici permettono di solubilizzare efficacemente diversi polimeri costituenti della biomassa[24]. Questi vengono impiegati per processi di separazione delle frazioni prodotte post depolimerizzazione, ma pure esistono diversi studi sull'uso di questi in pretrattamenti per l'isolamento[24,45]. Questi liquidi comportano il vantaggio di essere semplici da recuperare, ma presentano lo svantaggio principale di essere costosi economicamente parlando. Sostanzialmente, permettono una separazione parziale delle frazioni dopo un pretrattamento fisico[24].

4. Depolimerizzazione della Lignina

Per valorizzare la lignina isolata è necessario eseguire un trattamento ulteriore con lo scopo di produrre un prodotto con un valore superiore. La depolimerizzazione in molecole di minor dimensione è una valida strada. Questa permette di frammentare la macromolecola in molecole di minor dimensione con un alto valore chimico, permettendo di ottenere un prodotto più adatto alla valorizzazione[16]. Il processo sostanzialmente comporta la rottura di legami della macromolecola, principalmente β-O-4 seguendo la sua caratteristica di essere semplice da rompere[6]. I processi di depolimerizzazione vengono classificati secondo le loro nature in: depolimerizzazione riduttiva, depolimerizzazione ossidativa, e depolimerizzazione termica[40].

Il prodotto principale della depolimerizzazione della lignina è un olio fenolico, con composizione piuttosto variabile secondo le condizioni di reazione e la lignina impiegata. Dovuto a ciò, questo olio è difficilmente commerciabile; perciò, esistono processi di upgrading a valle[8]. D'altronde, la resa massica di depolimerizzazione, cioè il rapporto massico tra l'olio prodotto e la lignina impiegata, dipende da una gran quantità di variabili, tra le quali il tempo di reazione, temperatura oppure pH del sistema (altamente basico o acido)[6]. Inoltre, nelle condizioni del processo possono avvenire reazioni di ripolimerizzazione, ossia la formazione di nuovi legami C-C tra radicali[41] portando la formazione di solido e, quindi, riducendo la resa complessiva del processo (esistono strade per diminuire quest'ultimo effetto, tra le quali l'uso di catalizzatori selettivi[41]). Quindi, si è possibile affermare che il processo è piuttosto complesso e difficilmente modellabile. Inoltre, raggiungere alte prestazioni non è semplice, e generalmente risulta poco sostenibile a causa dei reagenti impiegati.

Esistono diverse tecniche di intensificazione per migliorare le prestazioni del processo, principalmente sulla resa e sul tempo di reazione. Diversi studi indicano i vantaggi esistenti sull'uso di microonde nel processo di depolimerizzazione. Le microonde sono una forma di radiazione elettromagnetica ad una frequenza nel range di 300MHZ e 600MHZ[43]. Questa forma di energia offre un aumento nella resa e tempo del processo[42,43]. In pratica le microonde sono una valida alternativa per riscaldare, permettendo tempi di riscaldamento inferiori a quelli convenzionali[43]. Ulteriormente, esiste evidenza sulla capacità della suddetta radiazione per rompere legami laterali C_α-C_β della lignina[42], una valida alternativa alla rottura di legami β-O-4 la quale permette di ottenere una resa superiore, ma selettività in diverse molecole. Ad esempio, le microonde permettono di ottenere selettività in vanillina superiori con rispetto i processi convenzionali[42]. D'altronde, a differenza del riscaldamento convenzionale, il riscaldamento assistito da microonde provoca effetti localizzati di riscaldamento, a causa della complessa e caotica struttura della lignina[43].

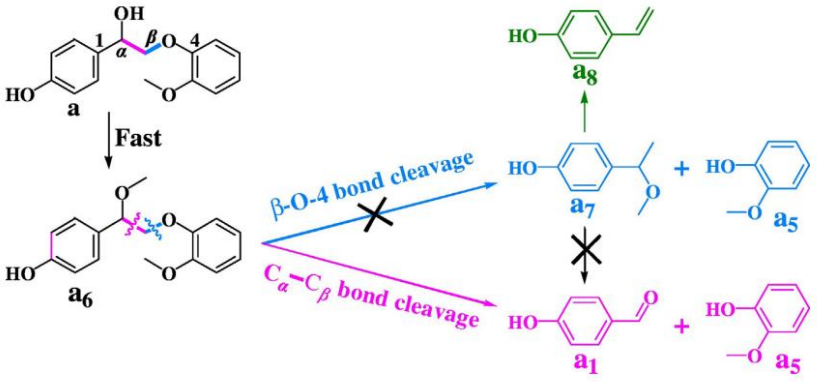


Figura 4.1: Esempio di differenza tra rottura di legami C_α-C_β e β-O-4 nella depolimerizzazione della Lignina. Con 2-(2′-metossifenossi)-4′-idrossil-1-feniletanolo (a), 4-idrossil benzaldeide (a_1), acido 4-idrossil benzoico (a_2), acido 4-idrossil benzoico metile estere (a_3), 4-idrossil acetofenone (a_4), guaiacolo (a_5), 1-metossi-2-(2′-metossifenossi)-4′-idrossil-fenilettano (a_6), 4-(1′- metossietil)-fenolo (a_7), e 4-idrossistirene (a_8). Figura tratta da [42].

4.1. Depolimerizzazione Riduttiva

Il processo di depolimerizzazione riduttiva della lignina si focalizza sulla rottura di legami C-C e C-O impiegando un agente riduttore assistito da un catalizzatore redox[44]. Il processo principalmente rompe legami eterei, principalmente β-O-4 ma pure α-O-4, tramite la reazione di idrogenolisi[44]. Ulteriormente, il processo può presentare meccanismi alternativi in parallelo, principalmente la rimozione di gruppi ossidrili delle catene laterali OH_α (del benzene) e OH_γ. Le condizioni operative del processo sono variabili, ma sempre con una temperatura di, al meno, 200°C, giacché, in ambiente riducente a quella temperatura, il legame β-O-4 si rompe facilmente[7]. Si lavora pure ad una pressione superiore a 30 bar. Il processo può presentare uno o più agenti riduttori in contemporaneo, con lo scopo di incrementare le sue prestazioni. I principali esempi di agenti riduttori sono: idrogeno gassoso ad alta pressione, probabilmente l'agente riduttore più comune del processo; e solventi/cosolventi datori di idrogeno, generalmente alcoli ma pure acidi o altri solventi organici[44]. L'idrogeno non solo permette la scissione di legami, ma pure la deossigenazione dell'olio prodotto tramite la reazione di idrodeossigenazione (HDO)[7]. Questa reazione permette la produzione di monomeri meno ossigenati come fenoli e persino BTX[7]. Esistono certi catalizzatori capaci di favorire la suddetta reazione, ad esempio esiste evidenza sul rame sotto forma Cu20-PMO (un ossido poroso metallico) sul favorire la HDO, permettendo di ottenere un'alta selettività verso fenoli alchilici, e quindi un olio prodotto con un rapporto O/C inferiore, aspetto importante se si vuole valorizzare il prodotto come un combustibile[46]. Una reazione generalmente non desiderata capace di avvenire in ambiente riducente è l'idrogenazione, ossia l'adizione di H_2 in un doppio legame; giacché, comporta la formazione di cicloesani o cicloesanoli, diminuendo l'effetto aromatico dell'olio, aspetto desiderato nella maggioranza delle valorizzazioni del bio-oil[46]. Tuttavia, se l'idrogenazione è molto favorita selettivamente, si possono formare persino alcani, aprendo un mondo di possibilità per la valorizzazione della lignina[7]. Il processo in presenza di idrogeno gassoso viene denominato come Hydroprocessing, nel caso di assenza Liquid-phase reforming.

Reaction	Scheme
hydrogenation	R_1 ⟶ H_2 ⟶ R_1
hydrogenolysis	R_1–O–R_2 ⟶ H_2 ⟶ R_1–OH + CH_3–R_2
decarboxylation	R_1–C(=O)–OH ⟶ H_2 ⟶ R_1–H + CO_2
demethoxylation	R_1–O–CH_3 ⟶ H_2 ⟶ R_1–H + CH_3-OH
demethylation	R_1–O–CH_3 ⟶ H_2 ⟶ R_1–OH + CH_4
hydrodeoxygenation	R_1–OH ⟶ H_2 ⟶ R_1–H + H_2O

Figura 4.2: Tabella con schemi di reazioni presenti nella depolimerizzazione riduttiva. Figura tratta da [7].

4.1.1. Catalizzatori

Il processo può impiegare tanto un catalizzatore omogeneo come uno eterogeneo. I catalizzatori omogenei sono principalmente NaOH, basi di Schiff di Vanadio oppure composti basici in base Nickel[46]. Tendenzialmente, questi sono termicamente instabili, perciò usati a temperature inferiori a 200°C per produrre catene polimeriche di minor dimensione, da frammentare ancora per ricavare i monomeri[46]. Un'altra problematica dei catalizzatori omogenei comporta la rigenerazione. Ulteriormente, basi forti come NaOH o KOH vengono impiegati come co-catalizzatori grazie la loro proprietà di aumentare la solubilità della lignina in soluzioni acqua-alcool[46].

Per quanto riguardano i catalizzatori eterogenei, la separazione e rigenerazione non comporta una gran difficoltà, perciò sono altamente più promettenti. Un altro vantaggio interessante dei catalizzatori omogenei è la loro bassa tendenza a favorire reazioni di idrogenazione[46]. I catalizzatori eterogenei possono essere monometallici, bimetallici, acidi oppure bifunzionali. I catalizzatori monometallici più efficaci sono metalli nobili ad alto valore economico come Pt, Pd, Ru oppure Rh supportati in un'alta gamma di supporti secondo l'ambiente di reazione (C, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2); oppure catalizzatori più economici in base metalli di transizione come Fe, Cu o Ni. Indipendentemente dal costo economico, al contrario delle aspettative i catalizzatori più promettenti non sono quelli in base di metalli nobili. Diversi studi indicano l'alta tendenza dei catalizzatori in base metalli nobili nel favorire la reazione di idrogenazione, a differenza di quelli in base di metalli di transizione[7]. Il ciò comporta un aumento nella produzione di cicloesani e cicloesanoli, un effetto indesiderabile nel caso di voler preservare l'aromaticità e risparmiare idrogeno. Tuttavia, i catalizzatori monometallici di transizione, come quelli in base Fe o Cu tendenzialmente hanno una bassa attività. I catalizzatori bimetallici tendenzialmente possiedono un'attività superiore. Questi sono composti da due metalli di transizione o un metallo nobile accoppiato con uno di transizione. Si possono trovare in stato metallico oppure ossidato, e generalmente vengono supportati su una gamma di solido (zeolite, allumina, titania). Un supporto molto interessante è l'allumina, grazie alla sua capacità di donare idrogeni, basso costo economico, e carattere acido[7], ma non è consigliabile impiegarla in presenza di lignina Kraft o lignosolfonati a causa della presenza di zolfo. Le zeoliti (HZMS-5) e le sue varianti, sono catalizzatori con una funzionalità acida altamente performanti, capaci di fornire alte rese[46]. Finalmente, i catalizzatori bifunzionali sono un'alternativa ispirata dal processo di

idrocracking. Le loro funzionalità idrogenante (Ni, Ru, …) e di cracking (HZSM-5, …) permette di ottenere un'alta resa in prodotti naftalenici ed alcanici, dimostrando un'alta attività catalitica[7].

Indipendentemente dal catalizzatore impiegato, la reazione di conversione dipende in gran parte della natura della lignina e dal processo di isolamento impiegato a monte[46]. Ad esempio, il processo Organosolv è capace di isolare la lignina mantenendo la struttura della lignina piuttosto inalterata[29], permettendo rese superiori; mentre il processo al solfito genera una lignina con legami intrecciati e zolfo, la quale non è facilmente depolimerizzabile.

4.1.2. Solventi

Esistono un alto quantitativo di alternative per la composizione del solvente studiate, tra le quali solventi organici puri, acquosi oppure co-solventi; i quali si possono trovare in diverse condizioni fisiche, persino supercritiche. Generalmente si impiegano solventi protici e/o datori di idrogeno[7], con lo scopo di facilitare le reazioni di depolimerizzazione. L'effetto di datore di idrogeno non solo è interessante per favorire le reazioni di depolimerizzazione, ma pure per disattivare le reazioni radicaliche di condensazione, dovuto alla capacità dell'idrogeno di reagire con questi (Figura 4.3)[46]. Comunque, diversi solventi possono favorire diversi meccanismi reattivi selettivamente, ad esempio, solventi a condizioni supercritiche (principalmente etanolo e metanolo) sono abbastanza efficienti nella rottura del legame β-O-4, ma poco performanti nel caso di legami C-C[46]. Ulteriormente, non solo interessa la capacità di datore di idrogeno del solvente, ma pure la capacità di stabilizzare gli intermedi reattivi del processo, giacché, all'essere reazioni con eteri entrano in gioco meccanismi sterici di stabilizzazione[47]. Logicamente, un solvente altamente performante può essere considerevolmente meno sostenibile con rispetto alternative meno performanti ma più economiche, come l'acqua. Perciò, nel campo dell'impiantistica si tendono a scegliere alternative più viabili ma meno performanti, come acqua oppure soluzioni acquose. Un altro aspetto da considerare nella scelta del solvente è la reattività tra questo e la lignina e i suoi derivati alle condizioni operative; giacché, ciò può complicare altamente la separazione ed analisi dei prodotti[7].

I solventi organici puri tendenzialmente producono un numero superiore di fenoli non sostituiti con rispetto solventi acquosi o soluzioni acqua-solvente organico[46]. Gli alcoli sono i solventi organici più impiegati, essendo questi una buona fonte di idrogeno attivo, capaci di favorire una veloce dissoluzione delle specie attive e, ultimo ma non meno importante, sostenibili[46]. Questi possono lavorare in condizioni supercritiche fornendo rese interessanti, ad esempio l'etanolo permette di raggiunge rese massiche in bio-oil di persino 85% in presenza di $CuMgAlO_x$, un catalizzatore piuttosto economico[47]. Un solvente organico interessante è il Tetralin, giacché, questo è un solvente non protico e datore di idrogeno con un meccanismo particolare (Figura 4.3). Sostanzialmente, il Tetralin viene deidrogenato a naftalene ad una temperatura superiore a 250°C, generando radicali di idrogeno nella fase liquida[46]. Il ciò, permette di evitare la formazione di sottoprodotti gassosi e reazioni di ricombinazione[46]. Per assicurare un processo reversibile, viene impiegato un catalizzatore capace di favorire la reazione di idrogenazione del naftalene a Tetralin.

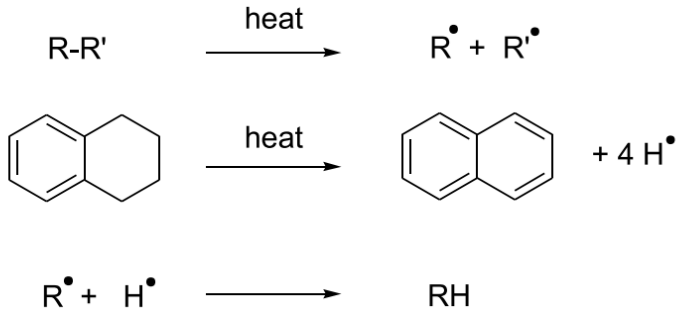


Figura 4.3: Deidrogenazione del Tetralin al naftalene e meccanismo di disattivazione di reazioni radicaliche in presenza di un sovente datore di idrogeno. Figura tratta da [7].

Per quanto riguarda l'acqua; questa ha un'alta affinità con i soluti polari, principalmente prodotti derivati dalle catene laterali della macromolecola; un'alta costante dielettrica vicino le condizioni critiche; ma una minore attività come datore di idrogeno a pH neutro[46]. Nonostante essere un solvente nettamente meno performante, l'acqua ha un enorme vantaggio per quanto riguarda la sostenibilità e l'economia del processo, dovuto al suo basso costo. È abbastanza comune l'uso di soluzioni acquose con solventi organici come solvente, principalmente alcoli oppure acidi organici come il formico; con il principale scopo di incrementare la produttività del sistema, ma considerando anche l'aspetto sostenibile.

I co-solventi sono sostanzialmente una miscela o soluzione di due solventi, i quali offrono diverse proprietà al sistema. Ad esempio, una soluzione acqua-etanolo può essere considerata come un sistema di co-solventi nel quale l'acqua fornisce un incremento nella solubilità e l'etanolo, un aumento nella cinetica di reazione[48]. Logicamente, al fornire ogni co-solvente una proprietà diversa, il rapporto volumico tra di loro nella soluzione cambia drasticamente i risultati della depolimerizzazione. Esistono studi su sistemi di co-solventi più complessi, uno di questi la sinergia tra il dimetossimetano (DMM) oppure il 1,4-diossano con l'etanolo o il metanolo, il quale dimostra l'alta resa in monomeri ottenibile in un sistema DMM/metanolo con catalisi acida[48].

4.2. Depolimerizzazione Ossidativa

La depolimerizzazione ossidativa della lignina impiega agenti ossidanti, nella gran maggioranza dei casi accoppiati con un catalizzatore, con lo scopo di rompere i legami della lignina[49]. Questo processo è interessante perché presenta un'alta selettività in derivati carbonilici, principalmente aldeidi aromatiche[49], tra le quali si trova la vanillina, il monomero derivato dalla lignina con valore chimico superiore, dovuto alle sue diverse applicazioni nell'industria[10]. Il processo praticamente per forza deve impiegare un catalizzatore, giacché, in assenza di questo la selettività in monomeri è piuttosto bassa[50]. Esistono diversi agenti ossidanti impiegabili nel processo, tra i quali percarbonati, acqua, O_3 e O_2, essendo quest'ultimo il più impiegato[49]. Siccome l'ossigeno non è un forte ossidante in condizioni normali, il processo avviene in condizioni alcaline per ionizzare i gruppi fenoici idrossilici[40].

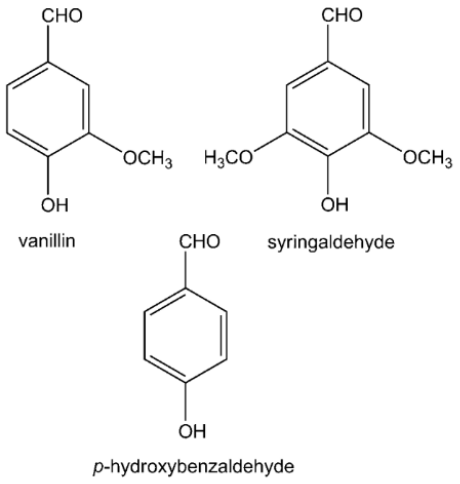


Figura 4.4: Aldeidi aromatiche più comuni ottenute dal processo di depolimerizzazione ossidativa. Figura tratta da [50].

Il meccanismo reattivo si tratta di un sistema di reazioni radicaliche, iniziato dall'ossidazione di uno ione fenolato ad un radicale fenossilico[40]. Successivamente, l'ossigeno si lega al radicale fenossilico in posizioni orto, para oppure C_β. Posteriormente, gli ioni perossidici si trasformano seguendo diverse strade reattive: rottura del legame C_α -C_β, rottura del legame C_α -C_4, rottura dell'anello aromatico oppure formazione di strutture orissane[40]. Secondo la strada i prodotti di reazione variano, come si vede in Figura 4.5. Siccome il meccanismo di reazione è radicalico, diverse reazioni di condensazione possono avvenire, generando sottoprodotti non desiderati. Quindi, sostanzialmente la depolimerizzazione ossidativa avviene tramite rotture di legami C-C, a differenza del caso riduttivo il quale avviene tramite legami eterei.

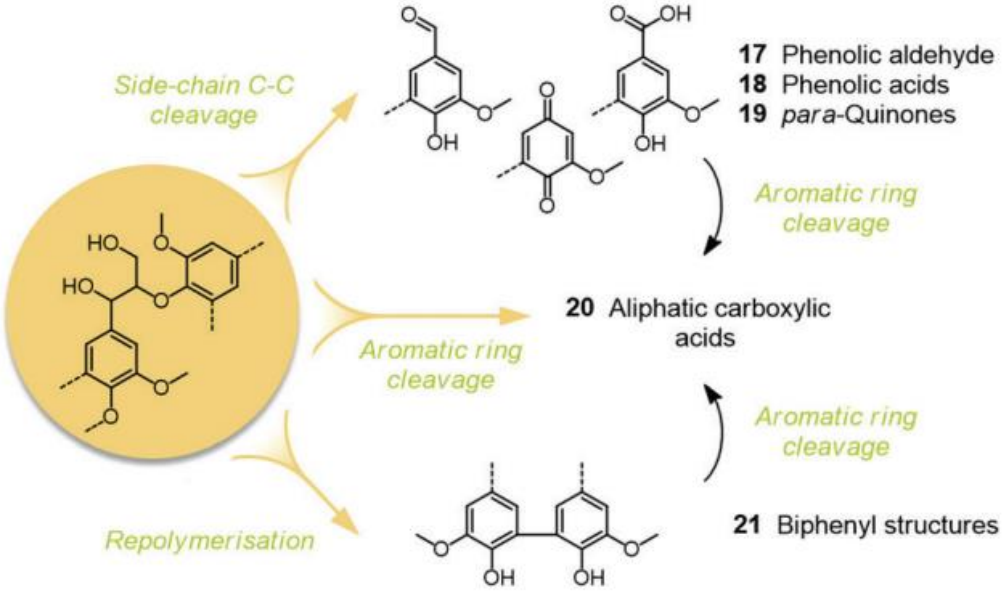


Figura 4.5: Meccanismi reattivi presenti nella depolimerizzazione ossidativa. Figura tratta da [40].

4.2.1. Catalizzatori

Il catalizzatore è praticamente indispensabile nella depolimerizzazione ossidativa dovuto alla bassa selettività in monomeri in assenza di questi, effetto anche superiore se l'agente ossidante utilizzato è O_2[50]. I catalizzatori sono diverse classi di ossidi metallici, giacché, questi sono noti nel favorire reazioni ossidative.

Esistono studi sulla capacità dei poliossometallati (POMS) nel favorire il processo di depolimerizzazione ossidativa, principalmente quelli in base vanadio oppure molibdeno[50]. Questi sono altamente performanti in condizioni acide a temperature di attorno i 200°C, e presentano un'alta affinità con solventi alcolici. Il problema principale su questa classe di catalizzatore è il recupero, giacché, all'essere ioni disciolti nella soluzione con una bassa dimensione, la separazione presenta diverse barriere fisiche e chimiche[50].

I perovskites sono ossidi bi-metallici o tri-metallici con una formula generale ABO_3 oppure $AB_{1-x}D_xO_3$ (con A=La; B=Mn, Co, Fe; D=Cu…). Questi sono catalizzatori noti per processi ossidativi di idrocarburi dovuto al comportamento redox dei metalli B e D[50], sono continuamente studiati per essere impiegati in processi di depolimerizzazione ossidativa della lignina. Questi, presentano rese interessanti, ma hanno un problema grande. Dovuto alla loro alta attività, dopo brevi tempi di reazione (non superiori a 1h), la selettività in vanillina ed altre aldeidi aromatici decresce considerabilmente[50].

Gli ossidi metallici semplici sono probabilmente il catalizzatore ossidativo più comune nell'industria del processo. Nel caso della depolimerizzazione ossidativa, CuO probabilmente è il catalizzatore più studiato. Questi catalizzatori sono semplici e possono presentare alte attività, ma generalmente presentano la problematica di non essere selettivi verso i monomeri più desiderati, ovvero aldeidi aromatici[50]. Nonostante ciò, la loro semplicità gli converte in una scelta operativa altamente interessante.

I metalli sono impiegati nella depolimerizzazione della lignina, principalmente nel processo riduttivo, giacché, sono noti catalizzatori per l'idrogenazione. Nonostante ciò, esistono studi sull'uso di questi nel processo ossidativo. Codesti sono performanti con lignine Organosolv, dovuto al fatto di essere una lignina con una struttura inalterata e senza zolfo. I metalli più studiati sono Pd, Au e Li[50]. Tendenzialmente, non comportano alte rese, e sono altamente disattivati in presenza di zolfo.

4.2.2. Solventi

La depolimerizzazione ossidativa avviene in soluzioni acquose e la sua prestazione dipende altamente dal pH di questa. Il pH principalmente altera la selettività del processo, dovuto alla reazione di ionizzazione di gruppi fenolici ossidrilici liberi, con lo scopo di ritardare la degradazione di aldeidi aromatiche[51]. Questa reazione viene favorita a pH piuttosto elevati, perciò, logicamente un cambio nel pH varia la selettività del processo. Esistono processi a condizioni acide, neutre e basiche. Ulteriormente, solventi organici possono presentare effetti sinergici con catalizzatori, principalmente soluzioni alcoliche[50].

In condizioni alcaline, il processo è selettivo verso aromatici impiegati nell'industria come aromatizzanti, principalmente vanillina, ottenuta in gran quantità da lignosolfonati. Il processo avviene in una soluzione con un idrossido metallico (principalmente NaOH oppure KOH) altamente concentrato (0,5-4M) seguendo la richiesta di un pH elevato per ritardare la degradazione delle aldeidi aromatiche[51]. La pressione parziale dell'ossigeno oscilla tra 2-15 bar e la temperatura non supera i 190°C. Tendenzialmente, una temperatura superiore genera un aumento nella selettività verso la vanillina, ma un aumento molto forzato favorisce un'ossidazione più spinta verso composti non desiderati.

Nel processo in condizioni acide il tutto avviene in una soluzione acqua-alcool oppure acqua-acido organico. Gli alcoli, principalmente il metanolo, sono capaci di stabilizzare gli intermedi di reazione, diminuendo processi di ripolimerizzazione e quindi, aumentando la resa del processo[40]. Nel caso degli acidi organici, la presenza di questi comporta un aumento nella selettività di principalmente acidi aromatici, e in minor proporzione, aldeidi aromatiche[40].

Il processo di depolimerizzazione a pH neutro è una alternativa poco studiata. Principalmente si utilizzano come solventi metanolo e liquidi ionici. Questo processo non presenta vantaggi noti con rispetto agli altri, giacché, le rese sono tendenzialmente minori[40].

4.3. Depolimerizzazione Termica

Ispirata dall'alta quantità di studi sulla pirolisi di biomasse, la depolimerizzazione termica della lignina è stata studiata estensivamente, ma senza ancora ottenere un consenso sul meccanismo di reazione[40]. Il dubbio principale riguardo il meccanismo reattivo sostanzialmente comporta se la rottura dei legami C-O C-C avviene omoliticamente oppure eteroliticamente[40]. Il processo può avvenire in acqua, solventi organici oppure una miscela di solventi. Esiste anche la possibilità di lavorare in assenza di solvente, in questo caso il processo viene definito come pirolisi[54].

Nel caso in presenza di solvente, il processo impiega solventi protici come la tetralina, oppure alcoli[53]. Il processo comporta inizialmente la rottura di legami deboli a bassa temperatura (150-300°C), formando monomeri semplici come acqua, formaldeide, CO_2 oppure CO[52]. A temperature superiori (>300°C), si cominciano a vedere monomeri fenolici più complessi[52]. Il processo tendenzialmente non si effettua a temperature superiori a 450°C, perché, oltre questa temperatura, avviene la rottura degli anelli aromatici[52]. Le problematiche principali della depolimerizzazione termica in presenza di solvente, sono la ripolimerizzazione e la bassa selettività verso monomeri (attorno un 10% in massa)[53,54]. Esistono diverse soluzioni per ridurre l'effetto della ripolimerizzazione, tra le quali l'uso di catalizzatori acido-base (NaOH, acido borico oppure CO_2), solventi protici oppure solventi ionici[53].

Per quanto riguarda la pirolisi della lignina, il processo avviene ad una temperatura nell'intervallo di 400-800°C, logicamente in assenza di ossigeno[54]. Le rese in bio-oil superiori si trovano tra 400-600°C, temperature superiori aumentano la resa in prodotti gassosi. La resa in monomeri è inferiore con rispetto il caso in presenza di solvente, essendo minore al 9% in massa. L'olio prodotto dalla pirolisi è particolarmente ossigenato, perciò risulta imperativo un processo di deossigenazione nel downstream[54].

5. Processi di Downstream

L'olio prodotto dai diversi processi di depolimerizzazione varia in composizione secondo la natura del processo di depolimerizzazione, la tecnica di isolamento, ed il tipo di lignina impiegati. Ad esempio, la depolimerizzazione ossidativa fornisce un'alta resa in vanillina, molecola altamente pregiata nell'industria[10] a differenza del processo riduttivo. Inoltre, l'olio ottenuto presenta una composizione piuttosto eterogenea[34,55], quindi difficilmente valorizzabile chimicamente. In vista ad una valorizzazione energetica, l'olio ottenuto è difficilmente utilizzabile come combustibile dovuto al suo alto rapporto O/C, il quale lo converte in un

combustibile piuttosto instabile[16,54,55]. Perciò, l'olio prodotto necessariamente deve subire trattamenti ulteriori con lo scopo di favorire la sua valorizzazione, ossia processi di downstream[55].

È possibile valorizzare l'olio prodotto trasformandolo in un combustibile, impiegandolo chimicamente oppure valorizzandolo in un polimero. Dovuto all'alta complessità e inconsistenza dell'olio prodotto in diversi processi di depolimerizzazione, esistono diversi processi di downstream appositamente progettati per ogni casistica[55].

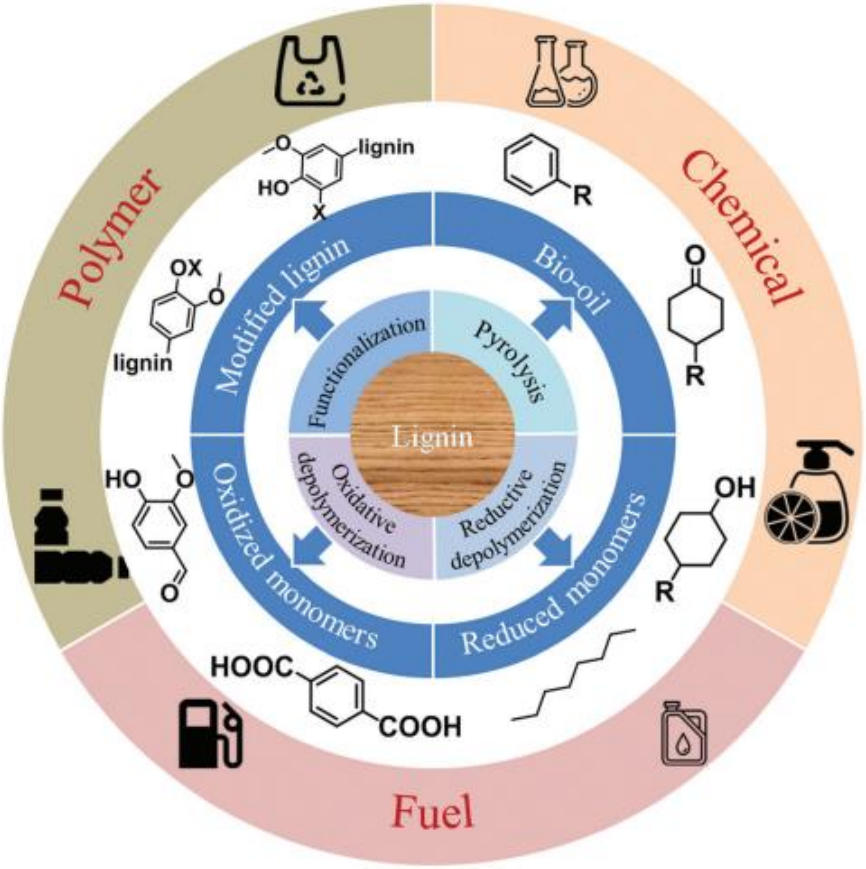


Figura 5.1: Processi di upstream (cerchio interno) e downstream (cerchio esterno) della lignina per la valorizzazione del polimero. Figura tratta da [55]

5.1. Combustibili idrocarburici

La natura chimica della lignina la permette di essere considerata come un precursore ad un bio-fuel, capace di sostituire i combustibili fossili dovuto al suo elevato contenuto energetico e ricchezza di composti aromatici capaci di generare idrocarburi con lunghezze e proprietà necessarie [6,55]. L'obiettivo principale della valorizzazione in combustibili, oltre la conversione dell'olio in molecole apposite al taglio di combustibile desiderato, è la diminuzione del rapporto O/C e l'aumento del rapporto H/C[55]. Ciò permette di ottenere un combustibile più stabile e con un alto potere calorifico. Per questo scopo, la reazione di HDO risulta essenziale[7], quindi risulta imperativo favorire la selettività della reazione tramite l'uso di un catalizzatore. I diversi processi di downstream si dividono secondo la classe di molecole di combustibile prodotte.

5.1.1. Cicloalcani

I cicloancani privi di ossigeno, con un numero di atomi di carbonio nel taglio della benzina, risultano altamente pregiati dovuto all'alto numero di ottano che forniscono e alla loro pressione di vapore[56]. La reazione avviene in un ambiente acquoso oppure in liquidi ionici con lo

scopo di facilitare la separazione tra i composti fenolici non reagiti ed i cicloalcani a valle del processo[55]. Per produrre cicloalcani partendo da composti fenolici, sono importanti le reazioni di HYD, HDO e HDMO, e quindi è necessario l'uso di un catalizzatore molto attivo. Generalmente, vengono impiegati solfuri oppure fosfuri di metalli di transizione con lo scopo di favorire l'HDO in idrocarburi ossigenati per produrre combustibili con alta densità energetica. Ma, questa classe di catalizzatori provoca una contaminazione di zolfo o fosforo. Perciò, sono stati sviluppati catalizzatori alternativi.

I metalli nobili sono noti per la loro alta attività; perciò, sono stati studiati con lo scopo di favorire la reazione di HDO. Studi indicano un'alta attività e selettività di questi in sistema bifunzionali, generalmente in combinazione con siti acidi[55]. Il problema principale di questi è il loro elevato costo economico, il quale rende poco viabile il processo. Perciò, sono stati valutati catalizzatori in base a metalli più economici, ottenendo risultati favorevoli con catalizzatori in base Nickel[55].

5.1.2. Areni (escludendo BTX)

È possibile favorire la reazione di HDO nell'olio mantenendo l'aromaticità di questo, producendo una miscela di areni[57]. Codesti presentano un elevato numero di ottano, il quale gli permette di essere impiegabili direttamente come combustibili oppure come booster del numero di ottano della gasolina[55,56]. Quando il range di atomi di carbonio del prodotto oscilla tra 9-16 può essere considerato come un potenziale jet fuel[55]. La difficoltà principale del processo radica sulla rottura selettiva dei legami C-O senza alterare l'aromaticità dele molecole.

Siccome il legame C-O è polare, gli ioni H^+ e H^- risultano particolarmente vantaggiosi per favorire la reazione di HDO[55]. Perciò, è importante valutare meccanismi capaci di rompere H_2 eteroliticamente. Ciò può essere effettuato tramite una cooperazione metallo-supporto, dove il protone si lega con il supporto mentre l'idruro si coordina con il centro metallico prima di trasferirsi al carbonio e rompere il legame C-O[55]. Tendenzialmente, la ricerca si focalizza sull'uso di metalli economici, dimostrando rese interessanti con Mo, Fe e Ni[55]. Le condizioni di reazioni sono piuttosto complesse, si lavora ad alta temperatura e bassa pressione di H_2 per sfavorire l'indesiderata reazione di HYD con lo scopo di mantenere l'aromaticità del sistema.

Gli areni più pregiati definitivamente sono i BTX, ma questi vengono valorizzati chimicamente, non come combustibili. Loro verranno trattati nella sezione 5.2.1.

5.1.3 Upgrade del Bio-oil Derivato dalla Lignina in Combustibili

Il bio-oil prodotto dalla depolimerizzazione della lignina non può essere impiegato direttamente come combustibile principalmente dovuto al suo elevato rapporto O/C[16,54]. Esistono diversi processi di upgrade testati, essendo quelli focalizzati sulla reazione di HDO i più promettenti. Innanzi tutto, la reazione di HDO fornisce la maggiore efficienza atomica di carbonio[58]. Inoltre, i processi di HDO presentano similitudini con processi dell'industria del petrolio altamente maturi[55], quindi è possibile l'uso di impianti di hydro-traeating con modifiche per svolgere il processo.

L'upgrading viene effettuato con catalizzatori bifunzionali, dove siti attivi metallici supportati promuovono l'idrogenazione e l'idrogenolisi, mentre supporti acidi (generalmente zeoliti) promuovono la deidratazione ed altre reazioni deossigenanti[55]. Lo scopo del processo è quello di raggiungere un livello di qualità paragonabile con quello dei combustibili convenzionali, principalmente rapporti molari di O/C e H/C di 0-0,002 e 1,8-2,0 rispettivamente[55]. Tendenzialmente si impiegano catalizzatori in base a nickel dovuto al basso costo di questo e alle sue alte prestazioni, non molto minori a quelle dei sistemi con metalli nobili[55].

5.2. Composti chimici ad alto valore

Esistono molecole ad alto valore chimico capaci di essere prodotte o isolate dall'olio di depolimerizzazione, essendo la vanillina l'esempio principale. Logicamente, per essere commercializzate, richiedono una serie di trattamenti con lo scopo di fornire un prodotto con un certo grado di purezza e qualità. Perciò, vengono sviluppati sistemi catalitici ad alta selettività con lo scopo di aumentare la resa in prodotti specifici[55].

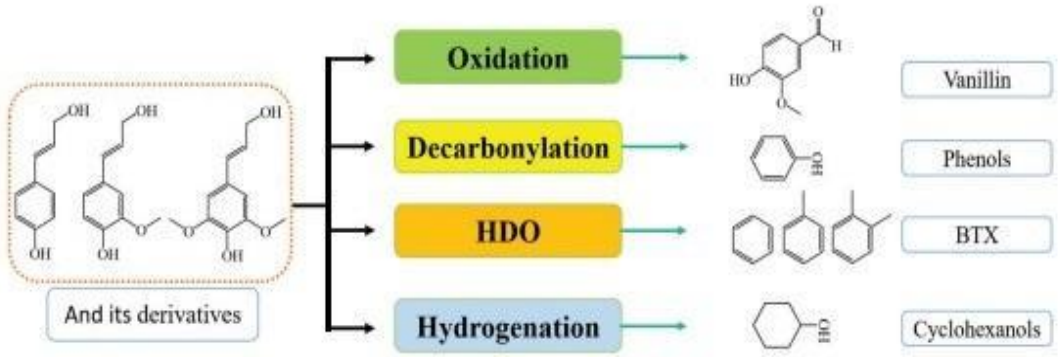


Figura 5.2: Schema di valorizzazione dell'olio fenolico prodotto dalla depolimerizzazione della lignina in composti chimici ad alto valore aggiunto. Figura tratta da [55] con modifiche.

5.2.1. BTX

I BTX sono molecole altamente utilizzate nell'industria del processo, principalmente come precursori, solventi oppure come building-block di polimeri (p-xilene). Analogamente alla produzione di areni in generale, la produzione di BTX comporta la difficoltà di rompere selettivamente i legami C-O senza alterare l'aromaticità delle molecole. Invece, a differenza della produzione di areni, i sistemi catalitici devono essere capaci di controllare selettivamente reazioni di alchilazione ed isomerizzazione vitali per la produzione selettiva di benzene, toluene o isomeri di xileni [55](il p-xilene è più pregiato dai suoi isomeri dovuto al processo di produzione del PET).

L'upgrade con zeoliti è un approccio promettente[55,59], giacché le loro strutture forniscono un'alta selettività verso un prodotto. Esistono un approssimativo di 180 zeolite, ognuna con caratteristiche diverse, le quali permettono di ottenere selettività ed attività diverse[55]. Le zeoliti hanno una bassa capacità di deossigenare composti fenolici; perciò, risulta necessario incorporare catalizzatori metallici e lavorare ad alte pressioni di H_2[55]. Analogamente al processo di produzione di areni trattato in 5.1.2, catalizzatori in base Fe, Mo e Ni risultano idonei dovuto alle loro elevate attività e accessibile valore economico.

5.2.2. Cicloesanoli

I cicloesanoli sono composti essenziali nell'industria dei polimeri, principalmente per la produzione di nylon oppure per la sintesi di plastificanti. Inoltre, sono uno dei principali additivi di combustibili diesel, capaci di ridurre le emissioni di NO_x e aumentare il numero di cetano. Per convertire i composti fenolici dell'olio in cicloesanoli è necessario in primis tramite reazioni di HYD idrogenare l'anello aromatico, eppure tramite reazioni di HDO e HDMO separare i gruppi indesiderati[55]. Tendenzialmente si eseguono prima le reazioni di HDO e HDMO e posteriormente quelle di HYD, dovuto della semplicità di idrogenare fenoli nei prodotti desiderati[55]; e la possibilità di generare prodotti indesiderati operando al contrario.

Il processo è abbastanza simile alla produzione di cicloalcani trattata nella sezione 5.1.1, con la principale differenza di non utilizzare siti acidi di Lewis e Brønsted, poiché la reazione di disidratazione non è desiderata[55], giacché, logicamente si desidera mantenere il gruppo -OH. Come catalizzatori si impiegano siti attivi generalmente in base Ni supportati in zeolite. Esistono processi alternativi elettrochimici capaci di favorire reazioni di HDO molto promettenti[55].

5.2.3. Vanillina

La vanillina è definitivamente il derivato della lignina più pregiato dall'industria[6]. Questa viene impiegata principalmente nel campo alimentare e farmaceutico, grazie alle sue caratteristiche[10]. La vanillina è l'unico prodotto attualmente capace di essere prodotto su scala industriale direttamente dalla lignina[60]. Questo composto viene prodotto in maggior quantità in processi di depolimerizzazione ossidativa[49,50], perciò la scelta operativa più sensata è utilizzare un olio derivato da un processo di depolimerizzazione ossidativa. Inoltre, siccome la vanillina deriva da unità guaiacoliche[61], biomasse con lignina caratterizzata da bassi rapporti di S/G risulta idonea per la produzione di vanillina.

Innanzi tutto, la vanillina già prodotta dal processo di depolimerizzazione deve essere separata a monte del processo di downstream tramite processi di cristallizzazione oppure estrazione con solventi, con lo scopo di evitare reazioni indesiderate[55]. Posteriormente, è possibile aumentare la resa in vanillina convertendo sottoprodotti in vanillina, principalmente l'alcool vanillico e l'acido vanillico. Il meccanismo reattivo della conversione dell'acido vanillico è diverso a quello dell'alcool vanillico, perciò sono stati studiati metodi diversi. Esistono una gran gamma di catalizzatori ricercati, principalmente eterogenei[55], ma ancora sono tecnologie poco mature da essere utilizzate in campo industriale.

5.2.4. Fenoli

L'uso principale dei fenoli sta nell'essere un precursore nei processi di produzione di plastiche varie. Inoltre, viene utilizzato in diverse applicazioni nel campo della medicina e come solvente in diversi processi industriali. Questi sono presenti nell'olio prodotto dalla depolimerizzazione della lignina, ma siccome sono presenti in bassi quantitativi, risulta più efficiente produrre fenoli da composti derivati dalla lignina. Le reazioni di DMO delle catene laterali sono essenziali per rimuovere le catene laterali metiliche[55].

Il processo avviene tramite un meccanismo cooperativo di siti acidi di Lewis e Brønsted: la trasformazione di composti derivati dalla lignina inizia con la conversione di gruppi metossilici in carbocationi metilici, dopo essere trasferiti in siti di Brønsted. Posteriormente viene seguita da una sostituzione elettrofilica aromatica, catalizzata da un sito di Lewis[55]. Tra i catalizzatori più performanti, catalizzatori in base molibdeno o di metalli nobili sono stati i più studiati.

5.3 Polimeri

Oltre la sintesi di oli idrocarburici e chimici, la lignina è un precursore viabile per la produzione di polimeri. Sostanzialmente esistono due strade per trasformare la lignina in polimeri. La prima strategia è la "breakdown-assembly", riferita alla generazione di monomeri derivati dalla lignina, seguita dalla ripolimerizzazione oppure copolimerizzazione con altri composti[55]. Tra i polimeri possibili da ottenere dalla lignina si distaccano il poliuretano, poliesteri, resine eposidiche, resine in base fenolo-formaldeide, e precursori di fibre di carbonio[55]. I diversi processi sviluppati appositamente per la produzione di polimeri hanno la caratteristica di essere poco ottimizzati e poco maturi, lontani da essere viabili per raggiungere scale industriali.

6. Fattori che alterano la resa in monomeri nella depolimerizzazione riduttiva

Un olio prodotto dal processo di depolimerizzazione della lignina con un alto quantitativo di monomeri è definitivamente desiderato, dal fatto di essere più valorizzabile a valle[7]. Perciò, un processo capace di fornire rese elevate in monomeri risulta altamente attrattivo. Infatti, è possibile considerare come meno performante un processo con rese di depolimerizzazione superiori ma rese in monomeri inferiori. Allora, risulta essenziale analizzare i fattori capaci di fornire una resa in monomeri superiori nel processo di depolimerizzazione riduttiva.

6.1. Struttura della lignina

I legami eterei β-O-4 e α-O-4 giocano un ruolo essenziale nel processo di depolimerizzazione riduttiva, dal fatto di essere semplici da rompere[8]. Una lignina contenente un elevato numero di questi legami tendenzialmente presenta rese superiori in monomeri, dal fatto di essere più semplice da depolimerizzare[7]. Un altro fattore influente è la presenza di impurezze nella struttura della lignina, derivanti dalla biomassa, dai composti chimici utilizzati dal processo di isolamento oppure da fonti esterne. Queste impurezze possono fomentare la ripolimerizzazione della lignina[62], oppure nel caso dello zolfo (presente in quantitativi considerevoli nella lignina kraft e nei lignosolfonati[35]), avvelenare il catalizzatore del processo. Ulteriormente, il quantitativo di legami C-C della lignina influisce altamente sulla resa in monomeri, dal fatto di essere più difficili da rompere con rispetto i legami eterei β-O-4 e α-O-4[16].Tuttavia, in apposite condizioni i legami condensati sono semplici da rompere, permettendo rese superiori[63,64].

6.2. Catalizzatore

I catalizzatori giocano un ruolo fondamentale nel processo di depolimerizzazione riduttiva, non solo nell'aumentare la resa in olio prodotto, ma pure nell'aumentare la selettività in monomeri[16,47]. Nel processo di depolimerizzazione riduttiva si impiegano catalizzatori tanto omogenei come eterogenei.

6.2.1. Catalizzatori Omogenei

I catalizzatori omogenei sono sostanzialmente costituiti sia da metalli che da composti organici. Esiste evidenza sulla bassa capacità dei sali di metalli di transizione bivalenti in aumentare la resa verso monomeri. I catalizzatori capaci di aumentare la resa in monomeri sostanzialmente sono idrossidi, tanto metallici come di ammonio, principalmente dal fatto di aumentare la solubilità della lignina[43].

6.2.2. Catalizzatori Eterogenei

I catalizzatori eterogenei capaci di aumentare la resa in monomeri sono di carattere metallico, supportati o no. I metalli nobili sono capaci di fornire rese elevate, con il contro di essere poco economici, perciò, tendenzialmente vengono utilizzati metalli di transizione, principalmente della prima riga (Ti, Ni e Cu), i quali sono capaci di fornire rese in monomeri considerevoli[63]. I catalizzatori bifunzionali possono aumentare ulteriormente la resa dai monometallici. Questi sono composti dall'accoppiamento di un catalizzatore acido con uno metallico[63]. Il vantaggio essenziale del catalizzatore bifunzionale è l'uso di un supporto acido, capace di fomentare l'idrogenolisi della lignina aumentando la resa in monomeri[63]. L'allumina

(Al_2O_3) è un supporto molto utilizzato dovuto alla sua acidità e relativamente basso costo economico, altamente efficace nel fomentare la rottura di legami eterei β-O-4 elevando la resa in composti a basso peso molecolare[63]. Il sito attivo del catalizzatore bifunzionale può essere un metallo nobile, il quali presentano elevate attività, oppure metalli di transizioni meno performanti ma più economici. Un altro supporto acido studiato son le zeoliti, capaci di fornire prestazioni considerevoli[63].

6.3. Effetto del Solvente

Il solvente gioca un ruolo fondamentale nel processo di depolimerizzazione riduttiva. Questo è capace di fornire diverse caratteristiche al processo, tra le quali la capacità di donare idrogeno, l'aumento sulla solubilità della lignina e la capacità di stabilizzare intermedi di reazione[7]. Non esiste un solvente capace di fornire tutte le caratteristiche richieste, ad esempio l'acqua fornisce un'alta solubilità alla lignina ma una bassa capacità protica, allora tendenzialmente si lavora in sistemi binari[48]. Il vantaggio di un sistema binario sta nel fornire caratteristiche diverse fornite da due solventi diversi, ad esempio un sistema H_2O-EtOH grazie all'azione dell'acqua presenta una buona solubilità della lignina, e grazie all'etanolo un elevata azione stabilizzante e capacità di donare idrogeno[48]. Tendenzialmente, un sistema binario è capace di fornire un elevata resa in monomeri se scelti i solventi appositi, ma un effetto sinergico con un catalizzatore è capace di aumentare ulteriormente le prestazioni del sistema[46].

7. Test Sperimentali

In questo lavoro di tesi sono stati valutati diversi catalizzatori bifunzionali: CuO_x/Al_2O_3, MoO_x/Al_2O_3 , Cu/Al_2O_3 e Mo/Al_2O_3 ; nel processo di depolimerizzazione riduttiva della lignina. Sono stati scelti tali catalizzatori per la nota capacità dei loro siti attivi nel rompere legami β-O-4 e α-O-4[8,56], la capacità del supporto acido di aumentare la selettività verso composti fenolici a minor peso molecolare[8,11], e finalmente dalla presunta capacità dei metalli di transizione in forma ridotta di favorire la reazione di HDO[8,46]. Questi catalizzatori risultano interessanti anche grazie al basso costo dei loro precursori, caratteristica in considerazione in un'ottica di sviluppo di un processo suscala industriale. Catalizzatori simili sono stati studiati in processi di downstream per l'upgrade di guaiacolo, uno dei principali composti aromatici presenti nell'olio prodotto dalla depolimerizzazione della lignina, evidenziando un'alta selettività su reazioni di HDO[8].

Esistono due problematiche principali nell'utilizzo di catalizzatori eterogenei in questo tipo di processo: il loro recupero e l'avvelenamento causato dalla presenza di zolfo. Il recupero e riutilizzo del catalizzatore presenta causati dalla produzione di char. Si potrebbe ipotizzare un processo di rigenerazione tramite la combustione del char (a temperature superiori a 700°C), ma con le problematiche di provocare la sinterizzazione del catalizzatore e l'ossidazione dei siti attivi nel caso dei catalizzatori a base di metalli non ossidati. Un'alternativa per il recupero di catalizzatori potrebbe essere un lavaggio con solventi organici oppure una soluzione acida. D'altronde, lo zolfo è un noto contaminante, principalmente dannoso nel confronto del Al_2O_3 e del Cu. Il molibdeno è un metallo noto per essere resistente allo zolfo, quindi si aspettano prestazioni superiori. Per tali motivi occorre minimizzare la formazione di sottoprodotti solidi in questo tipo di processo.

Il lavoro di tesi sostanzialmente ha riguardato la sintesi dei catalizzatori utilizzati nelle reazioni con le loro rispettive caratterizzazioni, e, successivamente, test di depolimerizzazione riduttiva svolti in un reattore batch.

7.1. Tecniche Analitiche

7.1.1. TGA

Le analisi TGA sono state condotte in un'apparecchiatura TGA/SDTA851 fornita dalla Mettler Toledo. Le analisi effettuate riguardavano l'identificazione e la quantificazione del char e la stabilità termica dei catalizzatori.

Figura 7.1: Immagine dell'apparecchio "TGA/SDTA851", utilizzato per le analisi TGA.

7.1.2. FTIR

Le analisi FTIR sono state condotte in uno spettrometro Tensor 27, fornito dalla Bruker. La tecnica è stata utilizzata per caratterizzare la lignina e individuare i gruppi funzionali principali costituenti il polimero.

Figura 7.2: Immagine dell'apparecchio "Tensor 27", utilizzato per le analisi FTIR.

7.1.3. GC-MS

Le analisi GC-MS degli oli estratti sono state effettuate grazie ad un gas cromatografo con rilevatore massa 5975C Series GC/MSD System fornito dalla Agilent Technologies. Lo strumento presenta una colonna capillare J&W 122-5532 con dimensioni pari a 30m x 250 µm x

0,25µm. Per quanto riguarda la temperatura operativa, inizialmente è mantenuta per 2 min a 70°C. Successivamente, tramite una rampa di 15°C/min, questa viene aumentata fino 200°C e mantenuta per un minuto. Finalmente, tramite una rampa di 10°C/min, si arriva alla temperatura di 300°C, che viene mantenuta per un tempo di 5 min.Il flusso di He all'interno della colonna è pari a 0,60 mL/min. L'analisi tramite GC-MS è necessaria per identificare la frazione monomerica presenti nell'olio prodotto.

Figura 7.3: Immagine dell'apparecchio "5975C Series GC/MSD System", utilizzato per le analisi GC-MS.

7.1.4. GC

Sono state eseguite analisi GC nel gas uscente dalla reazione con lo scopo di valutare qualitativamente i prodotti gassosi. Per effettuare ciò, viene utilizzato il gas cromatografo MyGC fornito da SRA Instruments S.P.A., Milano (Italia). Lo strumento presenta due colonne capillari, montate in parallelo, ognuna con diverse capacità di separazione. La prima è una colonna Molsieve 5°, capace di separare O_2, H_2, N_2, CH_4 e CO in una corrente di Ar ($T_{iniezione}$=90°C; $T_{colonna}$=85°C; $P_{colonna}$=28 psi). La seconda, una colonna poraPLUT U capace di separare CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} e H_2O in una corrente di He ($T_{iniezione}$=90°C; $T_{colonna}$=80°C; $P_{colonna}$=30 psi).

Lo strumento è provvisto da due detector TCD separati. Il campione è collegato al reattore batch tramite un collettore ed un meccanismo di rilascio della pressione..

Figura 7.4: Immagine dell'apparecchio "MyGC fast gas analyzer", utilizzato per le analisi GC.

7.1.5. TPR

Sono state effettuate analisi H_2-TPR dei catalizzatori in forma ossidata con lo scopo di individuare la temperatura alla quale questi si riducono, per posteriormente produrre la loro rispettiva forma ridotta. Le analisi sono state eseguite sullo strumento Thermoquest CE instruments TPDRO 1100, fornita dalla Thermo Fischer Scientific. Questo è dotato da un TCD capace di misurare la differenza di conducibilità termica tra il flusso di gas entrante e quello uscente. Prima di tutti le analisi, viene effettuato un pretrattamento con un flusso di He pari a 20 ml/min, processo necessario per evitare la presenza di inquinanti nell'analisi.

Figura 7.5: Immagine dell'apparecchio "Thermoquest CE instruments TPDRO 1100", utilizzato per le analisi TPR.

7.1.6. BET

Sono stati effettuati analisi BET sui catalizzatori sintetizzati con lo scopo di caratterizzare la porosità di questi, tramite le equazioni BET. Queste analisi sono state eseguite sull'apparecchiatura Tristar II 3020, fornita dalla Micrometrics.

Figura 7.6: Immagine dell'apparecchio "Tristar II 3020", impiegata per le analisi BET.

7.1.7 Bomba Calorimetrica

Per valutare il potere calorifico dei diversi oli prodotti sono stati effettuate misure in una bomba calorimetrica Parr 1216 Bomb Calorimeter fornita dalla Parr Instrument Company. L'analisi permette di calcolare il potere calorifico superiore di diverse sostanze tramite una combustione controllata la quale fornisce calore ad una quantità determinata di acqua. Quindi, il calore fornito dalla combustione viene semplicemente calcolato tramite l'aumento della temperatura del liquido, e quello specifico sarebbe pari al calore calcolato diviso la massa di combustibile introdotta.

Figura 7.7: Immagine di una bomba calorimetrica "Parr 1261 Bomb Calorimeter" fornita dalla Parr Instrument Company.

7.2. Materiali

7.2.1. Catalizzatori

Sono stati sintetizzati diversi catalizzatori lungo il lavoro, essendo questi: Mo/Al_2O_3 , Cu/Al_2O_3 , MoO_x/Al_2O_3 e CuO_x/Al_2O_3 . Tutti i catalizzatori sono stati sintetizzati tramite la tecnica di wet impregnation utilizzando γ-Al_2O_3 come supporto. In un palloncino da 50 ml sono stati introdotti i precursori metallici, e la γ-Al_2O_3 in acqua Mili-Q e agitatiper un tempo di 4 h a temperatura ambiente. Per ogni grammo di catalizzatore prodotto, vengono utilizzati 15 ml di acqua. Successivamente, l'acqua viene allontanata per mezzo di un rotavapor e i precursori del catalizzatore essiccati in stufa a 120°C per 12 ore. Infine, i catalizzatori vengono calcinati in un reattore tubolare al quarzo a 400°C per di 2h con una rampa di 5 °C/min, con lo scopo di fornire a questi stabilità termica e decomporre i precursori. Infine, i catalizzatori sono stati caratterizzati tramite analisi TGA in aria e azoto, BET e XRD.

Per la sintesi di MoO_x/Al_2O_3 10% viene impiegato come precursore $(NH_4)Mo_7O_{24}$•$4H_2O$, che (Entrata 1, Tabella A.1). Successivamente, per produrre la forma ridotta Mo/Al_2O_3 10%, il catalizzatore viene sottoposto ad un flusso di idrogeno di 20 ml/min a 400°C La temperatura operativa è stata scelta seguendo i risultati forniti da un test preliminare con lo scopo di individuare la temperatura nella quale il catalizzatore viene ridotto.

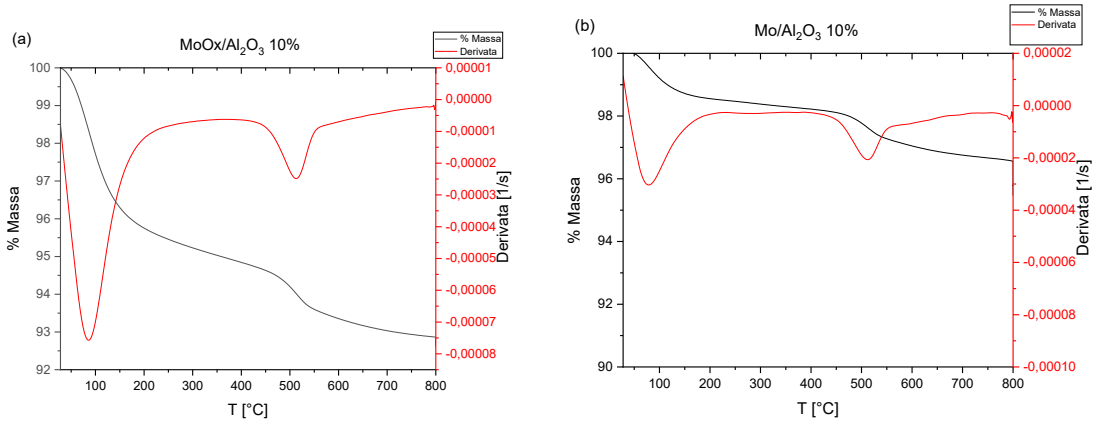


Figura 7.8: Analisi TGA di MoO_x/Al_2O_3 10% (a) e Mo/Al_2O_3 10% (b) con un flusso di 50 ml/min di N_2.

Per quanto riguarda CuO_x/Al_2O_3 10%, come precursore viene utilizzato $Cu(NO_3)_2$•$3H_2O$, con un rapporto di 0,38:1 g/g con rispetto il supporto (Al_2O_3), con lo scopo di sintetizzare un catalizzatore con un rapporto 1:10 g/g di Cu e Al_2O_3 (Entrata 2, Tabella A.1). Per ottenere la forma ridotta Cu/Al_2O_3 10% il catalizzatore viene sottoposto ad un flusso di idrogeno di 20 ml/min a 400°C.

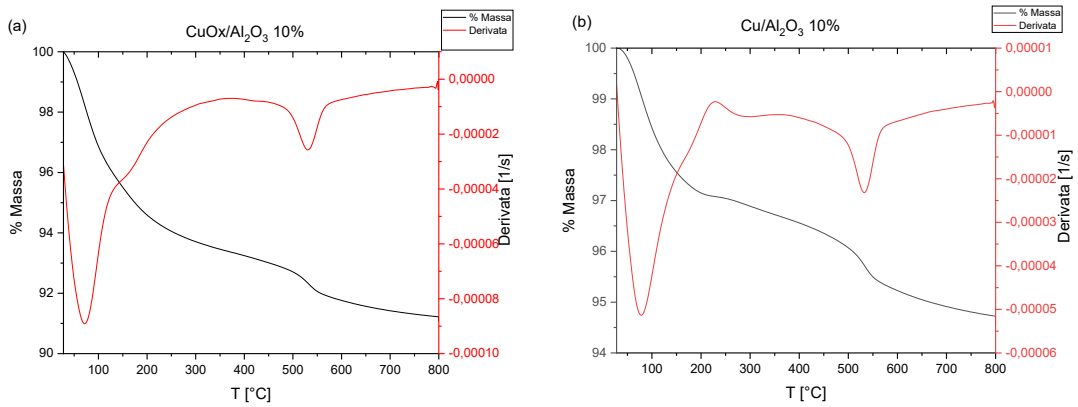


Figura 7.9: Analisi TGA di CuO_x/Al_2O_3 10% (a) e Cu/Al_2O_3 10% (b) con un flusso di 50 ml/min di N_2.

Tabella 7.1: Analisi BET dei catalizzatori. Il volume e la superficie specifica dei pori sono stati calcolati tramite il metodo BJH dall'isoterma di absorbimento, mentre le proprietà rispettive ai micropori sono state calcolate tramite il BET t-plot.

Catalizzatore	**Superficie specifica [m²/g]**		**Volume dei pori- BJH ads [cm³/g]**		**Dimensione dei pori- BJH ads [nm]**
	Micro	Totale	Micro	Totale	
MoO_x/Al_2O_3 10%	9,413	118,58	5,01e-3	0,161	5,34
Mo/Al_2O_3 10%	11,451	163,41	1,07e-2	0,181	4,30
CuO_x/Al_2O_3 10%	8,109	156,51	7,62e-3	0,197	4,85
$CuAl_2O_3$ 10%	9,210	168,01	1,21e-2	0,211	0,468

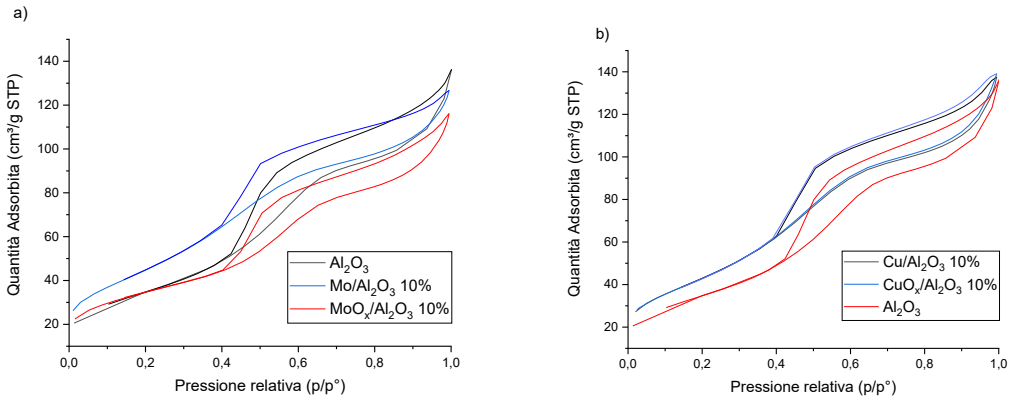


Figura 7.10: Isoterme di adsorbimento dei catalizzatori in base molibdeno (a) e rame (b) calcolate da analisi BET.

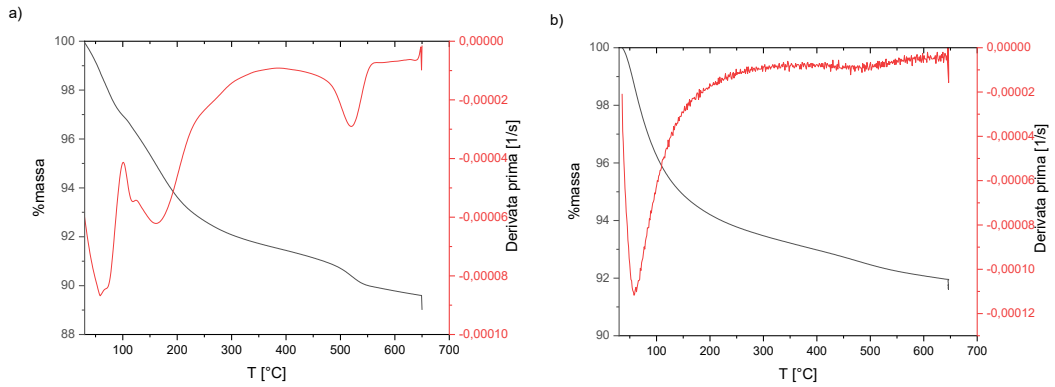


Figura 7.11: Analisi BET in flusso di aria di Cu/Al_2O_3 10% (a) e Mo/Al_2O_3 10% (b).

7.2.2. Lignina

Nelle reazioni è stata impiegata lignina Kraft commerciale, fornita dalla Sigma-Aldrich (USA). Questa è stata caratterizzata tramite analisi TGA in aria e FTIR.

L'analisi TGA viene eseguita con un flusso di 50 ml/min di aria.. L'analisi permette di valutare il contenuto di umidità della lignina (il quale è di attorno il 9%) e l'andamento della sua combustione. Per quanto riguarda la combustione, si osserva un picco relativo alla combustionead una temperatura di attorno 750°C, Perciò, la frazione restante viene assunta come ceneri.

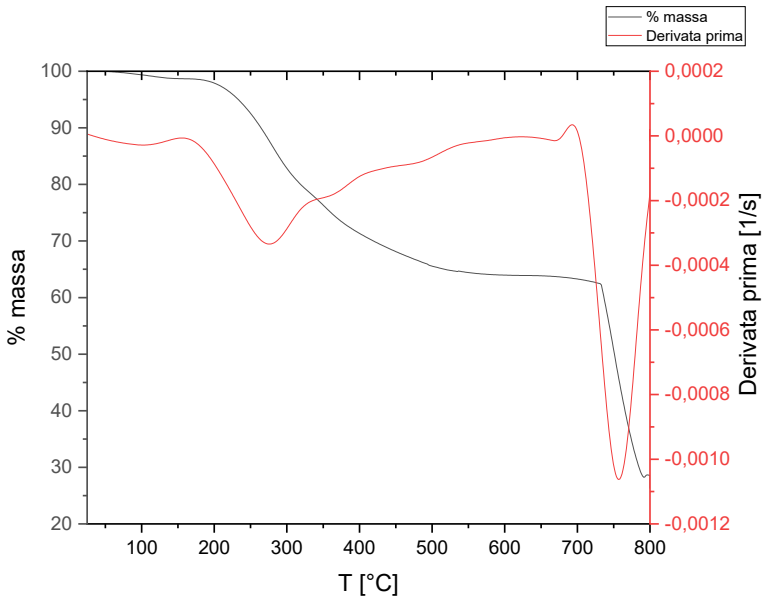


Figura 7.12: Analisi TGA in aria della lignina Kraft.

Successivamente, un'analisi FTIR è stata eseguita con lo scopo di individuare i gruppi funzionali e composti presenti nella lignina. Dai risultati forniti dall'analisi (Appendice B, Figura B.1), si denotano gruppi fenolici, alchilici, alcoli e metossilici ed una presenza di zolfo dovuto al processo Kraft di isolamento.

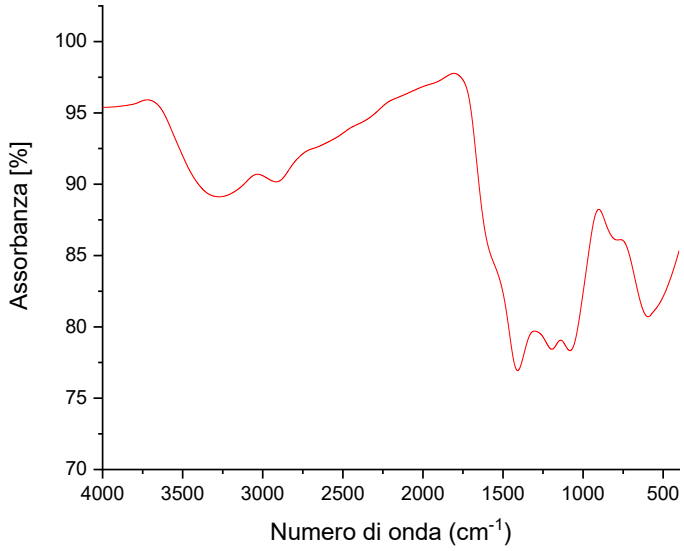


Figura 7.13: Analisi FTIR della lignina Kraft.

7.3 Procedura Sperimentale

La miscela di reazione è composta da lignina, dal solvente e dal catalizzatore. Per quanto riguarda la lignina, si sono impiegati 500 mg di lignina Kraft commerciale disciolta in è stato utilizzato 20 ml di solvente. Infine, è stata utilizzato un quantitativo ottimizzato di catalizzatore..

Le reazioni sono state effettuate in un reattore batch agitato (modello 4950 fornito dalla Parr Instruments Co., USA), assistito da un sistema di controllo di pressione e temperatura (modello 4848, fornito da Parr Instruments Co.,USA). Per prima cosa, , il reattore viene montato e si effettuano tre spurghi in N_2, con lo scopo di rimuovere l'aria presente. Successivamente, il reattore viene portato a pressione con 35 bar di H_2(o N_2) secondo le condizioni di reazione. Dopo la pressurizzazione, viene acceso il sistema di agitazione, impostato con una velocità di 350 rpm[66]. Infine, viene attivato il sistema di riscaldamento, impostato con un set-point di temperatura pari a 230 °C, valore scelto in linea con letteratura[8,66]. Il tempo di reazione viene valutato dal momento in cui il reattore raggiunge la temperatura impostata. A fine reazione, il reattore viene raffreddato, e depressurizzato soloe viene recuperata la miscela di reazione.

a) **b)**

Figura 7.14: Reattore batch 4950 (a) e controllore di temperatura e pressione 4848 (b) forniti dalla Parr Instruments Co. (USA).

A fine reazione, viene effettuato il work-up con lo scopo di separare i diversi prodotti di reazione dal solvente e dal catalizzatore. Inizialmente, la miscela viene acidificata fino un pH di 1-2 con HCl 3M, con lo scopo di far precipitare la lignina non convertita e/o ripolimerizzata e separarla quindi dal bio-oil. Successivamentela miscela viene filtrata su buchner.Il solido viene lavato con etil acetato e la frazione liquida estratta per 3 volte con etile acetato,al fine di separare la frazione acquosa dal bio-oil prodotto, solubile in etile acetato.. La frazione oleosa viene successivamente anidrificata con $NaSO_3$, filtrata e il solvente allontanato al rotavapor. I solidi recuperati post reazione vengono lavati con THF per separare la lignina non convertita e ripolimerizzata, dal char e dal catalizzatore..

a) **b)**

Figura 7.15: Evaporatore rotante Laborota 4000 eco (a) fornito dalla Heidoloph e centrifuga SL 16 (b) fornita dalla TermoFisher.

Dopo il workup si ottengono tre fasi principali da caratterizzare: una fase solida, il bio-oil ed i composti solubili in THF (principalmente lignina). Tutti e tre vengono pesati, e poi vengono caratterizzati individualmente. Per quanto riguarda la fase solida, questa viene sottoposta ad un'analisi TGA con un flusso di aria di 50 ml/min a 650°C per 2h con una rampa di 10 °C/min, con lo scopo di individuare i percentuali di umidità, char e catalizzatore presenti. Le condizioni dell'analisi sono state scelte in linea con letteratura[7,12,46] e grazie i risultati di un test TGA preliminare eseguito fino i 1000 °C su un solido di post reazione. Questa analisi è stata paragonata con un ulteriore analisi TGA nelle stesse condizioni ma sul catalizzatore da solo. I risultati sono stati riportati in Figura 7.15 e dimostrano che 650 °C sono sufficienti per ottenere la combustione totale del char.Ad una temperatura superiore a 900 °C si ha il cambio di fase dell'allumina da γ ad α.

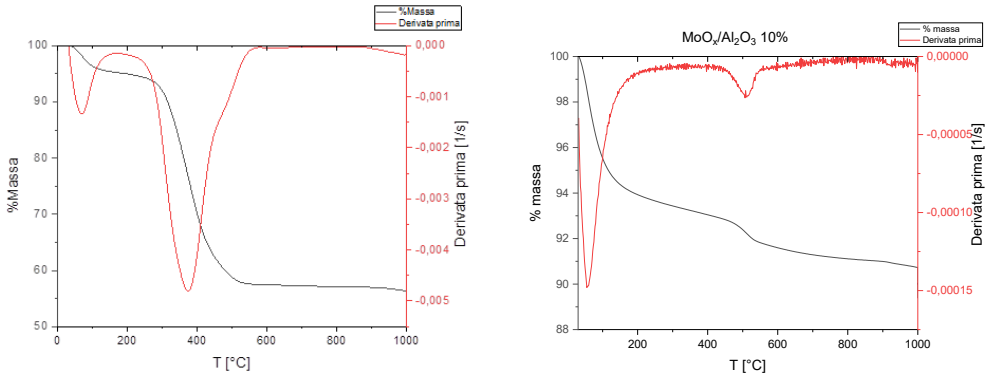


Figura 7.16: Risultati delle analisi TGA in aria con un flusso di 50 ml/min di MoO_x/Al_2O_3 10% e solido di reazione.

Il bio-oil viene diluito in etil acetato in un rapporto di 25 ml/g. per essere iniettato nel GC-MS, con lo scopo di individuare i monomeri presenti. Infine, sono stati eseguiti test su una bomba calorimetrica, con lo scopo di valutare i diversi poteri calorifici dei bio-oil ottenuti a diverse condizioni di reazione. Infine, la fase solubile in THF viene soltanto pesata.

Sono state eseguite una serie di analisi della fase gas post-reazione le quali hanno evidenziato un quantitativo trascurabile di prodotti, in linea con i risultati presenti in letteratura[7,47,48,52]. La fase risulta difficilmente analizzabile. Ad esempio, un'analisi TOC risulta poco efficace dovuto all'alta presenza di carbonio dal solvente. Si presume un quantitativo considerevole di lignina non convertita e ripolimerizzata presente in questa fase, a causa della non trascurabile solubilità di questi in acqua ad un pH basso[18,19]. Perciò, si assume che la differenza fra le masse del solido, bio-oil e solubili in THF con rispetto alla massa iniziale, sia pari a quella presente nella fase acquosa, seguendo procedure impiegate in letteratura[47,49,52].

7.4 Risultati

I prodotti di reazione quantificati sono sostanzialmente il bio-oil, la frazione di solubili in THF, il char e la frazione di solubili in acqua. Le loro rese sono state calcolate tramite le formule (7.1), (7.2), (7.3) e (7.4) rispettivamente. Il char è stato calcolato innanzi tutto ricavando i percentuali di umidità, char e catalizzatore presenti nel solido tramite un'analisi TGA per posteriormente, tramite una proporzione con la quantità di catalizzatore introdotta a monte, calcolare la sua massa. La resa in acqua viene valutata assumendo che sia la massa mancante giacché, la resa in prodotti gassosi viene trascurata.

$$\%\text{Oil} = \frac{\text{quantità di bio-oil [mg]}}{\text{quantità di lignina iniziale [mg]}} \text{X } 100 \tag{7.1}$$

$$\%\text{THF} = \frac{\text{quantità di solubili in THF [mg]}}{\text{quantità di lignina iniziale [mg]}} \text{X } 100 \tag{7.2}$$

$$\%\text{Char} = \frac{\text{quantità di catalizzatore iniziale [mg]}}{\text{quantità di lignina iniziale [mg]}} \text{ X } \frac{\text{\% di char nel solido}}{\text{\% di catalizzatore nel solido}} \text{X } 100 \tag{7.3}$$

$$\%\text{Acqua} = 100\% - \%\text{Oil} - \%\text{THF} - \%\text{Char} \tag{7.4}$$

Sono state eseguite reazioni per ricavare le condizioni ottimali di tempo, solvente, atmosfera gassosa e rapporto catalizzatore-lignina. Tutte le reazioni di ottimizzazione sono state eseguite impiegando MoO_x/Al_2O_3 10% come catalizzatore, scelto per il suo basso costo economico e robustezza allo zolfo. Successivamente, sono stati testati i diversi catalizzatori sintetizzati per effettuare uno screening con lo scopo di valutare l'effetto del sito attivo sulla resa e potere calorifico del bio-oil.

7.4.1 Ottimizzazione del tempo di reazione

Inizialmente sono state eseguite prove in diversi tempi operativi con lo scopo di individuare quello ottimale. I test sono stati eseguiti in atmosfera di di H_2 (35 bar), 20 ml di acqua distillata come solvente, 500 mg di lignina Kraft e 100 mg di catalizzatore. Sono state effettuate prove in 0h, 2h, 4h e 6h.. Tempi di reazione ridotti inferiori presentano ovviamente basserese [66].

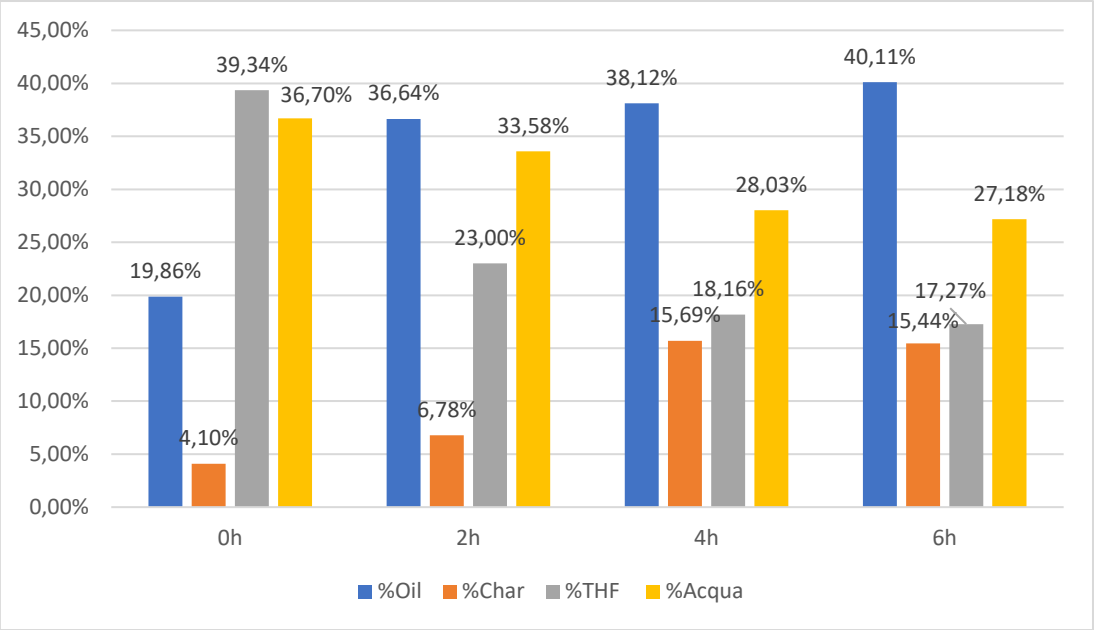


Figura 7.17: Reazioni di ottimizzazione del tempo. Condizioni di reazione: lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, H_2O 20 ml, 230 °C.

Tabella 7.2: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del tempo. Condizioni di reazione: lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, H_2O 20 ml, 230 °C.

Entrata	Tempo [h]	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	0	19,86	39,34	4,10	36,70
2	2	36,64	23,00	6,78	33,58
3	4	38,12	18,16	15,69	28,03
4	**6**	**40,11**	17,27	15,44	27,18

I risultati sono stati riportati nella Figura 7.16 e nella Tabella 7.2. Si vede un aumento nella resa in bio-oil a tempi superiori, con una resa in bio-oil superiore a 6 h. Inoltre, si vede un incremento nella resa in char, sottoprodotto solido indesiderato, che sarà minimizzato a seguito di ottimizzazioni successive.Si nota una diminuzione nella resa di solubili in THF nel tempo dovuto all'aumento nella conversione della lignina. Come si prevedeva, una reazione ad un tempo di 0h una bassa resa in bio-oil, per tali motivazioni è stato scelto come tempo operativo 6 h.

7.4.2 Ottimizzazione del solvente

Il solvente gioca un ruolo essenziale nel processo di depolimerizzazione riduttiva della lignina: oltre a solubilizzare lignina, deve essere in grado di stabilizzare intermedi reattivi per evitare la formazione di char e frammenti ad alto peso molecolare difficili da depolimerizzare ulteriormente. Perciò, sono state valutate miscele di solvente con lo scopo di valutare una potenziale sinergia fra solventi con diverse caratteristiche. Le reazioni sono state condotte in EtOH, IPrOH, H_2O, e soluzioni binarie EtOH/IPrOH-H_2O con diversi rapporti volumetrici. L'IPrOH è un alcool secondario e perciò un buon datore di idrogeno; l'H_2O un solvente in grado di solubilizzare la lignina; e l'EtOH un alcool primario, perciò meno protico con rispetto l'IPrOH, ma con una nota capacità di stabilizzare gli intermedi reattivi [47].

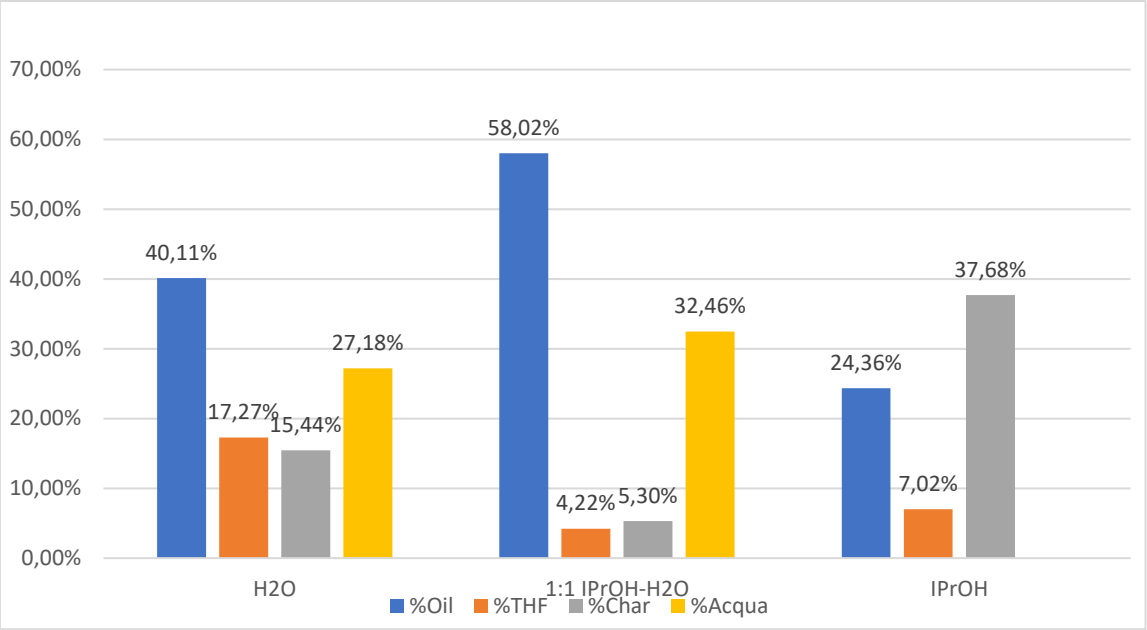


Figura 7.18: Reazioni di ottimizzazione del solvente con IPrOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C.

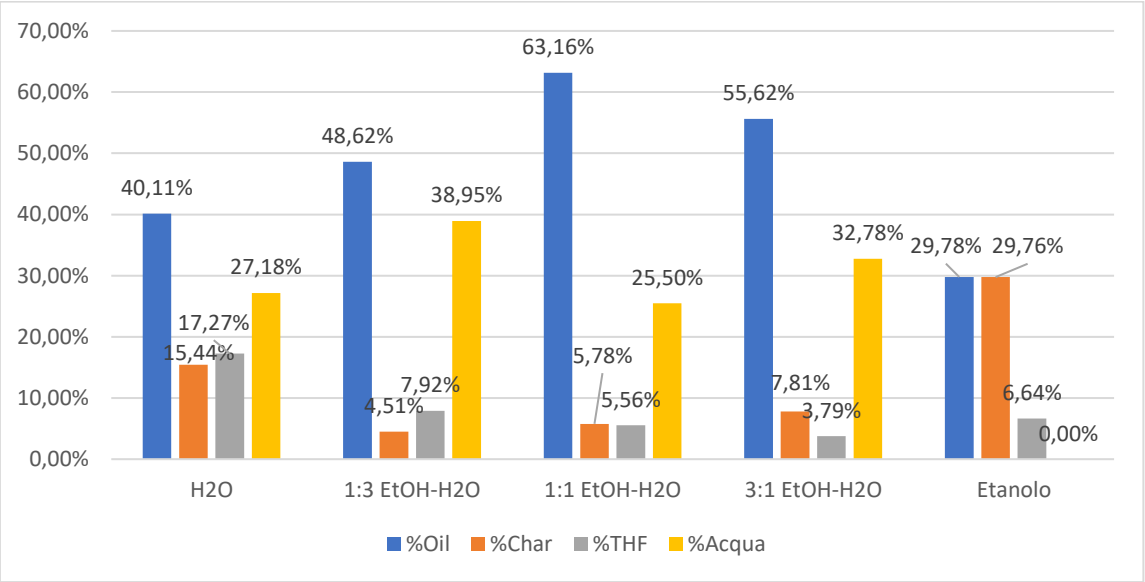


Figura 7.19: Reazioni di ottimizzazione del solvente con EtOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C.

Tabella 7.3: Reazioni di ottimizzazione del solvente con IPrOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C.

Entrata	Solvente v/v	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	H_2O	40,11	17,27	15,44	27,18
2	H_2O-IPrOH 1:1	58,02	4,22	5,30	32,46
3	IPrOH	24,36	7,02	37,68	-

Tabella 7.4: Rese massiche delle reazioni di ottimizzazione del solvente con EtOH. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, H_2 35 bar, solvente 20ml, 230 °C.

Entrata	Solvente v/v	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	H_2O	40,11	17,27	15,44	27,18
2	H_2O-EtOH 3:1	48,62	7,92	4,51	38,95
3	H_2O-EtOH 1:1	63,16	5,56	5,78	25,50
4	H_2O-EtOH 1:3	55,62	3,79	7,81	32,78
5	EtOH	29,78	6,64	29,76	-

I risultati delle reazioni con soluzioni IPrOH-H_2O sono stati riportati in Figura 7.17 e Tabella 7.3; i risultati delle reazioni con soluzioni EtOH-H_2O sono stati riportati in Figura 7.18 e Tabella 7.4.

Per quanto riguarda le reazioni condotte in solventi puri si evidenzia una miglior resa in bio-oil quando l'acqua è il solvente di reazione, con una produzione di char inferiore rispetto l'EtOH e l'IPrOH. Valutando i solventi binari si notano prestazioni altamente superiori rispetto i solventi puri. Essendo il sistema H_2O-EtOH 1:1 v/v il più performante, capace di raggiungere una resa in bio-oil del 63,16% e una resa in char di solo 5,78% (Entrata 3, Tabella 7.4). Non solo sono capaci di fornire elevate rese in bio-oil, ma pure producono un quantitativo di char inferiore. Inoltre, è possibile affermare che l'effetto stabilizzante fornito dall'EtOH sia prevalente all'effetto datore di idrogeno superiore dell'IPrOH, ciò può essere dovuto al ridotto ingombro sterico. Perciò, è stato scelto come solvente ottimale una soluzione di H_2O/EtOH 1:1 v/v.

7.4.3 Effetto dell'Idrogeno

Risulta essenziale valutare l'effetto dell'H_2: giacché il sistema presenta un solvente datore di idrogeno (EtOH).. è stata quindi effettuata una reazione in un'atmosfera inerte di N_2:

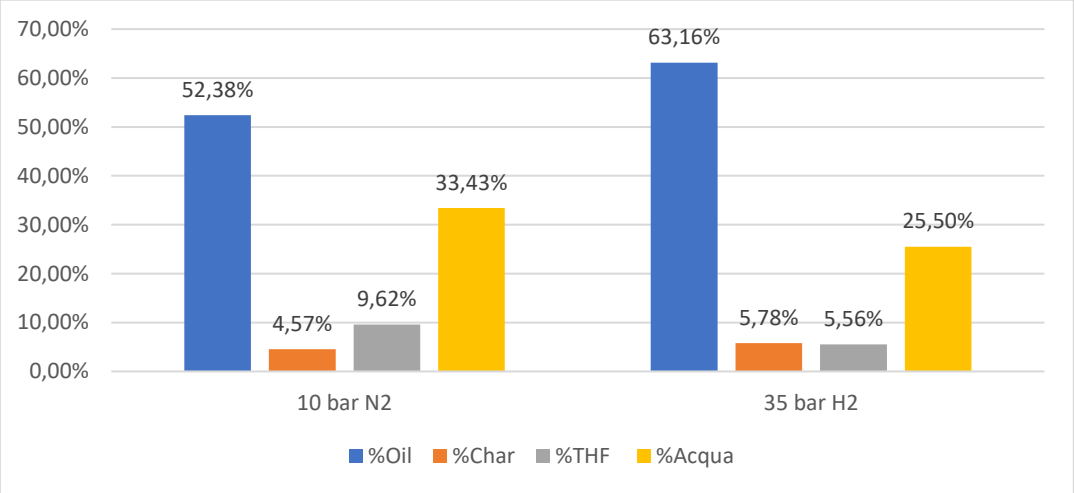


Figura 7.20: Rese massiche delle reazioni di valutazione dell'effetto dell'idrogeno. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C.

Tabella 7.5: Rese massiche delle reazioni di valutazione dell'effetto dell'idrogeno. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10% 100mg, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C.

Entrata	Atmosfera	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	35 bar di H_2	63,16	5,56	5,78	25,50
2	35 bar di N_2	52,38	9,62	4,57	33,43

I risultati sono stati riportati nella Figura 7.20 e nella Tabella 7.5. Nel caso della reazione condotta in presenza di H_2 la resa in bio-oil risulta superiore (circa per più 10%). sebbene la produzione di char risulta lievemente superiore. Perciò, l'atmosfera N_2 e la sola presenza di EtOh come donatore di idrogeno non sono sufficienti.

7.4.4 Ottimizzazione del Rapporto Catalizzatore/Lignina

Sono state eseguite una serie di prove per ottimizzare il rapporto catalizzatore/lignina. Le reazioni sono state eseguite impiegando le condizioni considerate come ottimali fino questo punto, ma utilizzando diversi quantitativi di catalizzatore: 0 mg, 50 mg, 100 mg e 200 mg.

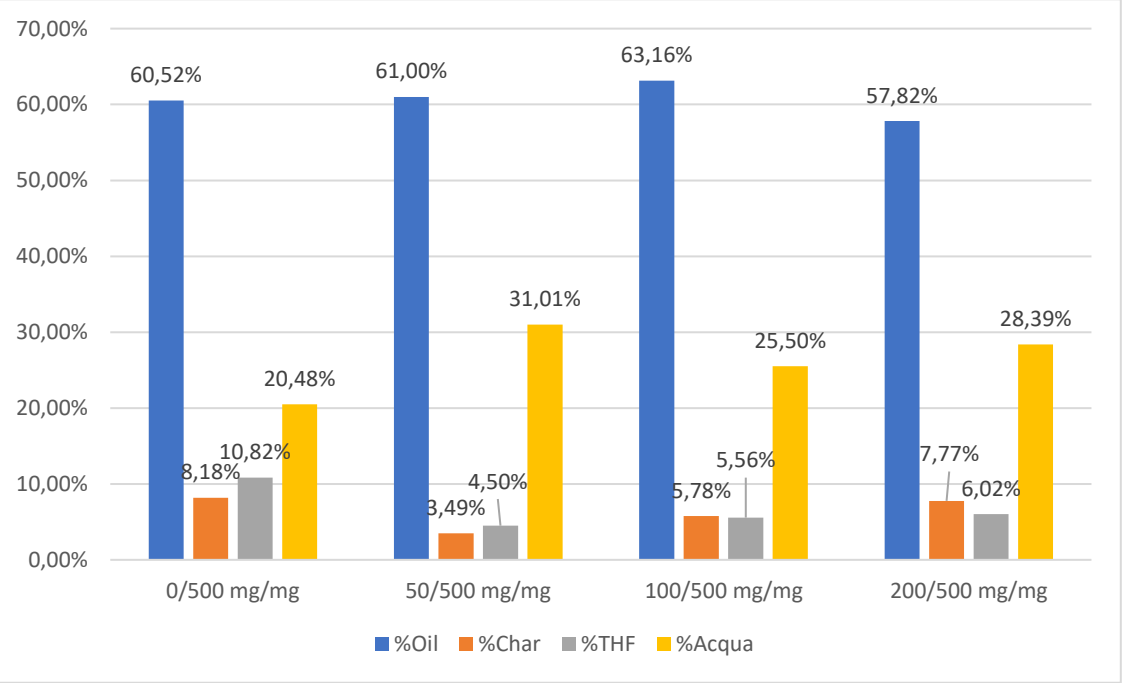


Figura 7.21: Reazioni di ottimizzazione del rapporto catalizzatore/lignina. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10%, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C.

Tabella 7.6: Reazioni di ottimizzazione del rapporto catalizzatore/lignina. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, MoO_x/Al_2O_3 10%, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C

Entrata	Rapporto catalizzatore/lignina [mg/mg]	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	0/500	60,52	10,82	8,18	20,48
2	50/500	61,00	4,50	3,49	31,01
3	**100/500**	**63,16**	5,56	5,78	25,50
4	200/500	57,82	6,02	7,77	28,30

I risultati sono stati riportati in Figura 7.21 e in Tabella 7.6. Innanzi tutto, viene valutata la differenza fra le rese in bio-oil tra i diversi casi. La reazione con rapporto 100/500 mg/mg risulta presentare le migliori prestazioni, raggiungendo una resa pari a 63,16% (Entrata 3, Tabella 7.6).Inoltre, la reazione con un rapporto di 50/500 mg/mg risulta essere la più performante, ma non lontana da quella con un rapporto pari a 100/500 mg/mg, essendo le rese rispettivamente 3,49% e 5,78% (Tabella 7.6). Siccome la differenza fra i bio-oil generati nel caso senza catalisi e con un rapporto di 100/500 catalizzatore/lignina non sono considerevoli, sono stati calcolati i poteri calorifici dei bio-oil tramite analisi elementare (procedura in Appendice D). I risultati sono stati riportati in Tabella 7.7, e indicano una superiorità considerevole della qualità del bio-oil catalitico, il cui potere calorifico è di, approssimativamente, un 50% superiore da quello del bio-oil non catalitico. Allora, il rapporto catalizzatore/lignina di 100/500 mg/mg è stato definito come ottimale.

Tabella 7.7: Poteri calorifici dei bio-oil delle reazioni di ottimizzazione del rapporto catalizzatore/lignina.

	Potere Calorifico Superiore [MJ/kg]
Lignina Kraft	15,81726
Bio-Oil senza catalizzatore	18,60312
Bio-Oil con rapporto 100/500 catalizzatore/lignina	27,31859

7.4.5 Screening di Catalizzatori

Sono stati effettuati degli screening di diversi catalizzatori sintetizzati, ovvero Mo/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3, MoO_x/Al_2O_3 e CuO_x/Al_2O_3. L'obiettivo è quello di valutare la differenza in resa e qualità di bio-oil ottenibile. Esiste evidenza sulla capacità dei metalli di transizione in forma non ossidata nel favorire la reazione di HDO[55,56] e conseguentemente produrreun bio-oil con un rapporto O/C inferiore, e, quindi, un potere calorifico superiore.

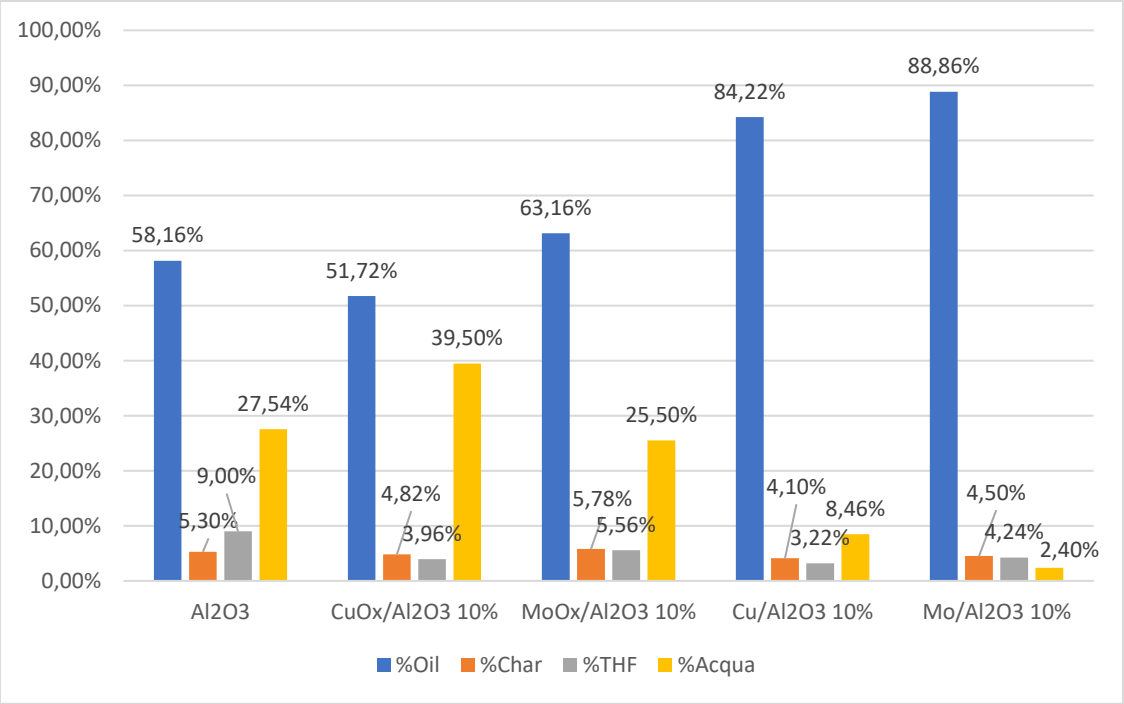


Figura 7.22: Reazioni di screening di catalizzatori. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di catalizzatore, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C.

Tabella 7.8: Rese massiche delle reazioni di screening di catalizzatori. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di catalizzatore, H_2 35 bar, solvente 20ml di 1:1 H_2O/EtOH, 230 °C.

Entrata	Catalizzatore	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	γ-Al_2O_3	58,16	9,00	5,30	27,54
2	CuO_x/Al_2O_3 10%	51,72	3,96	4,82	39,50
3	MoO_x/Al_2O_3 10%	63,16	5,56	5,78	25,50
4	**Cu/Al_2O_3 10%**	**84,22**	3,22	4,10	8,46
5	**Mo/Al_2O_3 10%**	**88,86**	4,24	4,50	2,40

I risultati sono stati riportati in Figura 7.21 e Tabella 7.8. Innanzi tutto, viene valutata la differenza nella resa in bio-oil fra i diversi casi. Si vede un incremento considerevole nelle rese in bio-oil passando da reazioni condotte in presenza dei catalizzatori ossidati alle loro rispettive forme ridotte: il molibdeno ridotto risulta essere il catalizzatore più performante per ls produzione di bio-oil conuna resa del 88,86% (Entrata 5, Tabella 7.8). Per quanto riguarda la resa in char, non si evidenziano ampie differenze tra i diversi catalizzatori.Infine, vengono effettuati analisi in GC-MS dei bio-oil per una valutazione qualitativa dei monomeri presenti (Tabella C.1). Qualitativamente, si ottengono monomeri meno ossigenati nei bio-oil prodotti con siti attivi ridotti, e impiegando Cu/Al_2O_3 10% come catalizzatore sono stati osservati areni nell'olio prodotto. I suddetti risultati seguono l'ipotesi iniziale sulla capacità superiore dei metalli di transizione non ossidati nel favorire selettivamente la reazione di HDO, ma pure un interessante capacità di Cu/Al_2O_3 10% nel favorire la reazione di HDMO, producendo un quantitativo non

trascurabile di areni (Figura C.1). Finalmente, sono stati valutati i poteri calorifici dei bio-oil tramite analisi di composizione elementare dei bio-oil prodotti (Appendice D).

Tabella 7.9: Poteri calorifici dei bio-oil delle reazioni di screening di catalizzatori.

	PCS [MJ/kg]		PCS[MJ/kg]
Lignina Kraft	15,81726	γ-Al_2O_3	23,23963
MoO_x/Al_2O_3 10%	27,31859	Mo/Al_2O_3 10%	27,57696
CuO_x/Al_2O_3 10%	26,51164	Cu/Al_2O_3 10%	28,44034

I risultati del calcolo del potere calorifico sono stati riportati in Tabella 7.9. Cu/Al_2O_3 10% presenta il potere calorifico superiore tra i diversi casi, risultati in linea con i risultati delle analisi in GC-MS i quali indicano una resa in monomeri deossigenati superiore. Intanto, tutti i bio-oil ottenuti dai catalizzatori sintetizzati presentano un potere calorifico considerevolmente superiore a quello ottenuto dalla γ-Al_2O_3, e anche di più con rispetto la Lignina Kraft commerciale. Allora, Cu/Al_2O_3 10% risulta essere il catalizzatore capace di fornire un bio-oil di qualità superiore, ma Mo/Al_2O_3 10% è capace di raggiungere la resa in bio-oil superiore.

7.4.6 Valutazione del contributo del solvente e dell'atmosfera gassosa con il catalizzatore ottimale

Dopo aver identificato come catalizzatore ottimale Mo/Al_2O_3, sono state eseguite due prove per valutare il contributo alle prestazioni del sistema, tanto del solvente, come dell'idrogeno gassoso: lo scopo delle suddette reazioni è quello di valutare individualmente i contributi dei datori di idrogeno del sistema per identificare se il costo operativo del processo può diminuire senza alterare considerevolmente le prestazioni di questo.

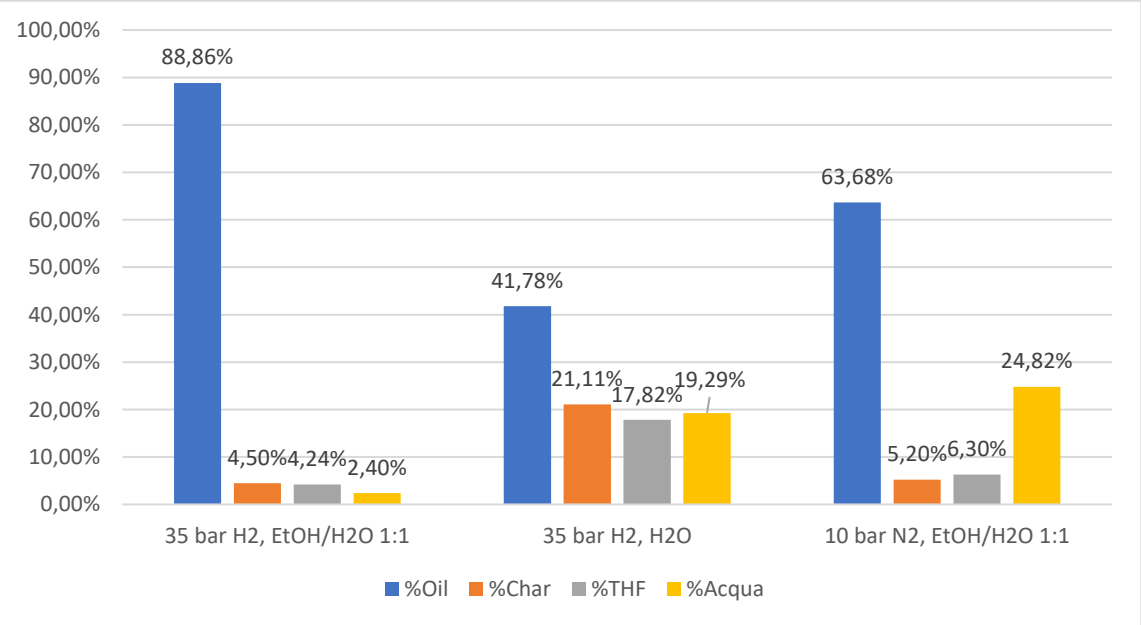


Figura 7.23: Reazioni di valutazione dei datori di idrogeno con catalizzatore ottimale. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di Mo/Al_2O_3 10%, solvente 20ml, 230 °C.

Tabella 7.10: Reazioni di valutazione dei datori di idrogeno con catalizzatore ottimale. Condizioni di reazione: 6h, lignina Kraft 500mg, 100 mg di Mo/Al_2O_3 10%, solvente 20ml, 230 °C.

Entrata	Condizioni	%Oil	%THF	%Char	%Acqua
1	35 bar di H_2, $EtOH/H_2O$ 1:1	88,86	4,24	4,50	2,40
2	35 bar di H_2, H_2O	41,78	17,92	21,11	19,29
3	10 bar di N_2, $EtOH/H_2O$ 1:1	63,68	6,30	5,20	24,82

I risultati sono stati riportati in Figura 7.23 e Tabella 7.10. Per prima cosa, viene valutato l'uso di H_2O puro come solvente, tuttavia la resa in bio-oil raggiunta in presenza del catalizzatore in forma ridotta è del 41,78% (Entrata 2, Tabella 7.10), un risultato poco promettente considerando le prestazioni del sistema in presenza di EtOH. Inoltre, la produzione di char risulta considerevolmente superiore, con una resa del 21,11% (Entrata 2, Tabella 7.10), praticamente quattro volte superiore al caso in presenza di EtOH. Quindi, risulta evidente il ruolo fondamentale del solvente binario nel processo. Viene valutato anche il contributo dell'H_2 gassoso, il quale permette di raggiungere rese superiori rispetto alla reazione condotta in sua assenza (Entrata 1 e 3, Tabella 7.8). In conclusione, tanto il solvente come l'atmosfera gassosa risultano necessari per il processo.

7.4.7 Conclusioni

Sono state eseguite una serie di prove di ottimizzazione in un processo di depolimerizzazione della lignina: lo scopo principale è stato quello di identificare il catalizzatore più performante tra quelli sintetizzati, nelle condizioni ottimali, nell'ottica di ottenere una resa e una qualità in bio-oil elevata. Il vantaggio principale dei catalizzatori impiegati riguarda il loro basso costo , in linea con l'obiettivo di identificare un processo industriale sostenibile in futuro.

In primis è stato valutato il tempo di reazione ottimale di 6h in presenza di acqua come solvente e MoOx/ Al_2O_3come catalizzatore. ottenendo una resa in bio-oil del 40,11%. Successivamente, sono state eseguite diverse probe per valutare la composizione ideale del solvente con EtOH, IPrOH, H_2O e soluzioni idroalcoliche H_2O-IPrOH/EtOH. Le prestazioni superiori sono state ottenute nel sistema bifasico 1:1 H_2O-EtOH v/v, presentando non solo la resa in bio-oil superiore pari a 63,16%, ma anche una produzione di char piuttosto bassa (5,78%). Successivamente, è stato valutato il contributo dell'atmosfera di 35 bar di H_2, le cui prestazioni sono state paragonate con le rispettive ad un'atmosfera inerte di 10 bar di N_2. Siccome la resa in bio-oil del caso in assenza di H_2 risulta del 52,38% mentre quella in presenza è un'altra volta del 63,16%, allora l'atmosfera di 35 bar di H_2 svolge un ruolo fondamentale nel sistema.. Infine, sono stati valutati diversi rapporti catalizzatore/lignina. e valutati i diversi PCS tramite analisi elementare per valutare le differenze fra i rispettivi poteri calorifici in vista una produzione di un bio-oil più pregiato, giacché, ci si aspetta una resa in monomeri inferiore ed un rapporto O/C superiore nel caso in assenza di catalizzatore, e quindi un PCS inferiore. I risultati ottenuti dalle analisi infatti seguono le ipotesi iniziali e il rapporto 100/500 mg/mg di catalizzatore/lignina risulta essere quello ottimale.

A seguito dell'identificazione delle condizioni ottimali, sono stati eseguiti degli screening dei diversi catalizzatori sintetizzati. I catalizzatori con siti attivi ridotti, ovvero Cu/Al_2O_3 e Mo/Al_2O_3 , presentano rese in bio-oil considerevolmente superiori rispetto alle loro forme ossidate. Mo/Al_2O_3 risulta essere il catalizzatore più performante riguardo la resa in bio-oil, il quale è capace di fornire una resa del 88,86% in bio-oil mentre, Cu/Al_2O_3 raggiunge una resa in

bio-oil del 84,22%. di ottenuto dalla reazione in presenza di Cu/Al_2O_3 presenta persino ha dimostrato di favorire reazioni di HDO e HDMO, poiché l'olio ottenuto presenta idrocarburi aromatici. Il potere calorifico dei bio-oil prodotti è stato calcolato a seguito dei risultati ottenuti da un analizzatore elementare. Cu/Al_2O_3 risulta essere il catalizzatore in grado di produrre un bio-oil con un PCS superiore. In generale, tutti i catalizzatori sintetizzati consentono di ottenere un bio-oil con un PCS superiore rispetto a quello prodotto dalla sola allumina e dalle reazioni non catalitiche.

In conclusione, Mo/Al_2O_3 è stato identificato come il catalizzatore più performante riguardo la resa in bio-oil mentre Cu/Al_2O_3 il catalizzatore che ha permesso di ottenere un prodotto con PCS superiore. Il molibdeno è noto per la sua resistenza all'avvelenamento di zolfo, aspetto non condiviso con il rame; perciò, i catalizzatori a base molibdeno tendenzialmente producono più bio-oil. D'altronde, il rame ridotto è un noto catalizzatore per l'idrogenazione e la deossigenazione, quindi produce un bio-oil a qualità superiore. In un'ottica di scale up del processo a livello pre-industriale sono necessarie tutta una serie di ottimizzazioni: è necessario ottimizzare l'uso di pressioni di H_2 e quantitativo di solvente utilizzato, così come richiedono ulteriore ottimizzazione i processi di recupero ed eventuale riutilizzo del catalizzatore. sebbene i risultati risultano promettenti e indicano la valorizzazione della lignina, fonte rinnovabile, come una strada necessaria al fine di ridurre il consumo di combustibili fossili.

Bibliografia

1. Gowdy, J., & Juliá, R. (2007). Technology and petroleum exhaustion: Evidence from two mega-oilfields. Energy, 32(8), 1448–174. doi:10.1016/j.energy.2006.10.019
2. Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). LIGNINBIOSYNTHESIS. Annual Review of Plant Biology, 54(1), 519–546. doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938
3. Bajwa DS, Pourhashem G, Ullah AH, Bajwa SG. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. Ind Crops Prod. 2019;139 (February):111526. doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111526
4. Lu, Y., Lu, Y.-C., Hu, H.-Q., Xie, F.-J., Wei, X.-Y., & Fan, X. (2017). Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. Journal of Spectroscopy, 2017, 1–15. doi:10.1155/2017/8951658
5. Chio, C., Sain, M., & Qin, W. (2019). Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 107, 232–249. doi:10.1016/j.rser.2019.03.008
6. Chen, Z., & Wan, C. (2017). Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 73, 610–621. doi:10.1016/j.rser.2017.01.166
7. Bourbiaux, D., Pu, J., Rataboul, F., Djakovitch, L., Geantet, C., & Laurenti, D. (2021). Reductive or oxidative catalytic lignin depolymerization: An overview of recent advances. Catalysis Today, 373, 24–37. doi:10.1016/j.cattod.2021.03.027
8. Ansaloni S, Russo N, Pirone R. Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenumbased catalysts: The effect of support and the nature of the active site. Can J Chem Eng. 2017;95(9):1730-1744. doi:10.1002/cjce.22819.
9. Gellerstedt, G. (2015). Softwood kraft lignin: Raw material for the future. Industrial Crops and Products, 77, 845–854. doi:10.1016/j.indcrop.2015.09.040
10. Sinha, A. K., Sharma, U. K., & Sharma, N. (2008). A comprehensive review on vanilla flavor: Extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 59(4), 299–326. doi:10.1080/09687630701539350
11. Guo, T., Xia, Q., Shao, Y., Liu, X., & Wang, Y. (2017). Direct deoxygenation of lignin model compounds into aromatic hydrocarbons through hydrogen transfer reaction. Applied Catalysis A: General, 547, 30–36. doi:10.1016/j.apcata.2017.07.050
12. Jin, W., Pastor-Perez, L., Shen, D., Sepulveda-Escribano, A., Gu, S., & Reina, T. R. (2018). Catalytic upgrading of biomass model compounds: Novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation - a review. ChemCatChem. doi:10.1002/cctc.201801722
13. Structure and Characteristics of Lignin. (2019). Lignin Chemistry and Applications, 25–50. doi:10.1016/B978-0-12-813941-7.00002-3
14. Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). LIGNINBIOSYNTHESIS. Annual Review of Plant Biology, 54(1), 510–541. doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938
15. Jia, S., Cox, B. J., Guo, X., Zhang, Z. C., & Ekerdt, J. G. (2010). Cleaving the β-O-4 Bonds of Lignin Model Compounds in an Acidic Ionic Liquid, 1-H-3-Methylimidazolium Chloride: An Optional Strategy for the Degradation of Lignin. ChemSusChem, 3(9), 1078–1084. doi:10.1002/cssc.201000112
16. Agarwal A, Rana M, Park JH. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. Fuel Process Technol. 2018;181 (September 2018):115-132. doi:10.1016/j.fuproc.2018.09.017

17. Younker, J. M., Beste, A., & Buchanan, A. C. (2012). Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds: β-5 Arylcoumaran. Chemical Physics Letters, 545, 100–106. doi:10.1016/j.cplett.2012.07.017
18. Evstigneev, E. I. (2011). Factors affecting lignin solubility. Russian Journal of Applied Chemistry, 84(6), 1040–1045. doi:10.1134/S1070427211060243
19. Polymer Journal Solubility of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution Polymer Journal volume 32, pages866–870(2000).
20. Sameni, J., Krigstin, S., & Sain, M. (2017). Solubility of Lignin and Acetylated Lignin in Organic Solvents. BioResources, 12(1). doi:10.15376/biores.12.1.1548-1565
21. Binder, J. B., Gray, M. J., White, J. F., Zhang, Z. C., & Holladay, J. E. (2009). Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. Biomass and Bioenergy, 33(9), 1122–1130. doi:10.1016/j.biombioe.2009.03.006
22. Guerra, A., Filpponen, I., Lucia, L. A., Saquing, C., Baumberger, S., & Argyropoulos, D. S. (2006). Toward a Better Understanding of the Lignin Isolation Process from Wood. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54(16), 5939–5947. doi:10.1021/jf060722vCA
23. Tarasov, D., Leitch, M., & Fatehi, P. (2018). Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review. Biotechnology for Biofuels, 11(1). doi:10.1186/s13068-018-1262-1
24. Prado, R., Erdocia, X., & Labidi, J. (2012). Lignin extraction and purification with ionic liquids. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 88(7), 1248–1257. doi:10.1002/jctb.3965.
25. Chen, H. (2015). Lignocellulose biorefinery feedstock engineering. Lignocellulose Biorefinery Engineering, 37–86. doi:10.1016/b978-0-08-100135-6.00003-x
26. Tran, H., & Vakkilainnen, E. K. (2008). The kraft chemical recovery process. *Tappi Kraft Pulping Short Course*, 1-8.
27. Tomani, P. E. R. (2010). The lignoboost process. *Cellulose Chemistry & Technology*, *44*(1), 53.
28. S. Rivas, L. López, C. Vila, J.C. Parajó (2021). Organosolv processing of vine shoots: Fractionation and conversion of hemicellulosic sugars into platform chemicals by microwave irradiation, Bioresource Technology, 342, 0960-8524. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125967
29. Paulsen Thoresen, P., Matsakas, L., Rova, U., & Christakopoulos, P. (2020). Recent advances in organosolv fractionation: Towards biomass fractionation technology of the future. Bioresource Technology, 123189. doi:10.1016/j.biortech.2020.123189
30. Monteil-Rivera, F., Huang, G. H., Paquet, L., Deschamps, S., Beaulieu, C., & Hawari, J. (2012). Microwave-assisted extraction of lignin from triticale straw: Optimization and microwave effects. Bioresource Technology, 104, 775–782. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.079
31. Baoyuan Liu, Mahdi M. Abu-Omar (2021). Chapter Five - Lignin extraction and valorization using heterogeneous transition metal catalysts, Advances in Inorganic Chemistry, Academic, 77, 137-174, 0898-8838, doi:10.1016/bs.adioch.2021.02.001
32. Mousavioun, P., & Doherty, W. O. S. (2010). Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. Industrial Crops and Products, 31(1), 52–58. doi:10.1016/j.indcrop.2009.09.001
33. Galkin, M. V., & Samec, J. S. M. (2016). Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. ChemSusChem, 9(13), 1544–1558. doi:10.1002/cssc.201600237
34. Upton BM, Kasko AM. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. Chem Rev. 2016;116(4):2275-2306. doi:10.1021/acs.chemrev.5b0037

35. Aro, T., & Fatehi, P. (2017). Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. ChemSusChem, 10(9), 1861–1877. doi:10.1002/cssc.201700082
36. Zhang, Y.-H. P. (2011). Hydrogen Production from Carbohydrates: A Mini-Review. Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Fibers from Forest Biomass, 203–216. doi:10.1021/bk-2011-1067.ch008
37. Kun D, Pukánszky B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. Eur Polym J. 2017;93(December 2016):618-641. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035
38. Fang, Z., & Smith,, R. L. (Eds.). (2016). Production of Biofuels and Chemicals from Lignin. Biofuels and Biorefineries. doi:10.1007/978-981-10-1965-4.
39. R. J. Stoklosa, D. B. Hodgein. Biorefineries: Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels(Eds.:N.Qureshi,D. B. Hodge,A.A.Vertès) ,Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 73–100.
40. Schutyser W, Renders T, Van Den Bosch S, Koelewijn SF, Beckham GT, Sels BF. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. Chem Soc Rev. 2018;47(3):852-908. doi:10.1039/c7cs00566k
41. Toledano, A., Serrano, L., & Labidi, J. (2014). Improving base catalyzed lignin depolymerization by avoiding lignin repolymerization. Fuel, 116, 617–624. doi:10.1016/j.fuel.2013.08.071
42. Zhu G, Jin D, Zhao L, Ouyang X, Chen C, Qiu X. Microwave-assisted selective cleavage of CA[sbnd]CB bond for lignin depolymerization. Fuel Process Technol. 2017;161:155-161. doi:10.1016/j.fuproc.2017.03.020
43. Yunpu W, Leilei D, Liangliang F, Shaoqi S, Yuhuan L, Roger R. Review of microwaveassisted lignin conversion for renewable fuels and chemicals. J Anal Appl Pyrolysis. 2016;119:104-113. doi:10.1016/j.jaap.2016.03.011
44. Paone, E., Tabanelli, T., & Mauriello, F. (2019). The Rise of Lignin Biorefinery. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. doi:10.1016/j.cogsc.2019.11.004
45. Acciardo, Elisa, 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
46. Patil, V., Adhikari, S., Cross, P., & Jahromi, H. (2020). Progress in the solvent depolymerization of lignin. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 133, 110359. doi:10.1016/j.rser.2020.110359
47. Huang, X., Korányi, T. I., Boot, M. D., & Hensen, E. J. M. (2014). Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol. ChemSusChem, 7(8), 2276–2288. doi:10.1002/cssc.20140209410:41
48. Yang, Z., Feng, J., Cheng, H., Liu, Y., & Jiang, J. (2020). Directional depolymerization of lignin into high added-value chemical with synergistic effect of binary solvents. Bioresource Technology, 124440. doi:10.1016/j.biortech.2020.124440
49. Cabral Almada, C., Kazachenko, A., Fongarland, P., Da Silva Perez, D., Kuznetsov, B. N., & Djakovitch, L. (2020). Oxidative depolymerization of lignins for producing aromatics: variation of botanical origin and extraction methods. Biomass Conversion and Biorefinery. doi:10.1007/s13399-020-00897-6
50. Stärk, K., Taccardi, N., Bösmann, A., & Wasserscheid, P. (2010). Oxidative Depolymerization of Lignin in Ionic Liquids. ChemSusChem, 3(6), 719–723. doi:10.1002/cssc.200900242
51. Tarabanko VE, Petukhov D V., Selyutin GE. New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin. Kinet Catal. 2004;45(4):569-577. doi:10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5

52. Pandey, M. P., & Kim, C. S. (2010). Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. Chemical Engineering & Technology, 34(1), 29–41. doi:10.1002/ceat.201000270
53. Kozliak, E. I., Kubátová, A., Artemyeva, A. A., Nagel, E., Zhang, C., Rajappagowda, R. B., & Smirnova, A. L. (2016). Thermal Liquefaction of Lignin to Aromatics: Efficiency, Selectivity, and Product Analysis. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(10), 5106–5122. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01046
54. Liu C, Wang H, Karim AM, Sun J, Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. Chem Soc Rev. 2014;43(22):7594-7623. doi:10.1039/c3cs60414d
55. Wong, S. S., Shu, R., Zhang, J., Liu, H., & Yan, N. (2020). Downstream processing of lignin derived feedstock into end products. Chemical Society Reviews. doi:10.1039/D0CS00134A.
56. Zhang, X., Tang, J., Zhang, Q., Liu, Q., Li, Y., Chen, L., … Ma, L. (2018). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst. Catalysis Today. doi:10.1016/j.cattod.2018.03.068
57. Luo, Z., Zheng, Z., Wang, Y., Sun, G., Jiang, H., & Zhao, C. (2016). Hydrothermally stable Ru/HZSM-5-catalyzed selective hydrogenolysis of lignin-derived substituted phenols to bio-arenes in water. Green Chemistry, 18(21), 5845–5858. doi:10.1039/c6gc01971d
58. He, Y., Bie, Y., Lehtonen, J., Liu, R., & Cai, J. (2019). Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of lignin-derived pyrolysis bio-oil over zirconia-supported Rh catalyst: Process optimization and reaction kinetics. Fuel, 239, 1015–1027. doi:10.1016/j.fuel.2018.11.103
59. Zhu, X., Lobban, L. L., Mallinson, R. G., & Resasco, D. E. (2011). Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. Journal of Catalysis, 281(1), 21–29. doi:10.1016/j.jcat.2011.03.030
60. Fache M, Boutevin B, Caillol S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. ACS Sustain Chem Eng. 2016;4(1):35-46. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01344
61. Liu C, Wu S, Zhang H, Xiao R. Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals: A review. Fuel Process Technol. 2019;191(January):181-201. doi:10.1016/j.fuproc.2019.04.007
62. Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough MT, et al. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. Angew Chemie - Int Ed. 2016;55(29):8164-8215. doi:10.1002/anie.201510351
63. Narani A, Chowdari RK, Cannilla C, et al. Efficient catalytic hydrotreatment of Kraft lignin to alkylphenolics using supported NiW and NiMo catalysts in supercritical methanol. Green Chem. 2015;17(11):5046-5057. doi:10.1039/c5gc01643f
64. Ma Z, Troussard E, Van Bokhoven JA. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis. Appl Catal A Gen. 2012;423-424:130-136. doi:10.1016/j.apcata.2012.02.027
65. Cheng C, Shen D, Gu S, Luo KH. State-of-the-art catalytic hydrogenolysis of lignin for the production of aromatic chemicals. Catal Sci Technol. 2018;8(24):6275-6296. doi:10.1039/c8cy00845k
66. 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/.

Appendice A

In questa sezione dell'appendice vengono esplicitati i calcoli effettuati per ricavare il quantitativo di precursore e supporto necessari per sintetizzare i catalizzatori.

Come dati sono necessari la massa molare del precursore (M_{pre}), la massa molare del sito attivo (M_{sa}), la massa di supporto (m_{sup}) ed il rapporto m/m sito attivo/supporto (r). Sostanzialmente, la procedura è composta dall'identificazione del quantitativo di precursore da utilizzare secondo il rapporto sito attivo/supporto ed il quantitativo di supporto da impiegare.

Inizialmente viene valutato il percentuale massico del supporto presente nel precursore (p) tramite l'equazione A.1 con 'n' il numero di atomi del sito attivo presenti nel precursore.

$$p = \frac{M_{sa}\left[\frac{g}{mol}\right]*n}{M_{pre}\left[\frac{g}{mol}\right]} \qquad (A.1)$$

Posteriormente, tramite la massa del supporto (m_{sup}) viene valutata la massa del precursore (m_{pre}) da utilizzare tramite l'equazione A.2.

$$m_{pre}\,[g] = \frac{m_{sup}[g]*r}{p} \qquad (A.2)$$

Nella Tabella A.1 vengono riportati i risultati dei catalizzatori $MoOx/Al_2O_3$ 10% e CuO_x/Al_2O_3 10%.

Tabella A.1: Rapporto m/m precursore supporto dei catalizzatori sintetizzati.

Entrata	Catalizzatore	Rapporto m/m precursore/supporto
1	MoO_x/Al_2O_3 10%	0,184:1 g/g
2	CuO_x/Al_2O_3 10%	0,38:1 g/g

Appendice B

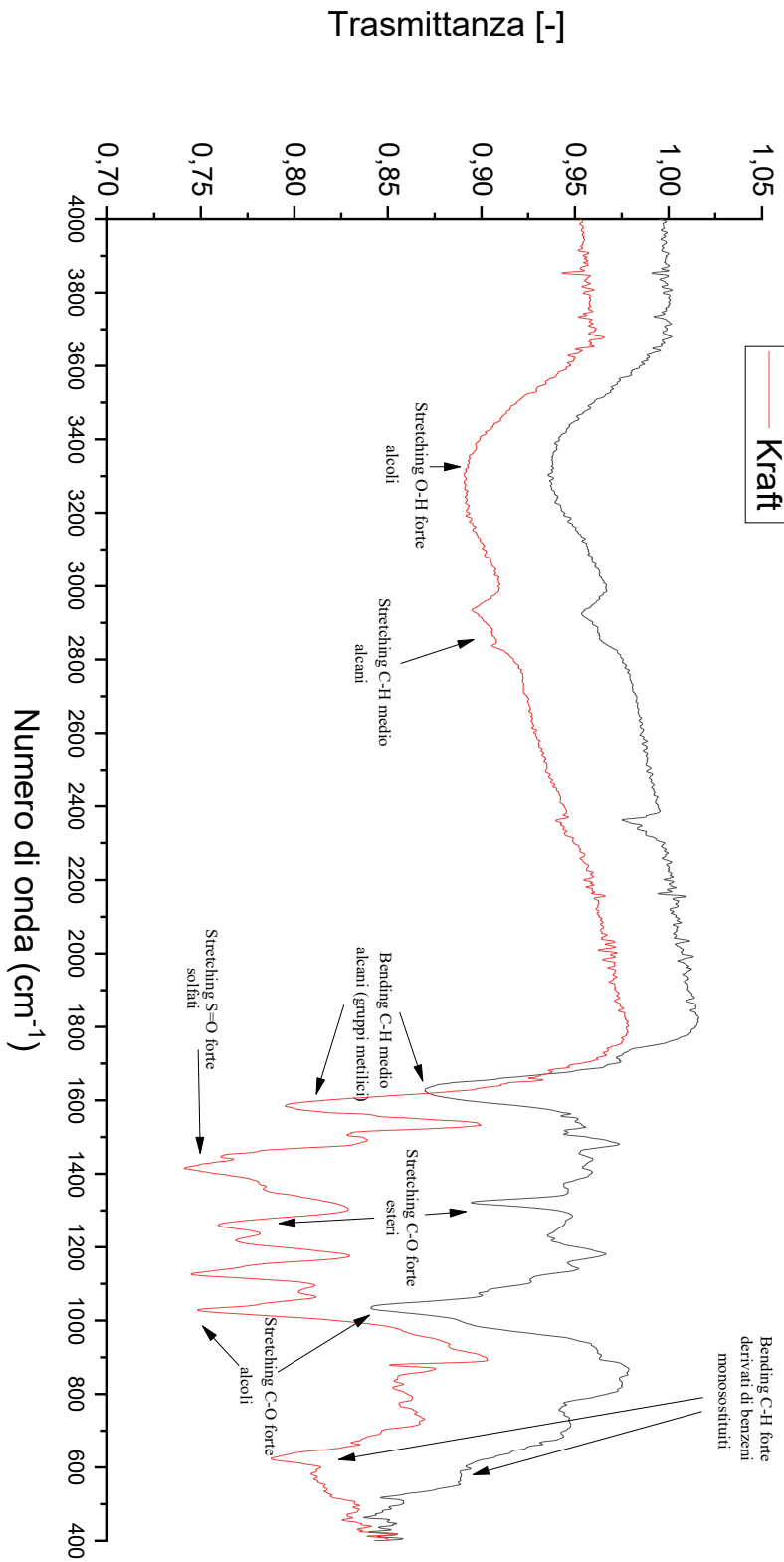


Figura B.1: Analisi spettro IR lignina Kraft e lignina Soda.

Appendice C

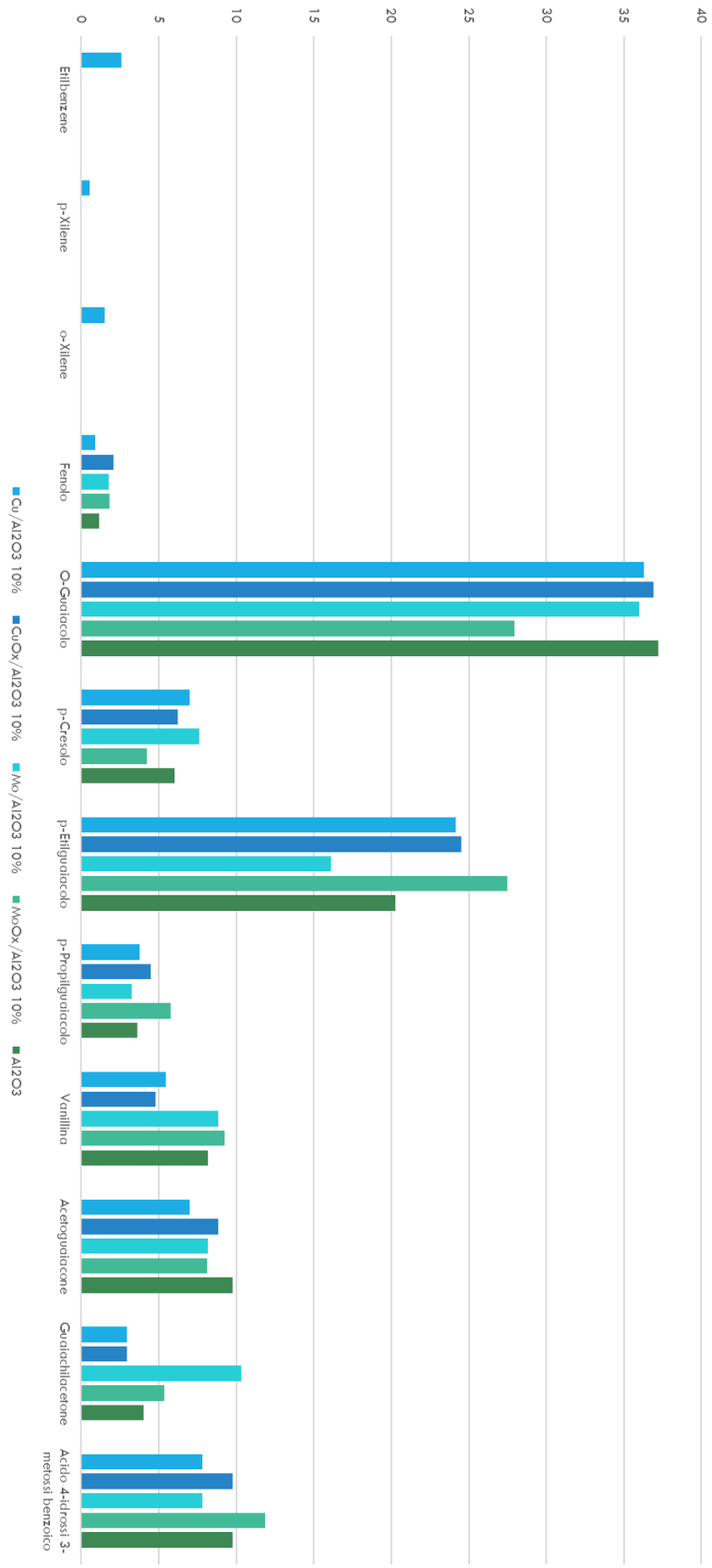


Figura C.1: Selettività in monomeri dell'olio prodotto dai diversi catalizzatori.

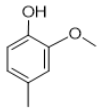
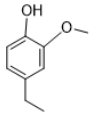
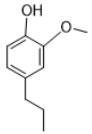
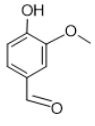
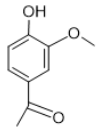
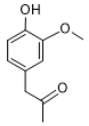
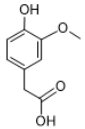
Catalizzatore	%Oil	Selettività % in monomeri											
													
-	60,52	-	-	-	2,241	35,101	5,852	20,168	2,362	7,166	11,261	4,850	10,891
γ-Al_2O_3	58,16	-	-	-	1,149	37,233	6,031	20,252	3,608	8,196	9,769	4,038	9,742
CuO_x/Al_2O_3 10%	51,72	-	-	-	2,106	36,892	6,248	24,512	4,493	4,807	8,8223	2,939	9,772
MoO_x/Al_2O_3 10%	63,16	-	-	-	1,81	27,939	4,25	27,466	5,758	9,256	8,125	5,363	11,843
Cu/Al_2O_3 10%	84,22	2,59	0,556	1,505	0,899	36,285	6,999	24,176	3,79	5,442	6,988	2,973	7,795
Mo/Al_2O_3 10%	88,86	-	-	-	1,856	36,136	7,699	16,833	3,123	9,032	7,644	9,848	7,828

Tabella C.1: Selettività in monomeri dell'olio prodotto dai diversi catalizzatori.

Appendice D

In questa sezione dell'appendice viene descritta la procedura impiegata per ricavare il potere calorifico superiore dall'anali di composizione elementare del bio-oil. Sostanzialmente, è stata impiegata la formula di Dulong (Formula D.1) con w_i la frazione massica del i-esimo elemento nel bio-oil:

$$\text{PCS } [\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}] = 33{,}82 * w_c + 144{,}45 * (w_h - w_o) + 9{,}38 * w_s \qquad \text{(D.1)}$$

Sostanzialmente il bio-oil prodotto non presenta quasi azoto; quindi, è stato trascurato nel calcolo del PCS. Infine, le composizioni elementari dei bio-oil sono esplicitate in Tabella D.1:

Tabella D.1: Risultati delle analisi elementari.

	%C	**%H**	**%S**	**%O**
Lignina	50,37%	4,65%	0,70%	44,28%
NoCat	51,81%	5,88%	0,83%	41,48%
Al2O3	60,51%	5,97%	0,77%	32,76%
CuOx	65,04%	6,50%	0,94%	27,52%
MoOx	67,79%	6,13%	0,87%	25,20%
Cu	69,29%	6,36%	0,77%	23,58%
Mo	66,96%	6,43%	1,62%	24,99%

Ringraziamenti

Ai miei genitori e mio fratello, grazie per supportarmi tutti questi anni, pure essendo lontano da casa, tutto è stato possibile grazie a loro. Alla mia famiglia, grazie per sempre avere creduto in me fin dall'inizio. Ai miei amici tanto dell'Argentina, come dell'Italia, ringrazio per essermi stati sempre vicini, pure alla distanza.

Per ultimo, ma non meno importante ringrazio i professori Pirone e Bensaid per avermi dato l'opportunità di lavorare a questo progetto sperimentale, dal quale mi porto tante sperienze. Infine, un ringraziamento speciale ad Elisa per avermi seguito durante la campagna sperimentale ed essere stata sempre molto disponibile per risolvere ogni tipo di difficoltà.