

**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

**Depolimerizzazione riduttiva della lignina:  
produzione di bio-olio tramite l'utilizzo di  
zeolite**



**Relatore**

prof. Samir Bensaid

**Co-relatore**

prof. Raffaele Pirone

**Candidato**

Davide Cerri

Marzo 2024

# Indice

Elenco delle figure .....	III
Elenco delle tabelle .....	IV
Introduzione .....	1
1. Il concetto di biomassa .....	3
1.1 Le caratteristiche della biomassa lignocellulosica.....	3
1.1.1 La cellulosa .....	4
1.1.2 L'emicellulosa.....	4
1.1.3 La lignina .....	5
2. Processi di frazionamento della lignina.....	8
2.1 Processo kraft.....	8
2.2 Processo lignosulfonato .....	10
2.3 Processo organosolv .....	10
2.4 Processo soda.....	11
3. Processi upstream .....	12
3.1 La biomassa .....	12
3.2 La combustione.....	13
3.3 La pirolisi.....	13
3.4 La gassificazione .....	14
3.5 La depolimerizzazione della lignina in composti aromatici.....	15
3.5.1 La depolimerizzazione ossidativa .....	16
3.5.2 La depolimerizzazione riduttiva .....	16
4. Parametri che influiscono sulla depolimerizzazione riduttiva .....	19
4.1 Composizione della lignina .....	19
4.2 Scelta del catalizzatore .....	19
4.3 Azione dei solventi .....	20
5. Processi downstream. Valorizzazione del prodotto .....	21
5.1 Prodotti chimici .....	21
5.1.1 Vanillina .....	22
5.1.2 BTX.....	22
5.1.3 Cicloesano.....	23
5.1.4 Fenoli .....	24
5.2 Combustibili idrocarburici.....	24
5.2.1 Cicloalcani .....	24
5.2.2 Areni.....	25

6. Test sperimentali.....	26
6.1 Software Design Expert 13 .....	26
7. Materiali .....	28
7.1 Lignina kraft .....	28
7.2 Catalizzatore .....	29
7.3 Solventi.....	29
8. Metodi analitici.....	31
8.1 Micro-GC.....	31
8.2 GC-MS.....	31
8.3 TGA .....	32
8.4 FTIR.....	32
8.5 CHNS Elemental analyzer.....	33
8.6 HPLC .....	33
9. Procedura sperimentale .....	34
9.1 Reazione di depolimerizzazione riduttiva .....	34
9.2 Work-up del bio-olio.....	34
10. Risultati .....	36
10.1 Resa in bio olio .....	36
10.2 Composizione .....	38
10.3 Catalizzatore .....	38
10.4 Analisi del caso ottimale.....	39
10.4.1 Resa e composizione.....	39
10.4.2 Gas .....	41
10.4.3 Catalizzatore .....	42
10.4.4 Residuo .....	42
10.4.5 Resa al carbonio e bilanci .....	42
11. Conclusioni.....	44
Bibliografia.....	46
Appendice.....	50
RINGRAZIAMENTI .....	53



## Elenco delle figure

Figura 1. Struttura della biomassa lignocellulosica .....	3
Figura 2. Struttura della cellulosa (46).....	4
Figura 3. struttura chimica dell'emicellulosa (46).....	5
Figura 4. molecole di a) guaiacile; b) p-idrossifenil; c) siringile (48) .....	5
Figura 5. Diversi tipi di legami presenti nella molecola di lignina (47) .....	6
Figura 6. Esempio di una possibile struttura di lignina di alberi a legno tenero (47) .....	6
Figura 7. Meccanismo di separazione del processo Kraft (49).....	9
Figura 8. Schema del processo Kraft .....	9
Figura 9 Schema di come la biomassa vegetale può essere convertita con trattamenti termochimici, biologici e fisici (17).....	12
Figura 10 Box-Benhken delle combinazioni delle condizioni operative per eseguire le reazioni .....	27
Figura 11 Risultati dell'analisi termogravimetrica sul campione di zeolite y utilizzato per le prove.....	29
Figura 12 Evoluzione del contour della resa dalla temperatura di 190°C (a) alla temperatura di 250°C (b).....	37
Figura 13. Composizione bio olio per le diverse condizioni operative applicate .....	38
Figura 14 Evoluzione del contour della percentuale di char dalla temperatura di 190°C (a) alla temperatura di 250°C (b).....	39
Figura 15 Molecola di 4-etil-guaiacolo.....	40
Figura 16 Analisi termogravimetrica del campione di bio olio ottenuto alle condizioni di 250°C-6h-21.4bar.....	40
Figura 17 Analisi FTIR per valutare i tipi di legami che costituiscono il bio olio finale.....	41
Figura 18 Analisi termogravimetrica del campione di catalizzatore ottenuto alle condizioni di 250°C-6h-21.4bar.....	42

## Elenco delle tabelle

Tabella 1 Condizioni operative dei processi di estrazione della lignina illustrati (15) .....	8
Tabella 2 Condizione operative e relative percentuali sui prodotti ottenuti per la pirolisi lenta, la pirolisi veloce e la pirolisi fast (18).....	14
Tabella 3 Composizione del gas ottenuto mediante gassificazione sul volume stimato sulla base secca. Le due condizioni operative sono i casi più frequenti con aria e vapor acqueo. ...	15
Tabella 4 Tipo di reazione e relativo schema di reazione delle principali reazioni che possono avvenire durante il processo di depolimerizzazione riduttiva (49). .....	17
Tabella 5 Prodotti chimici ad alto valore aggiunto che si possono ottenere come prodotto dai relativi trattamenti dell'olio di depolimerizzazione.....	21
Tabella 6 Condizioni operative per le quali sono stati condotti gli esperimenti secondo il design Box-Behnken. ....	26
Tabella 7 N° di prove per ogni combinazione di condizioni operative.....	27
Tabella 8 Schema riassuntivo dei materiali utilizzati a seconda del diverso utilizzo.....	28
Tabella 9 Analisi elementare lignina Kraft daf.....	29
Tabella 10 Elenco dei reagenti impiegati per la reazione di depolimerizzazione riduttiva.....	34
Tabella 11 Rese per ogni prova alle diverse condizioni operative .....	36
Tabella 12 Composizione elementare del bio olio di resa massima.....	40
Tabella 13 Percentuale sulla composizione della fase gassosa per la reazione a 250°C-6h-21.4bar.....	41
Tabella 14 Composizione del residuo non reagito della reazione a 250°C-6h-21.4bar .....	42
Tabella 15 Bilancio al carbonio sui prodotti ottenuti in funzione della quantità iniziale.....	43



## Introduzione

Nell'attuale scenario, contraddistinto dall'incremento del declino delle risorse fossili, l'attenzione della ricerca si volge sempre più verso soluzioni sostenibili ed efficienti, con l'obiettivo di rispondere alle crescenti necessità energetiche e chimiche della società. L'obiettivo è individuare alternative valide all'economia attuale dell'industria petrolifera.

Secondo le previsioni avanzate dall'*Energy Information Agency* (EIA), si prospetta un aumento mondiale dello 0.6% nella produzione e dello 0.2% nel consumo di energia entro il 2030, dati che però vedono la prevalenza di energia proveniente da fonti fossili, inquinanti ed in esaurimento. Il petrolio e il gas naturale rappresentano la maggior percentuale come fonti di energia, con il 23,6% e il 42,5% rispettivamente; seguono il carbone con il 10,2%, mentre la percentuale rimanente è coperta da energia nucleare e fonti rinnovabili (1).

Nel contesto specifico dell'Italia, emerge con chiarezza che la capacità di produzione energetica nazionale risulta insufficiente per soddisfare la crescente richiesta di mercato, costringendo il Paese a dipendere sempre di più dalle importazioni estere. Questa dipendenza non solo incide sull'incremento dei costi commerciali, ma genera anche impatti ambientali negativi, soprattutto in relazione al trasporto delle materie prime coinvolte.

In questo scenario, sorge la riflessione su come rispondere efficacemente a queste crescenti esigenze. I combustibili fossili principali, tra cui carbone, gas naturale e petrolio, sono soggetti a fluttuazioni di prezzo giornaliera influenzate da diversi fattori, tra cui la stabilità politica che, nel contesto attuale, rappresenta la principale causa delle crisi energetiche.

Negli ultimi anni, si è assistito a una trasformazione significativa con le risorse rinnovabili che assumono un ruolo centrale nella transizione energetica. A differenza dei combustibili fossili, destinati inevitabilmente all'esaurimento, le fonti rinnovabili si distinguono per la loro abbondanza e il loro vantaggio economico, specialmente considerando il costante sviluppo delle tecnologie e delle infrastrutture a esse collegate. Tra le principali fonti di energia rinnovabile figurano l'energia solare, eolica, da biomassa, geotermica ed idroelettrica. Attualmente, si stanno esplorando diverse modalità e risorse per affrontare le sfide emergenti, tra cui la trasformazione della biomassa in combustibili e sostanze chimiche, con l'obiettivo di garantire una transizione verso un sistema energetico più sostenibile.

Il fulcro della presente tesi si concentra sulla lignocellulosa, la biomassa più diffusa al mondo, che è costituita da tre biopolimeri: lignina (10-25%), cellulosa (35-50%) ed emicellulosa (20-35%) (2). L'obiettivo primario è esplorare opzioni valide per la produzione sostenibile di prodotti chimici, ponendo particolare attenzione alla lignina come componente chiave di questa biomassa.

La lignina, quindi, emerge come la seconda fonte rinnovabile più abbondante sulla Terra, subito dopo la cellulosa. La produzione mondiale di lignina è di circa 100 milioni di tonnellate all'anno, con un valore di 732,7 milioni di dollari nel 2015. Si prevede che raggiungerà i 913,1 milioni di dollari entro il 2025, con un tasso di crescita annuale composto (CAGR) del 2,2% (3). Tuttavia, il 98% di questa lignina trova impiego nella produzione di calore ed energia, mentre solo il 2% viene adeguatamente valorizzato in composti chimici ad alto valore aggiunto, il che comporta un notevole danno ambientale, oltre all'inevitabile spreco di risorse (4).

La depolimerizzazione della lignina, attraverso la rottura dei suoi intricati legami, si presenta come una strategia promettente per ottenere molecole di dimensioni ridotte con un valore chimico superiore. Questo processo conduce alla produzione di un bio-olio fenolico, aperto a ulteriori valorizzazioni sia dal punto di vista energetico che chimico, grazie alla presenza di monomeri desiderati. In un contesto in cui le fonti fossili evidenziano un declino inarrestabile, l'indagine sulla trasformazione della lignina riveste un ruolo cruciale, proponendo soluzioni

innovative per affrontare con determinazione le sfide energetiche e ambientali che ci riserva il futuro.

L'obiettivo del lavoro di tesi consiste nell'ottimizzazione della reazione di depolimerizzazione riduttiva della lignina, mirando a ottenere le unità monomeriche che costituiscono il polimero per la successiva valorizzazione in composti aromatici. Attraverso l'utilizzo della zeolite come catalizzatore a basso costo, si cerca massimizzare la resa in condizioni operative sostenibili, riducendo al minimo l'utilizzo di reagenti, solventi, idrogeno e catalizzatori, mentre si esplorano le caratteristiche dei prodotti ottenuti alle diverse condizioni operative.

Sono state effettuate diverse prove utilizzando un reattore batch agitato, combinando differenti condizioni operative, quali temperatura, pressione e tempo di permanenza. Dopo un successivo work-up del bio-olio è stato possibile stimarne una resa per riuscire ad estrarre un algoritmo che potesse generalizzare il comportamento dei reagenti iniziali alle diverse condizioni operative. Inoltre, per comprendere la composizione dei vari campioni di olio, sono state effettuate le analisi elementari, GC-MS, TGA e FTIR.

Oltre al bio-olio insolubile, vengono generati altri prodotti, in fase gassosa, liquida e solida. Il gas è studiato al GC, mentre il solido alla TGA. Questo studio dei sottoprodotti è stato fondamentale per avere una visione d'insieme del processo e del meccanismo di reazione.

## 1. Il concetto di biomassa

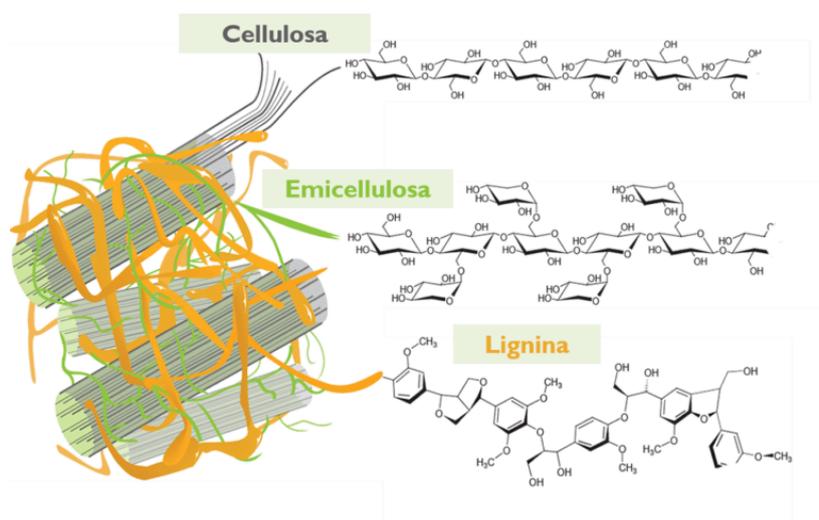
Il concetto di biomassa riconduce a sostanze di origine organica, sia vegetale che animale, destinate a finalità energetiche o per la creazione di fertilizzanti. Le biomasse derivano da svariate fonti, quali coltivazioni dedicate per scopi energetici, residue provenienti da ambiti forestali e agricoli, scarti provenienti da contesti urbani e industriali, nonché reflui. Quando gestite in maniera sostenibile, le biomasse si configurano come una risorsa di energia rinnovabile, con un impatto praticamente insignificante sulle emissioni di CO<sub>2</sub>. Grazie alla loro composizione ricca di carbonio, che le distingue da altre fonti rinnovabili, le biomasse consentono la sintesi di prodotti di elevato valore aggiunto.

La sfida principale legata alle biomasse è la loro disponibilità limitata, influenzata dai tempi di rinnovamento che variano a seconda del tipo di biomassa e dalle condizioni geografiche. Un altro aspetto critico è il loro basso potere calorifico, il che implica la necessità di grandi quantità di biomassa per generare energia nelle centrali di grandi dimensioni, motivo per cui è necessario deviare su processi che possano valorizzare a pieno la loro potenzialità sia sul lato dell'efficienza che sulla resa.

### 1.1 Le caratteristiche della biomassa lignocellulosica

La lignocellulosa, come già introdotto, è costituita principalmente da lignina (10-25%), cellulosa (35-50%) ed emicellulosa (20-35%) (2) e rappresenta una componente predominante della biomassa, includendo sia biomassa vergine, come alberi e piante naturali, sia biomassa di scarto proveniente da settori industriali come agricoltura e silvicoltura, oltre a colture energetiche ad alto rendimento.

La cellulosa e la lignina, componenti chiave della parete cellulare delle piante, forniscono supporto meccanico e protezione. Come evidenziato in Figura 1, la cellulosa è avvolta da un monostrato di emicellulosa e inserita in una matrice di lignina.

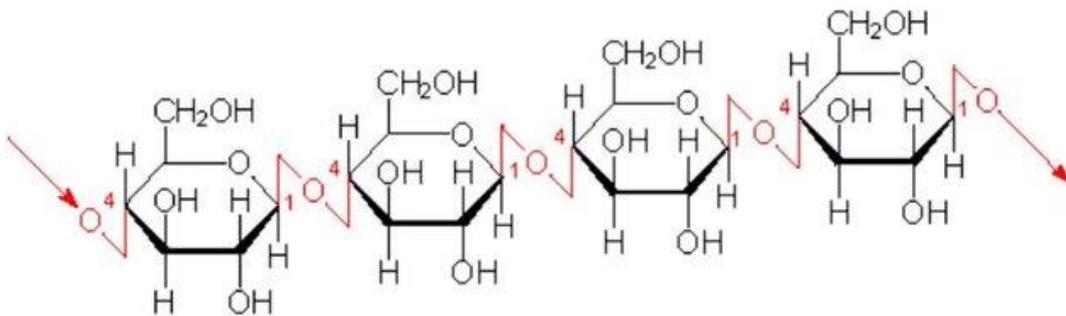


**Figura 1.** Struttura della biomassa lignocellulosica

Questa complessità strutturale della lignocellulosa rende la sua trasformazione in prodotti desiderati una sfida. La biomassa lignocellulosica, costituita per il 75% da polisaccaridi e per il restante 25% da polimeri aromatici, è una risorsa preziosa per la produzione energetica e chimica. Tuttavia, è evidente la necessità di processi di pretrattamento per ottimizzare la rottura dei legami chimici e migliorare l'efficienza delle trasformazioni.

### 1.1.1 La cellulosa

La cellulosa è uno dei polisaccaridi più significativi ed è un polimero costituito da numerose molecole di glucosio unite attraverso legami  $\beta$ -1,4-glicosidici (5). La sua catena polimerica lineare vede le molecole disporsi parallelamente e legarsi tramite legami ad idrogeno, creando fibrille, catene estremamente lunghe che formano una struttura cristallina localmente ordinata. La parte cristallina della cellulosa è idrofoba, mentre la struttura generale è insolubile.



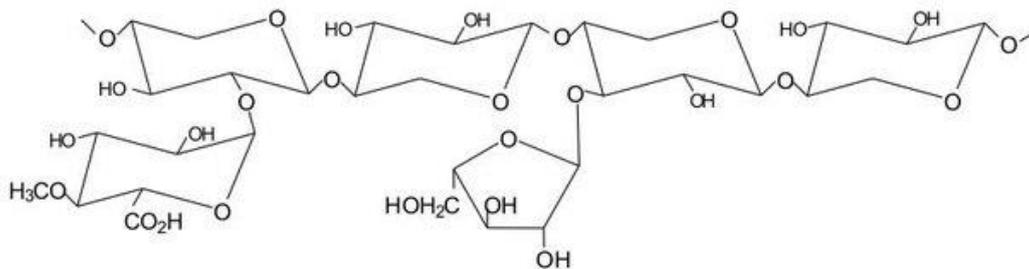
**Figura 2.** Struttura della cellulosa (46)

La sua presenza nelle pareti cellulari delle piante fornisce supporto strutturale e contribuisce alla resistenza meccanica delle cellule vegetali, merito dell'alto grado di legame nelle micro e macrofibrille di cellulosa che contribuiscono a conferire una notevole resistenza alla trazione. Grazie alla sua abbondanza e alle proprietà uniche, la cellulosa è una risorsa fondamentale nell'industria e nella produzione di materiali. La sua struttura cristallina e resistente la rende particolarmente adatta per applicazioni come carta, tessuti, materiali da costruzione e, sempre più, come materia prima per la produzione di biocarburanti e materiali biodegradabili.

### 1.1.2 L'emicellulosa

L'emicellulosa è un biopolimero naturale simile alla cellulosa, composto da monomeri di carboidrati. Essa rappresenta un insieme di polisaccaridi presenti nella parete cellulare delle piante che stabilisce legami a idrogeno e forze di Van der Waals con le microfibrille di cellulosa.

Tuttavia, a differenza della cellulosa, che è un omopolisaccaride, l'emicellulosa è costituita da una varietà di monomeri da 5 o 6 atomi di carbonio che includono arabinosio, mannosio, galattosio, glucosio e xilosio. Grazie ai suoi notevoli gruppi laterali, la struttura dell'emicellulosa è più aperta e priva di cristallinità. A differenza della cellulosa, l'emicellulosa mostra un'igroscopicità maggiore, attirando un maggior numero di molecole d'acqua a causa della sua struttura aperta. Il grado di polimerizzazione dell'emicellulosa nel legno è solitamente compreso tra 100 e 200, significativamente inferiore rispetto a quello della cellulosa, attorno a 10.000 (6).



**Figura 3.** struttura chimica dell'emicellulosa (46)

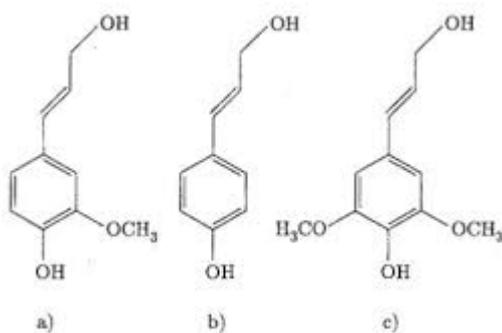
Le applicazioni dell'emicellulosa si stanno continuamente evolvendo grazie alla ricerca e all'innovazione nei diversi settori industriali. La sua versatilità la rende una componente interessante per lo sviluppo in molteplici contesti come nell'industria alimentare o farmaceutica, nella produzione della carta o di biomateriali come membrane o film.

### 1.1.3 La lignina

La lignina costituisce uno dei polimeri naturali più abbondanti presenti nella biomassa lignocellulosica, rappresentando il 20-30% della biomassa stessa; dunque, si configura come una potenziale materia prima sostenibile.

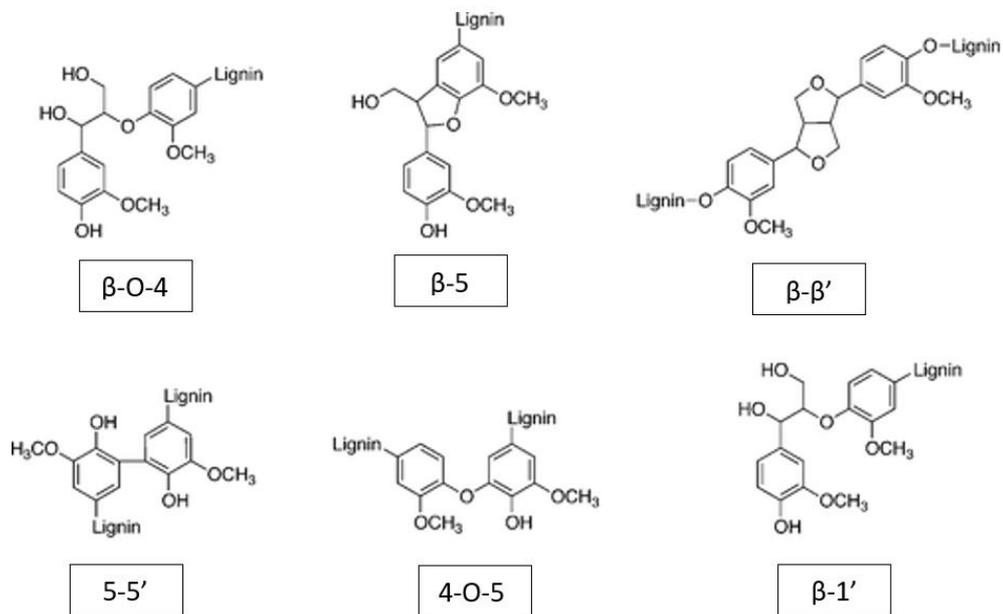
Tuttavia, la lignina è un polimero complesso, e i processi di isolamento possono influenzare il prodotto finale. Questo polimero presenta una struttura irregolare e complessa con un peso molecolare elevato, risultando altamente ramificata e amorfa.

La sua struttura chimica è composta da diversi tipi di unità fenilpropano (PPU o C9), guaiacile (G) (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) e siringile (S) (4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl), e unità aromatiche p-idrossifenil (H), che differiscono per il numero e la posizione dei gruppi metossilici sull'anello aromatico.

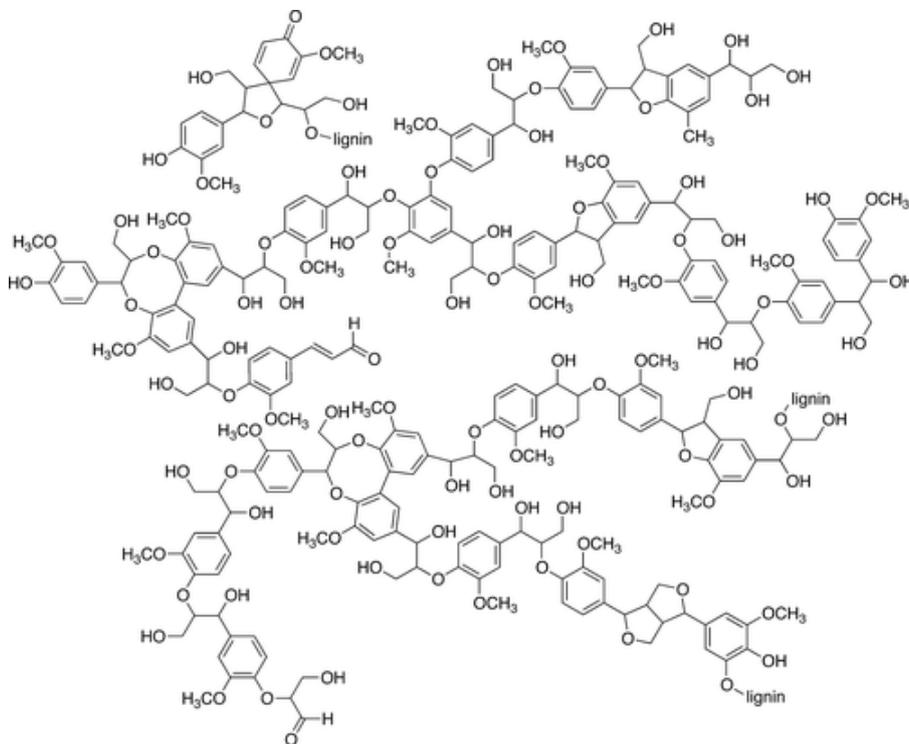


**Figura 4.** molecole di a) guaiacile; b) p-idrossifenil; c) siringile (48)

Queste sottostrutture fenoliche sono connesse da legami C-O (legami etere come  $\beta$ -O-4 e 4-O-5) e legami C-C, oltre ad altri legami come 5-5,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1 e  $\beta$ - $\beta$  (7).



**Figura 5.** Diversi tipi di legami presenti nella molecola di lignina (47)



**Figura 6.** Esempio di una possibile struttura di lignina di alberi a legno tenero (47)

La quantità e i tipi di queste unità della lignina dipendono dalla specie vegetale e dalle condizioni ambientali. Il tipo di legno è uno degli aspetti principali che influenzano la composizione. Negli alberi a legno tenero come pini e abeti, la lignina è costituita prevalentemente da unità di G e quantità ridotte di unità H. D'altra parte gli alberi a legno massiccio presentano maggiori quantità di unità S e G. Infine, le piante erbacee, come le graminacee, si trovano quantità variabili di G, S e H miscelate.

Per questo motivo, la struttura molecolare della lignina non può essere definita esattamente da una formula strutturale, ma può essere stimata dagli elementi (C, O, H) e dai gruppi metossilici.

Questa diversità nella composizione chimica della lignina influenza le proprietà e le applicazioni di questa sostanza in diversi settori industriali, come nell'industria cartaria e nella produzione di biocarburanti.

## 2. Processi di frazionamento della lignina

L'estrazione della biomassa lignocellulosica rappresenta una tappa di importanza cruciale da considerare per una giusta valorizzazione della lignina, in virtù della complessa struttura di questa tipologia di biomassa. Il tipo di frazionamento impiegato influisce in modo inevitabile sulle caratteristiche chimiche della lignina e, di conseguenza, sulla sua reattività nella depolimerizzazione. Pertanto, la lignina estratta da questa biomassa viene comunemente denominata lignina tecnica, indicando la sua disponibilità commerciale.

In questa sezione, saranno esaminate le principali tecniche di frazionamento utilizzate su scala industriale, con particolare attenzione alle proprietà che emergono dalla lignina estratta.

Le caratteristiche della lignina isolata risultano fortemente influenzate dal metodo impiegato nel processo di isolamento, poiché l'estrazione della lignina comporta inevitabilmente alterazioni nella sua struttura naturale e l'eventuale introduzione di sostanze inquinanti. Diversi fattori chiave condizionano il processo di isolamento, tra cui il pH utilizzato durante l'estrazione, la capacità del solvente e del soluto di partecipare al processo di frammentazione della lignina e di prevenire la sua ricondensazione.

Tra i metodi di isolamento più ampiamente utilizzati nell'industria, quattro spiccano come i più adottati: il processo Kraft, il processo lignosulfonato, il processo Organosolv e il processo Soda. I primi due sono impiegati in presenza di zolfo, mentre gli ultimi due sono applicati in assenza di zolfo. Va notato che esistono anche altri processi meno consolidati, come lo steam explosion e gli ultrasuoni, i quali richiedono ulteriori approfondimenti e studi.

Di seguito sono riportati in tabella 1 le condizioni operative e gli agenti adottati nei quattro processi trattati.

**Tabella 1** Condizioni operative dei processi di estrazione della lignina illustrati (8)

Processo	Agenti	Condizioni			
		pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressione (Mpa)
Kraft	NaOH, Na <sub>2</sub> S	13-14	155-175	1-3	VP
Lignosulfonati	H <sup>+</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1-5	125-170	1-7	VP
Organosolv	40-60 wt% H <sub>2</sub> O, EtOH	-	140-220	-	2-3.5
Soda	NaOH	13-14	155-175	2-5	VP

### 2.1 Processo kraft

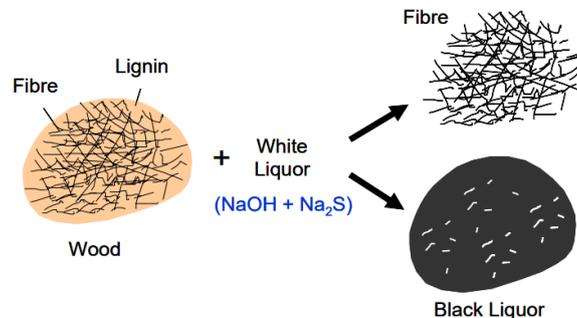
Il processo Kraft è la forma più comune di macerazione chimica, ovvero la separazione di biomasse legnose in una polpa, utilizzata prevalentemente nell'industria cartaria.

Globalmente, il processo Kraft è la tecnologia dominante nell'industria cartaria, generando circa 130 milioni di tonnellate di polpa Kraft annualmente, rappresentando circa l'80% dell'intera industria (9).

Durante il processo Kraft, la dissoluzione della lignina si ottiene facendo reagire i trucioli di legno con una soluzione contenente idrossido di sodio (NaOH) e solfuro di sodio (Na<sub>2</sub>S), con un rapporto tipico di 3:1 (in Na<sub>2</sub>O).

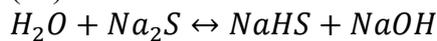
Le condizioni del processo sono le seguenti:

- temperatura di cottura di 165–175 °C;
- tempo per raggiungere la temperatura massima, 60–150 min;
- tempo di cottura a temperatura massima, 60–120 min;
- rapporto liquido: legno, 3–4;
- carica chimica, 12–18% di alcali attivi (NaOH + Na<sub>2</sub>S).

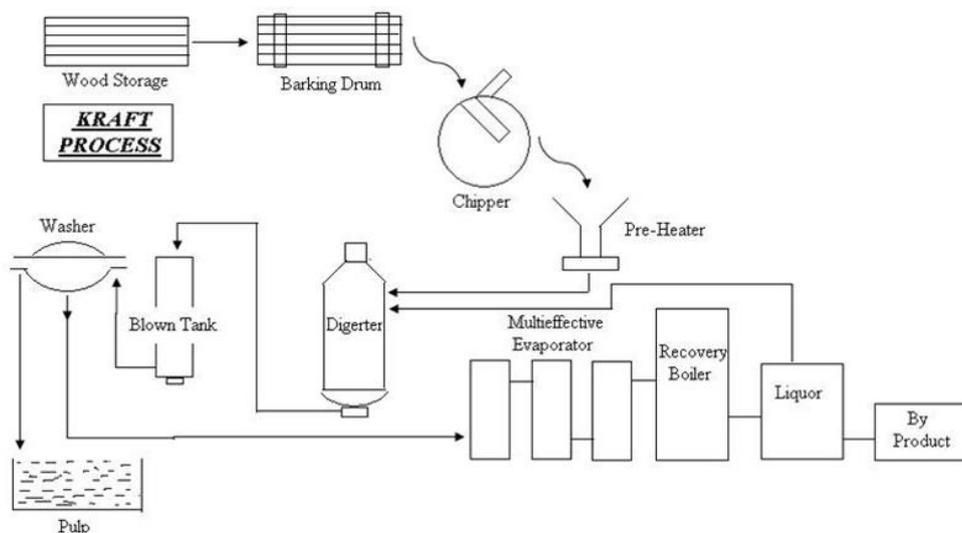


**Figura 7.** Meccanismo di separazione del processo Kraft (49)

Nella reazione, i reagenti attivi sono HS<sup>-</sup> e HO<sup>-</sup>. Il Na<sub>2</sub>S esiste in equilibrio con l'H<sub>2</sub>O e funge da fonte non solo di HS<sup>-</sup>, ma anche come ulteriore fonte di NaOH secondo la reazione (10):



In questa fase, la frazione di lignina si depolimerizza in frammenti più piccoli solubili in acqua/alcali grazie all'azione degli anioni idrossido e idrosolfuro. La lignina può essere recuperata dal "black liquor" mediante precipitazione, abbassando il pH con anidride carbonica, successivamente disidratata tramite pressa a filtro e dissolta nuovamente in acqua e acido. La miscela viene ancora disidratata e lavata per ottenere un flusso di lignina a purezza elevata. Il processo è consolidato grazie alla possibilità di poter riciclare gli Na<sub>2</sub>S/NaOH (9)



**Figura 8.** Schema del processo Kraft

Come risultato del processo, la resa in polpa kraft del peso secco del legno fornito è attorno al 45-55%, mentre la percentuale di lignina rimossa dalla biomassa arriva al 90% (11). È importante precisare comunque che possono essere presenti anche tracce di zolfo (0.1-1%)

(12), pericolose in quanto possono potenzialmente provocare un avvelenamento dei catalizzatori impiegati nella reazione di depolimerizzazione, fulcro della tesi.

## 2.2 Processo lignosulfonato

Il processo lignosulfonato rappresenta il secondo metodo più comune di frazionamento della lignocellulosa, ma costituisce una parte molto limitata del mercato mondiale ( $\leq 5\%$ ).

Il liquor di cottura del legno consiste in una soluzione acquosa di anidride solforosa al 4-7%, a cui viene aggiunta una base per regolarne il pH. Questo processo viene eseguito sotto pressione a una temperatura compresa tra 125 e 180 °C, con tempi di cottura variabili da 1 a 7 ore. Si opera in un intervallo di pH tra 2 e 12, utilizzando una soluzione acquosa di sali di solfiti o bisolfiti di ammonio, magnesio, sodio o calcio. Il pH è regolato a 4 durante l'impregnazione, a 2 durante la cottura e a 8-10 alla fine della cottura (13). I sali generalmente impiegati sono solfati acidi ( $H_2SO_3$ ) o solfiti ( $SO_2 - SO_3$ ), ma possono essere utilizzati anche biossido di zolfo ( $SO_2$ ) e acido solforico ( $H_2SO_4$ ). La reazione principale è la solfonazione degli atomi di carbonio  $\alpha$  nella lignina, portando alla rottura dei legami eteri  $\alpha$ -O-4 (14).

Oggi questo processo è stato quasi completamente sostituito dal processo Kraft, riconosciuto come più efficiente e versatile grazie alla sua adattabilità al trattamento di diversi tipi di legno. A differenza del processo Kraft, la polpa solfitica contiene una maggiore quantità di zolfo, circa l'8%. Inoltre, il peso molecolare della lignina lignosulfonata è superiore a quello della Kraft di circa il doppio, poiché solo una parte dei legami eteri  $\beta$ -O-4 reagisce nel processo e a causa di un maggiore contenuto di zolfo.

## 2.3 Processo organosolv

Il processo Organosolv rappresenta un metodo di estrazione ampiamente utilizzato, soprattutto in ambito di laboratorio. Attualmente, esso ha trovato notevole impiego nell'industria del bioetanolo, sebbene sia nato con l'obiettivo di produrre polpa per l'industria cartaria.

Questo processo sfrutta solventi organici acquosi come agente di cottura per trattare la biomassa lignocellulosica.

L'obiettivo di questo procedimento è migliorare la digeribilità della cellulosa mediante la separazione della lignina. I solventi che vengono impiegati per la produzione sono molteplici, tra cui etanolo, metanolo, acetone, butanolo, acido acetico e tetraidrofurano. Tra i diversi solventi vengono maggiormente impiegati quelli con una tossicità bassa, per motivi di sicurezza, e facilmente recuperabili con il prezzo più contenuto possibile. Secondo questi criteri il solvente che emerge è l'etanolo.

I catalizzatori che vengono comunemente utilizzati nel processo Organosolv per incrementare l'efficienza di delignificazione possono essere diversi, tra quelli maggiormente impiegati si trovano HCl, NaOH e  $H_2SO_4$ . La concentrazione di solvente in acqua varia dal 40% all'80%, mentre la temperatura di lavorazione oscilla tra 140 e 220 °C (15). Uno dei vantaggi significativi della lignina prodotta attraverso questo processo è la sua assenza di zolfo in confronto alla lignina Kraft e ai lignosolfonati.

Presenta inoltre elevata purezza, qualità e reattività chimica, rendendola idonea all'uso diretto o alla trasformazione in sostanze chimiche di alto valore. La lignina Organosolv è idrofobica e presenta elevata solubilità in solventi organici, ma limitata solubilità in acqua. Rispetto ad altre lignine tecniche, la lignina Organosolv risulta quasi simile alla lignina nativa, mostrando un livello di omogeneità superiore rispetto a lignosolfonati, lignina Kraft e lignina Soda, dimostrando un peso molecolare ridotto ed una elevata purezza chimica.

## *2.4 Processo soda*

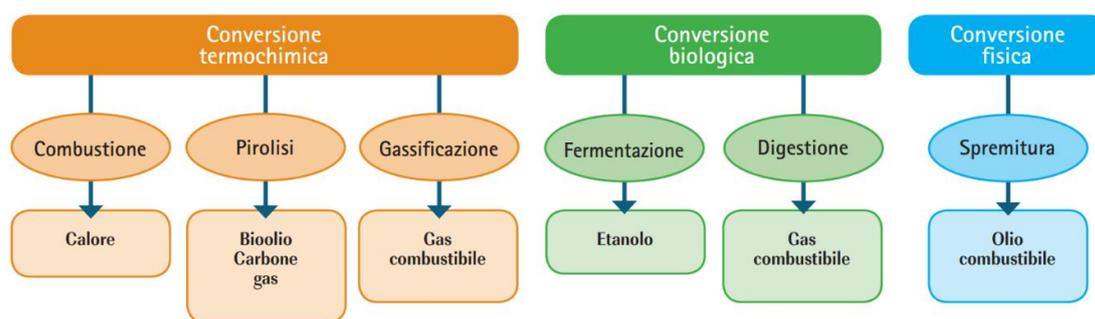
Il processo soda è una tecnica di estrazione della lignina che impiega una soluzione alcalina. Esso consiste nel trattamento di biomasse lignocellulosiche con una soluzione acquosa di NaOH in un reattore batch a 160-170°C. Durante il processo soda, i trucioli di legno vengono cotti in un mezzo acquoso alcalino. L'idrossido di sodio reagisce con la lignina deprotonando i gruppi idrossilici fenolici, avviando una reazione consecutiva che porta alla rottura dei legami più frequenti tra le unità ripetitive della lignina, ossia i legami  $\alpha$ -O-4-eteri e  $\beta$ -O-4-eteri. La lignina può essere recuperata mediante una semplice precipitazione della black liquor seguita da acidificazione.

Attualmente, viene principalmente impiegato per produrre cellulosa da coltivazioni agricole con un contenuto relativamente basso di lignina. In quanto a causa delle condizioni operative, avviene la degradazione non solo della lignina, ma anche della cellulosa ed emicellulosa. Nonostante l'assenza di zolfo, la lignina ottenuta mediante il processo soda si presenta altamente condensata, caratterizzata da bassi livelli di legami etere.

### 3. Processi upstream

#### 3.1 La biomassa

La biomassa si configura come unica fonte rinnovabile di carbonio fisso, un componente essenziale per soddisfare le sempre crescenti richieste di combustibili e beni di consumo in maniera sostenibile. I combustibili e i residui derivanti dalla biomassa possono essere trasformati in energia attraverso processi termici, biologici o meccanici. Oggigiorno, si ha un utilizzo delle biomasse per la produzione di etanolo che è maggiormente sviluppata nell'area degli Stati Uniti, principalmente in risposta alle considerazioni legate alla disponibilità di materie prime. D'altra parte, in Europa, l'attenzione è concentrata sull'ottimizzazione di processi termici, e un approccio simile è adottato anche in Canada (16). I processi termici generano prodotti più complessi in tempi brevi, spesso accompagnati da catalizzatori per migliorare la qualità del prodotto. In questo capitolo, verranno analizzati dettagliatamente i tre principali e più avanzati trattamenti termici: combustione, gassificazione e pirolisi.



**Figura 9** Schema di come la biomassa vegetale può essere convertita con trattamenti termochimici, biologici e fisici (17).

Il processo di combustione è ampiamente diffuso a livello domestico, industriale e di servizi pubblici. La gassificazione, invece, sviluppa potenziali efficienze superiori rispetto alla combustione ed è il trattamento più studiato in materia di ricerca e sviluppo. La pirolisi, sebbene in una fase di sviluppo iniziale, offre i vantaggi di un combustibile liquido con facilità di stoccaggio e trasporto, oltre a efficienze di generazione di energia comparativamente più elevate a livelli di operazione più ridotti.

D'altra parte, i processi di conversione biologica, come fermentazione e digestione, e quelli di lavorazione meccanica, come la spremitura di oli vegetali, sono consolidati e offerti commercialmente con garanzie sulle prestazioni.

La conversione biologica è apprezzata per la sua semplicità impiantistica, richiedendo temperature moderate, sia per la digestione che per la fermentazione. Tuttavia, la sua efficienza è limitata dai considerevoli residui solidi che richiedono un determinato smaltimento. La fermentazione trasforma gli zuccheri in etanolo, spesso utilizzando biomasse ad alto contenuto zuccherino o amidaceo, come canna da zucchero o granella di mais. La principale differenza tra la conversione termica e biologica è che la conversione biologica produce prodotti singoli o specifici, come etanolo o biogas, in un processo più lento, di solito della durata di giorni; mentre la conversione termica genera prodotti multipli e complessi in tempi di reazione molto brevi, come minuti o ore. Infine, la conversione fisica, ad esempio, la spremitura di biomasse ad alto contenuto di olio come colza o girasole, produce un olio combustibile finale costituito da una miscela di esteri.

Questi processi valorizzano principalmente cellulosa ed emicellulosa, con una crescente ricerca su quest'ultima. La lignina, dal più complesso inquadramento strutturale, presenta sfide in termini di efficienza ed è spesso ottenuta come sottoprodotto.

### 3.2 *La combustione*

La combustione è il processo più antico e comune che ha l'obiettivo fondamentale di convertire la biomassa in calore. Affinché tale processo possa essere realizzato, è necessario trattare le biomasse vegetali, originariamente con un elevato contenuto di umidità, circa 60-70%, riducendole al 10-12% tramite compressione e spremitura meccanica, noto come processo di pellettizzazione, che produce un prodotto più compatto con peso specifico di 0.8 kg/dm<sup>3</sup> (17).

Per garantire l'economicità del processo, l'essiccazione deve avvenire attraverso l'azione del sole o, quando possibile, tramite calore di recupero, rendendo così l'intero processo economicamente sostenibile. La combustione produce calore che è generato dalla reazione di ossidazione del carbonio in presenza di ossigeno, come indicato dalla seguente reazione:



In Italia, si contano circa 40 impianti di combustione di biomasse, con una potenza elettrica totale di circa 330 MW. Questi impianti sono di tipo cogenerativo, poiché generano sia calore che energia elettrica, impiegando parte del calore per la produzione di vapore destinato ad alimentare turbine. Tuttavia, l'efficienza di tali impianti si attesta intorno al 20-25% (17), risultando piuttosto modesta, con una grande quantità di biomassa in ingresso necessaria per raggiungere la quantità di energia richiesta. Oltre alla limitata efficienza, il principale problema associato a questi impianti è la quantità significativa di fumi di combustione prodotti, che richiede il trattamento della CO<sub>2</sub> e delle sostanze tossiche, come CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>. La gestione di tali emissioni può comportare costi elevati per complessi sistemi di abbattimento, rendendo spesso difficile sostenere questa soluzione. Per questo motivo, i sistemi di combustione delle biomasse trovano maggior applicazione in contesti più ridotti, come caldaie o stufe, mentre il settore industriale si orienta verso soluzioni più sostenibili dal punto di vista ambientale ed economico.

### 3.3 *La pirolisi*

La pirolisi è il processo termico di decomposizione della biomassa in calore in assenza di ossigeno. L'obiettivo è quello di ottenere un prodotto con una densità energetica più alta rispetto alla biomassa iniziale, possibilmente in fase liquida, senza tutti i problemi legati alla combustione. Il carbonio della biomassa (con un'umidità < 15%) reagisce con il vapor acqueo e fornendo calore si ottengono tre prodotti distinti: bio-olio in forma liquida, syngas in forma gassosa e bio-char in forma solida, con la percentuale di ciascun componente che varia in base alla combinazione delle condizioni operative. Le varie combinazioni sono molteplici ma si possono contare tre tipi di pirolisi principali che possono essere riassunte nella seguente tabella in base a temperature, tempo di residenza, gradiente di temperatura e dimensione della biomassa inserita come reagente:

**Tabella 2** Condizione operative e relative percentuali sui prodotti ottenuti per la pirolisi lenta, la pirolisi veloce e la pirolisi fast (18).

<b>Pirolisi</b>	<b>Condizioni operative</b>	<b>Prodotti</b>
<b>Pirolisi lenta</b>	Temperatura: 300-700 °C Tempo di residenza del vapore: 10-100 min Velocità di riscaldamento: 0.1-1 °C/s Dimensione del reagente: 5-50 mm	Bio-olio: ~30 wt% Gas: ~35 wt% Bio-char: ~35 wt%
<b>Pirolisi veloce</b>	Temperatura: 400-800 °C Tempo di residenza del vapore: 0.5-5 s Velocità di riscaldamento: 10-200 °C/s Dimensione del reagente: 3 mm	Bio-olio: ~50 wt% Gas: ~20 wt% Bio-char: ~30 wt%
<b>Pirolisi flash</b>	Temperatura: 800-1000 °C Tempo di residenza del vapore: 0.5 s Velocità di riscaldamento: istantanea Dimensione del reagente: 0.2 mm	Bio-olio: ~75 wt% Gas: ~12 wt% Bio-char: ~13 wt%

Come si può notare dalla tabella 2, la pirolisi flash è il processo potenzialmente più promettente, con una percentuale massima raggiungibile del 75% di bio-olio. Questo bio-olio ottenuto può presentare alcuni vantaggi rispetto agli altri trattamenti termici (18):

- elevata efficienza;
- alto contenuto di carbonio e basso contenuto di azoto e zolfo;
- il poter calorifico è abbastanza elevato, ~42 MJ/kg;
- prodotto facilmente stoccabile e trasportabile;
- per tempo di reazione basso si hanno minori costi relativi al processo.

La pirolisi rimane comunque un processo in fase di studio proprio per le sue ottime potenzialità, alla quale sono destinati ingenti finanziamenti in tutto il mondo.

### 3.4 La gassificazione

La gassificazione è un processo termochimico che trasforma la biomassa in un gas combustibile, noto come syngas, mediante la reazione con un agente gassificante, solitamente vapore acqueo o aria, a temperature elevate e in assenza di ossigeno. Il principio chiave della gassificazione consiste nel portare le materie prime della biomassa in condizioni di combustione incompleta; ciò porta alla frammentazione delle catene idrocarburiche organiche ad alto peso molecolare in gas combustibili a più basso peso molecolare, come CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, a seconda delle specifiche del reattore. Il risultato

principale di questo processo è una miscela di tali gas combustibili, accompagnata da N<sub>2</sub>, in diverse percentuali in base a cosa viene usato come agente gassificante. Infatti, a seconda se viene usata aria o vapor acqueo si avrà una composizione diversa del gas, come mostrato in tabella 3 (19).

**Tabella 3** Composizione del gas ottenuto mediante gassificazione sul volume stimato sulla base secca. Le due condizioni operative sono i casi più frequenti con aria e vapor acqueo.

Composizione del gas [%vol]	Aria	Vapor acqueo
$H_2$	5.0–16.3	38–56
$CO$	9.9–22.4	17–32
$CO_2$	9.0–19.4	13–17
$CH_4$	2.2–6.2	7–12
$C_2H_n$	0.2–3.3	2.1–2.3
$N_2$	41.6–61.6	0

Il gas prodotto può essere impiegato sia per la reazione di water gas shift sia per alimentare direttamente motori a combustione interna, utilizzati per la produzione di energia elettrica. I gassificatori, in chiave di produzione di energia elettrica, mostrano un rendimento dell'ordine del 30-35%, cifre maggiori rispetto agli impianti a combustione (20). Tuttavia, oltre ai gas combustibili, durante la gassificazione si generano anche altri due prodotti, sebbene in percentuali ridotte rispetto alla fase gassosa. Tra questi vi sono il carbone solido (char) e i composti organici volatili (tar).

In particolare, la formazione di tar richiede una gestione specifica per evitare danni all'impianto, come il raggiungimento delle turbine con i composti organici volatili che condenserebbero facilmente. Attualmente, in Italia, sono in corso sperimentazioni relative all'utilizzo di un impianto pilota per la gassificazione della paglia di riso e dei residui legnosi (17).

### *3.5 La depolimerizzazione della lignina in composti aromatici*

La lignina è il più diffuso polimero aromatico presente in natura ed è caratterizzato da una ricca presenza di composti fenolici. Questa caratteristica rende la lignina un'interessante fonte alternativa per la produzione di vari polimeri e biomateriali. Tuttavia, la sua struttura complessa e la sua limitata reattività ne limitano le applicazioni, portando al metodo più comune, ma anche meno efficiente, di bruciare la lignina per la generazione di energia. Per affrontare queste problematiche, la depolimerizzazione della lignina risulta un'ottima soluzione, con l'applicazione di pretrattamenti aggiuntivi e l'utilizzo di catalizzatori omogenei o eterogenei per migliorarne l'efficienza. Il prodotto principale derivante dalla depolimerizzazione della lignina è un olio fenolico, caratterizzato da una composizione variabile a seconda delle condizioni di reazione e del tipo di lignina impiegato. A causa di questi prodotti variabili, la commercializzazione dell'olio ottenuto risulta complessa, richiedendo diversi processi di miglioramento successivi. Inoltre, nel corso del processo possono verificarsi reazioni indesiderate secondarie, come una nuova polimerizzazione delle

catene depolimerizzate, che comportano la formazione di nuovi legami C-C e la produzione di carbone, diminuendo così le rese dei prodotti finali.

Di conseguenza, fornire un quadro completo dei diversi metodi di depolimerizzazione risulta una sfida complicata, data la moltitudine di parametri adattabili. Tra le varie tecniche, spiccano due in particolare: la depolimerizzazione ossidativa e riduttiva, quest'ultima fulcro del presente elaborato.

### 3.5.1 La depolimerizzazione ossidativa

La depolimerizzazione ossidativa della lignina è un processo che avviene in presenza di un agente ossidante, come ossigeno, nitrobenzene, perossido di ossigeno e ossidi di metallo. Questo procedimento può essere condotto sia in ambienti basici sia in ambienti acidi e spesso questo avviene in combinazione con catalizzatori che migliorano la selettività, facilitando la rottura di legami specifici, come quelli C-C o  $\beta$ -O-4. La depolimerizzazione ossidativa verso composti fenolici viene eseguita in presenza di mezzi alcalini oltre ad ossigeno o aria. Nell'ambito della reazione in ambiente alcalino, il processo si svolge con una concentrazione 4M di NaOH (21). Si è osservato che il catalizzatore eterogeneo che ha dimostrato un incremento significativo della resa, rispetto al processo non catalizzato, manifestando un aumento della resa del 14 wt%, è il  $CuSO_4$  in combinazione con  $FeCl_3$  e  $Pd/Al_2O_3$  (22).

Per quanto concerne l'ossidazione acida verso composti fenolici, il procedimento avviene attraverso l'impiego di acido acetico in combinazione con catalizzatori, come Co, Zn, Mn e Br, con i quali è possibile aumentare selettivamente la resa in aldeidi, come la vanillina, e in acidi, come l'acido vanillico, con quest'ultimo più presente come prodotto (21). Inoltre, la capacità di conservare l'aromaticità gioca un ruolo fondamentale in merito al tipo di prodotto che si ottiene. Nel caso in cui essa venga distrutta si ottengono acidi carbossilici alifatici, mentre nel caso opposto in cui venga conservata, si ottengono composti fenolici che derivano dalla rottura dei legami  $C_4 - C_\alpha$  oppure  $C_\alpha - C_\beta$ . Tuttavia, questi ultimi sono poco stabili quindi rischiano di convertirsi in acidi carbossilici alifatici andando a rompere l'anello aromatico. Le temperature di reazione non sono particolarmente elevate e di solito variano tra 120°C e 190°C, con una pressione parziale di ossigeno compresa tra 2 e 14 bar e con una resa intorno al 10-20% (22).

Attualmente, il prodotto principale che viene ottenuto in grandi quantità dalla depolimerizzazione ossidativa della lignina è la vanillina, un composto fenolico comunemente utilizzato nelle industrie alimentari e cosmetiche. Nonostante ciò, in considerazione della saturazione di tale mercato, l'attenzione si sta spostando verso l'utilizzo della vanillina come punto di partenza per la produzione di biopolimeri.

### 3.5.2 La depolimerizzazione riduttiva

La depolimerizzazione riduttiva mira a ottenere un olio leggero, prevalentemente composto da monomeri fenolici, attraverso un processo in cui la lignina subisce una rottura molecolare in presenza di catalizzatori redox e di un agente riducente, di solito l'idrogeno. L'idrogeno può trovarsi sotto forma di gas o derivare da un donatore di idrogeno, spesso un solvente come MeOH o EtOH. La scelta dell'agente riducente consente di classificare questa metodologia: quando si utilizza idrogeno puro, il processo prende il nome di "hydroprocessing", mentre nel caso in cui l'idrogeno venga introdotto nell'ambiente reattivo tramite il solvente, ci si riferisce al "reforming in fase liquida". Il focus principale è rivolto alla frammentazione dei legami eteri  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4, nonché alla degradazione dei gruppi ossidrilici presenti nelle catene laterali. I processi reattivi comprendono l'idrogenolisi dei legami eteri, la rimozione dei gruppi  $OH_\gamma$  e l'eliminazione dei gruppi  $OH_\alpha$  dal benzene (23).

L'idrogeno non solo agevola la rottura dei legami, ma contribuisce anche alla deossigenazione dell'olio mediante la reazione di idrodeossigenazione (HDO), generando monomeri meno ossigenati come fenoli e, in alcuni casi, anche BTX. Diverse sono le reazioni che possono entrare in gioco, sebbene un meccanismo di reazione preciso non sia stato ancora ben definito. Di seguito, in tabella 4, i meccanismi di reazione principali che possono occorrere nel processo di depolimerizzazione.

**Tabella 4** Tipo di reazione e relativo schema di reazione delle principali reazioni che possono avvenire durante il processo di depolimerizzazione riduttiva (50).

Tipo di reazione	Schema di reazione
Idrogenazione	$R_1-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2} R_1-CH_2-CH_3$
Idrogenolisi	$R_1-O-CH_2-R_2 \xrightarrow{H_2} R_1-OH + CH_3-R_2$
Demetilazione	$R_1-O-CH_3 \xrightarrow{H_2} R_1-OH + CH_4$
Decarbossilazione	$R_1-C(=O)OH \xrightarrow{H_2} R_1-H + CO_2$
Demetilazione	$R_1-O-CH_3 \xrightarrow{H_2} R_1-H + CH_3-OH$
Idrodeossigenazione	$R_1-OH \xrightarrow{H_2} R_1-H + H_2O$

Nonostante ciò, la deossigenazione non è sufficientemente elevata per ottenere un prodotto completamente valorizzato ed è quindi spesso necessario ipotizzare un processo HDO successivo alla depolimerizzazione. In ogni caso, c'è una variazione del livello di deossigenazione durante la reazione di depolimerizzazione. Esso è influenzato dal tipo di catalizzatore e dalle condizioni operative del processo, che possono coinvolgere sia catalizzatori omogenei sia eterogenei. Tra i catalizzatori redox impiegati rientrano metalli nobili, metalli di base e zeoliti. I catalizzatori hanno un ruolo fondamentale nella cinetica della reazione; non solo favoriscono la depolimerizzazione della struttura della lignina, ma limitano anche le reazioni di ripolimerizzazione e la condensazione dei gruppi carbonilici.

Il processo di hydroprocessing rappresenta il metodo più utilizzato, dove la lignina viene dispersa in una fase liquida, spesso acqua o una miscela di solventi, portati ad una pressione parziale di idrogeno ampiamente variabile, compresa tra 0 e 100 bar. La temperatura di reazione si mantiene al di sotto dei 300°C, preservando così i gruppi metossilici e generando principalmente metossifenoli come prodotti di reazione (24).

Il principale vantaggio di questa strategia di depolimerizzazione risiede nelle condizioni operative meno estreme rispetto alla depolimerizzazione ossidativa, consentendo la produzione di prodotti con un elevato rapporto atomico C/H, dovuto alla deossigenazione.

Esistono diversi fattori che possono esercitare un impatto sulla reazione, offrendo l'opportunità per ottimizzare il processo. L'analisi si concentrerà sia sugli elementi iniziali

della reazione, come il tipo di lignina, il catalizzatore e i solventi, sia sulle varie condizioni operative, tra cui pressione, temperatura e tempo di reazione.

## 4. Parametri che influiscono sulla depolimerizzazione riduttiva

L'analisi condotta nel lavoro di tesi vede l'attenta osservazione dei diversi aspetti della reazione di depolimerizzazione riduttiva al variare delle condizioni operative. Tuttavia, i parametri iniziali, ossia tipo di lignina, solvente e catalizzatore, vengono definiti e rimangono tali per tutto lo studio. Per questo motivo è necessario definire quali siano gli aspetti fondamentali di questi tre componenti e il ruolo che giocano per l'ottimizzazione della resa in monomeri.

### 4.1 Composizione della lignina

A causa della struttura complessa della lignina la problematica principale è dettata dalla difficoltà nella conversione in prodotti ad alto valore aggiunto. Nella complicata struttura della lignina, i legami eterici  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4 sono molto importanti per la depolimerizzazione riduttiva, dal momento che sono i più semplici da rompere. È stato dimostrato che un maggior numero di legami  $\beta$ -O-4 favorisce una maggiore depolimerizzazione della lignina (25).

Un altro aspetto importante è la presenza di contaminanti all'interno della molecola. Questi composti possono provenire sia da fonti esterne, sia dai processi di upstream per la produzione della lignina stessa. Oltre a rendere più complessa la catena polimerica e di conseguenza più difficile la depolimerizzazione, il problema principale sta nella possibilità di causare la disattivazione dei catalizzatori, soprattutto se è presente dello zolfo.

Nel contesto della valorizzazione della lignina, si è scelta la lignina di tipo kraft poiché è il tipo di lignina più comune nell'industria attuale. La lignina di tipo kraft non presenta un alto contenuto di legami  $\beta$ -O-4, ma contiene numerosi legami C-C, più complessi da rompere, i quali costituiscono la sfida principale in termini di depolimerizzazione (26).

### 4.2 Scelta del catalizzatore

I catalizzatori rivestono un ruolo fondamentale nella reazione di depolimerizzazione riduttiva della lignina, poiché influenzano l'attività, la resa e la selettività del processo. Essi facilitano la rottura dei legami polimerici e promuovono la formazione dei prodotti desiderati. Inoltre, i catalizzatori svolgono una funzione cruciale nel prevenire la ripolimerizzazione, un fenomeno indesiderato che può verificarsi soprattutto se i tempi di reazione sono molto lunghi comportando la possibile formazione di nuovi legami tra i monomeri depolimerizzati. Esistono diversi tipi di catalizzatori che si differenziano a seconda se si trovano nella stessa fase dei reagenti o in fasi diverse.

Nel primo caso si fa riferimento alla catalisi omogenea che presenta il vantaggio di migliorare il contatto tra il reagente e il catalizzatore, aumentando così l'attività catalitica. Tuttavia, si possono identificare due svantaggi principali: il primo è la difficoltà nella separazione successiva alla reazione, mentre il secondo è rappresentato da una bassa resa o selettività. È stato osservato che tra i catalizzatori utilizzabili, i composti metallici, sottoforma di base, come il NaOH e il KOH, hanno dimostrato una maggiore efficienza. Questi idrossidi sono facilmente reperibili ed economici. Tuttavia, il processo, nonostante la sua semplicità, incontra delle difficoltà soprattutto nelle lignine più difficili da depolimerizzare, come la lignina kraft, a causa dell'esigenza di temperature più elevate e della produzione di basse rese con una selettività difficilmente controllabile.

Nel caso invece, in cui il catalizzatore si trovi in una fase diversa rispetto ai reagenti, si fa riferimento alla catalisi eterogenea. Nonostante vi sia un minor contatto tra il catalizzatore e i reagenti rispetto alla catalisi omogenea, i catalizzatori eterogenei sono i più diffusi in quanto

possono assumere diverse forme e sono facilmente recuperabili e rigenerabili, a seconda delle condizioni operative. Tra i catalizzatori eterogenei, quelli metallici o su supporto metallico sono i più ampiamente impiegati. Una soluzione comune prevede l'uso di catalizzatori composti da metalli nobili, sebbene spesso si preferisca impiegare metalli di transizione come Ni, Ti e Cu (27). Nei catalizzatori supportati, è possibile combinare Mo, Ni e Co su un supporto di TiO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub> (28).

Inoltre, un altro tipo di catalizzatori sono i catalizzatori bifunzionali, che consistono in un catalizzatore solido acido ed un catalizzatore metallico. In questo contesto, i siti acidi di Lewis favoriscono la rottura dei legami  $\beta$ -O-4, ed è spesso impiegato l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che offre anche un costo relativamente contenuto (29). Nella presente tesi la scelta si è orientata verso la zeolite Y, un alluminio silicato che offre prestazioni notevoli e presenta il vantaggio di non essere disattivata dalla limitata presenza di zolfo nei reagenti.

### *4.3 Azione dei solventi*

Il solvente rappresenta un elemento di cruciale importanza nell'ambito della reazione di depolimerizzazione riduttiva. Ciò deriva dalla necessità di solubilizzare la lignina prima che possa subire il processo di depolimerizzazione, creando così un ambiente ottimale. Il solvente ideale dovrebbe svolgere diverse funzioni, compresa la capacità di stabilizzare gli intermedi di reazione e di fornire composti non condensati. Inoltre, è fondamentale che possa contribuire alla reazione mediante la fornitura di atomi di idrogeno.

Tra i solventi in grado di fornire idrogeno, possiamo citare l'HCOOH, l'iPrOH e l'EtOH (30). Tuttavia, nessun solvente riesce a conferire simultaneamente tutte le qualità necessarie, spingendo spesso verso l'adozione di ambienti binari.

Nel contesto della ricerca, è stata scelta l'opzione di adottare un ambiente binario H<sub>2</sub>O/EtOH con un rapporto volumetrico 1:1.

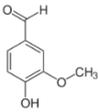
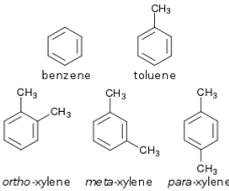
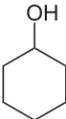
## 5. Processi downstream. Valorizzazione del prodotto

Dopo il processo di depolimerizzazione, è essenziale definire la gamma di prodotti ottenuti, influenzati dalle condizioni operative e reattive. Durante questo processo, oltre alla frammentazione del polimero della lignina in catene a peso molecolare inferiore, si verificano reazioni secondarie, come visto nel capitolo precedente, che possono contribuire alla valorizzazione del prodotto. Tuttavia, ciò introduce un'eterogeneità di composti nel prodotto finale. Di conseguenza, a seconda dei tipi di prodotti, possono essere adottati vari processi downstream per soddisfare le specifiche richieste del mercato e per indirizzarli verso impieghi industriali diversificati. Tutti i composti, quindi, necessitano di trattamenti successivi, come idrogenazione o idrodeossigenazione più avanzate rispetto a quelle avvenute nella fase di depolimerizzazione. Tali trattamenti secondari sono cruciali per ottenere composti chimici ad alto valore aggiunto, polimeri o carburanti idrocarburici, tematiche che saranno approfondite in questo capitolo.

### 5.1 Prodotti chimici

La depolimerizzazione della lignina è un processo che genera principalmente composti fenolici con gruppi funzionali sostituiti. Tuttavia, per valorizzare efficacemente questi composti e soddisfare le specifiche richieste dal mercato, sono implementati vari approcci, tra cui ossidazione, idrodeossigenazione, decarbossilazione e idrogenazione, come mostrato in tabella 5 (31).

**Tabella 5** Prodotti chimici ad alto valore aggiunto che si possono ottenere come prodotto dai relativi trattamenti dell'olio di depolimerizzazione

Prodotto	Molecola	Trattamento
Vanillina		Ossidazione
BTX		HDO
Cicloesanoli		Decarbossilazione
Fenoli		Idrogenazione

Queste molecole di elevato valore chimico possono essere ottenute dall'olio di depolimerizzazione, ma per la commercializzazione è essenziale sottoporle a trattamenti mirati per garantire un alto grado di purezza e qualità. Pertanto, si stanno sviluppando sistemi catalitici altamente selettivi per massimizzare la resa in prodotti specifici, rispondendo così alle esigenze del mercato.

### 5.1.1 Vanillina

La vanillina è oggi comunemente utilizzata in prodotti alimentari, bevande e farmaci, ed è quella molecola che genera l'aroma di vaniglia. Da un punto di vista chimico, la vanillina può essere classificata come un tipo di aldeide aromatica, nota come 4-idrossi-3-metossibenzaldeide.

Ad oggi, la vanillina rappresenta l'unico prodotto ottenibile su larga scala dalla lignina. Questo processo può avvenire attraverso la depolimerizzazione ossidativa o la depolimerizzazione riduttiva con ossidazione diretta della lignina. La quantità di vanillina prodotta dipende da vari fattori operativi, con alcune condizioni che potrebbero addirittura non favorire la sua formazione. Alti livelli di temperatura, pressione e sostanze alcaline accelerano la degradazione della vanillina, e la resa è influenzata dalla presenza di legami  $\beta$ -O-4 nella lignina. La produzione di vanillina è più favorevole quando la lignina presenta un basso rapporto S/G, dal momento che essa deriva dalle unità guaiacoliche (32).

Durante il processo, possono formarsi derivati della vanillina, come l'alcol vanillico e l'acido vanillico. Per incrementare la resa, sono stati sviluppati metodi per convertire questi sottoprodotti in vanillina. Prima di iniziare i trattamenti successivi, è essenziale separare la vanillina dagli altri prodotti per evitare reazioni indesiderate. Per quanto riguarda l'alcol vanillico, la ricerca è più avanzata e sono stati identificati due catalizzatori promettenti. Il primo consiste in nanocompositi di cobalto supportati su carbone, che hanno mostrato una conversione dell'alcol vanillico in vanillina del 90%, con una temperatura di esercizio di 85 °C e perossido di ossigeno come agente ossidante (33).

Il secondo catalizzatore,  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ , ha dimostrato una conversione dell'alcol vanillico in vanillina del 99%, impiegando a 120 °C sia ossigeno che isopropanolo (34). Il meccanismo di conversione dell'acido vanillico invece, è diverso da quello dell'alcol vanillico, e sono attualmente in fase di studio diversi catalizzatori, principalmente di natura eterogenea. Tuttavia, tali tecnologie sono ancora in una fase di sviluppo non avanzato per un'applicazione su vasta scala industriale.

### 5.1.2 BTX

L'acronimo BTX si riferisce alle molecole di benzene, di toluene e dei tre isomeri di xilene (orto, meta e para), ossia idrocarburi aromatici.

I composti aromatici BTX sono ampiamente utilizzati come materie prime per la produzione di diversi prodotti chimici, come il polietilentereftalato (PET), il nylon, il polistirene, e gli additivi antigelo per la benzina. Il mercato globale dei BTX è stato valutato a 6726,2 milioni di USD nel 2022 e si prevede che avrà un tasso di crescita annuale composto del 5,22%, raggiungendo i 9128,23 milioni di USD entro il 2028 (35). Attualmente, la maggior parte dei BTX viene prodotta dalla nafta da petrolio e dal campo dei prodotti fossili in generale. Tuttavia, poiché le riserve di petrolio greggio sono limitate come risorsa non rinnovabile e i combustibili fossili causano gravi inquinamenti ambientali, la produzione di BTX utilizzando la lignina potrebbe rappresentare un'alternativa sostenibile come risorsa rinnovabile.

La sintesi di BTX implica la separazione mirata dei legami C-O e C-C presenti nei prodotti derivati dalla depolimerizzazione della lignina, mantenendo l'anello aromatico intatto senza idrogenazione. I catalizzatori utilizzati devono essere in grado di favorire selettivamente reazioni di alchilazione ed isomerizzazione cruciali per ottenere benzene, toluene o isomeri di xilene in modo mirato.

Esistono diverse reazioni che consentono la produzione di BTX, tra cui il cracking catalitico, l'HDO e la pirolisi catalitica rapida. Tra queste, l'HDO emerge come la soluzione più vantaggiosa tra le precedenti garantendo una qualità superiore del bio-olio ottenuto. Tuttavia, questa metodologia presenta alcuni svantaggi, come costi elevati e complessità del reattore. Nonostante ciò, offre un bio-olio di migliore qualità con una ridotta formazione di coke e di prodotti indesiderati rispetto ad altri metodi, evitando la disattivazione dei catalizzatori (35).

Come catalizzatori, le zeoliti sono le più indicate in quanto la loro struttura consente di controllare la selettività dei prodotti, mentre la loro acidità regola l'attività della reazione. Tuttavia, per superare la limitata capacità delle zeoliti di deossigenare i composti fenolici, è necessario accoppiarle con catalizzatori metallici e lavorare a pressioni più elevate di idrogeno. Nonostante sia possibile operare con le zeoliti a basse pressioni, l'uso di pressioni di idrogeno più elevate è richiesto per garantire un'efficace deossigenazione dei composti fenolici durante la reazione.

Sono state condotte approfondite ricerche sui diversi catalizzatori che possono essere accoppiati alle zeoliti. I catalizzatori a base di metalli di transizione come Fe, Ni e Mo sono risultati adatti grazie alla loro elevata attività e al loro costo contenuto. Questi catalizzatori mostrano selettività e attività comparabili ai metalli nobili, quali Pd, Ru, Pt e Rh. In particolare, i catalizzatori NiMo e CoMo supportati su solfuro di alluminio hanno dimostrato un'alta selettività nella produzione di idrocarburi aromatici. Tuttavia, la presenza dello zolfo, oltre a causare contaminazioni nel prodotto, porta alla disattivazione del catalizzatore stesso. Di conseguenza, sono preferite zeoliti supportate da metalli nobili (31). Questa preferenza è principalmente motivata dal fatto che, nonostante i metalli di transizione abbiano efficienze simili e costi inferiori, sono soggetti a disattivazione a causa dell'accumulo di coke e all'ossidazione.

### 5.1.3 Cicloesano

Il cicloesano è un composto che presenta una struttura di base costituita da un anello cicloesano, in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo ossidrilico. Questo composto ha un ruolo significativo come intermedio chimico ed è ampiamente utilizzato nell'industria per la produzione di sostanze chimiche utilizzate nella sintesi di polimeri, come ad esempio il nylon. Inoltre, ha un'importanza cruciale come additivo nei carburanti diesel, contribuendo ad aumentare il numero di cetano e ridurre le emissioni di ossidi di azoto. Di conseguenza, il cicloesano è una materia prima molto richiesta nell'industria chimica e attira molta attenzione per quanto riguarda le metodologie di sintesi e la ricerca sui catalizzatori.

Nell'ambito dell'ottenimento di cicloesani dalla depolimerizzazione della lignina, esistono due approcci principali per convertire i composti fenolici presenti nell'olio ed entrambi utilizzano catalizzatori eterogenei. Il primo metodo è basato sulle reazioni di idrogenazione dell'anello aromatico (HYD) ed è poi seguita dalla demetilazione idrogenativa (HDMO) per ottenere il cicloesano desiderato. Il secondo approccio, invece, segue lo stesso percorso reattivo, ma con l'ordine invertito. Quest'ultimo metodo è preferito per la produzione di cicloesani in quanto offre una maggiore selettività verso i prodotti desiderati, facilitando l'idrogenazione dei fenoli per la formazione di cicloesani.

#### 5.1.4 Fenoli

Il fenolo è ampiamente utilizzato come materia prima nella produzione di diverse materie plastiche, come il policarbonato, le resine epossidiche e le resine fenoliche. Trova anche impiego significativo nelle industrie cosmetiche e farmaceutiche, ad esempio come precursore dell'aspirina.

Sebbene i fenoli possano essere prodotti direttamente durante il processo di depolimerizzazione della lignina, le rese di questa reazione sono generalmente limitate. Un approccio più efficiente prevede la produzione di fenoli a partire dai composti derivati dalla lignina, con l'eliminazione delle catene laterali metiliche sotto forma di  $CH_4$  volatile o  $CH_3OH$ . La trasformazione dei prodotti della depolimerizzazione in fenoli richiede un equilibrio adeguato tra siti acidi di Lewis e di Bronsted. Il processo inizia con la conversione del gruppo metossile in un carbocatione metilico, che viene successivamente trasferito ai siti acidi di Bronsted. Successivamente, la reazione di sostituzione elettrofila aromatica avviene sotto la catalisi dei siti acidi di Lewis, con l'attacco dell'anello benzenico da parte del carbocatione metilico e la formazione dei prodotti finali (32).

Tra i vari catalizzatori utilizzati, è stato osservato che il Mo supportato, con carbone attivo come supporto, mostra una buona selettività del 72% nella produzione di fenolo, generando anche il 19% di cresolo nella reazione di demetilazione del guaiacolo (36).

### 5.2 Combustibili idrocarburici

La lignina emerge come una possibile alternativa ai combustibili fossili convenzionali, grazie alla presenza di componenti aromatici ed al suo elevato contenuto energetico.

L'obiettivo principale è quindi quello di migliorare i composti fenolici derivati dalla lignina, concentrandosi sulla rimozione selettiva dei gruppi funzionali contenenti ossigeno dalla miscela di reazione.

Il processo da adottare deve mirare ad evitare la ripolimerizzazione degli intermedi di reazione, come chetoni e aldeidi, che possono portare alla formazione di coke. Un altro obiettivo è quello di ridurre il rapporto O/C e aumentare il rapporto H/C al fine di migliorare le proprietà e la capacità termica dei prodotti ottenuti (31).

La via più promettente per raggiungere tali obiettivi è rappresentata dall'HDO. I vari processi di downstream sono classificati in base alle molecole di combustibile prodotte, mentre la produzione di sottoprodotti come CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O è limitata, quindi indipendente dal catalizzatore e dal percorso di reazione (31) (37).

#### 5.2.1 Cicloalcani

I cicloalcani sono idrocarburi ciclici ampiamente impiegati in diversi settori industriali, in particolare nella produzione di combustibili e solventi industriali, grazie alla loro struttura molecolare caratterizzata da un basso rapporto O/C e un elevato numero di ottano.

Questi composti derivano dal processo di HDO dei prodotti ottenuti dalla depolimerizzazione della lignina, attraverso le reazioni di HYD e di DOX. L'HDO può essere condotta sia in fase acquosa che in liquidi ionici, semplificando la separazione finale tra i residui fenolici e i cicloalcani. Nei processi HDO, i catalizzatori più comuni sono solfuri e fosfuri di metalli di transizione, noti per la loro elevata attività catalitica. Tuttavia, la presenza di tali composti può causare contaminazione dei prodotti a causa dello zolfo e, allo stesso tempo, provocare la disattivazione del catalizzatore (38). Di conseguenza, si è considerata l'opzione di impiegare catalizzatori a base di metalli diversi.

Le reazioni chiave coinvolte in questo processo sono l'HYD e l'HDO. Si è osservato che i catalizzatori a base di metalli nobili mostrano un'elevata attività di idrogenazione, ma sono meno efficienti nella deossigenazione. Tuttavia, quando combinati con acidi, si è verificato un notevole miglioramento in entrambe le reazioni. Nonostante ciò, a causa dei costi elevati, questa metodologia potrebbe non essere pratica su larga scala nell'industria. Pertanto, sono state esplorate alternative che utilizzano catalizzatori a base di metalli più economici, come Cu, Co e soprattutto Ni, con efficienze inferiori ma un maggiore potenziale industriale (31).

### 5.2.2 Areni

Gli areni sono idrocarburi aromatici costituiti da benzeni in cui uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da altri atomi o gruppi di atomi. La produzione di areni risulta più interessante rispetto a quella dei cicloalcani perché conserva le proprietà aromatiche intrinseche della lignina, mantenendo un basso contenuto di idrogeno (39). Questi composti sono caratterizzati da un alto numero di ottani, il che li rende adatti come carburanti, soprattutto se il numero di atomi di carbonio nel prodotto varia da 9 a 16, in quanto può essere considerato un potenziale jet fuel (31).

La produzione di areni può avvenire attraverso il processo di idrodeossigenazione (HDO), che consiste nella rimozione dell'ossigeno dai gruppi funzionali presenti negli anelli aromatici. La principale sfida di questo processo risiede nella rottura selettiva dei legami C-O, preservando contemporaneamente l'anello aromatico e le catene laterali alchiliche, i cui legami C-C sono più deboli. Le condizioni di reazione richieste sono complesse, con alte temperature e basse pressioni di H<sub>2</sub> per ridurre l'idrogenazione degli anelli aromatici. Nel processo di produzione di areni tramite HDO, vengono utilizzati catalizzatori economici come il NiMo e il CoMo solfonati, con un meccanismo di reazione che coinvolge l'assorbimento degli idrocarburi ossigenati sui siti attivi del MoS, seguito da demetilazione e demetossilazione (DMO) (40). Tuttavia, questi catalizzatori presentano problemi di contaminazione e scarsa stabilità nei prodotti finali, il che ha spinto la ricerca verso l'utilizzo di metalli nobili o metalli non solfonati.

Tra gli areni, i BTX (benzene, toluene, xylene) sono particolarmente preziosi, ma le loro applicazioni sono legate maggiormente all'ambito dei prodotti chimici e quindi non vengono valorizzati come combustibili, come discusso nella sezione precedente.

## 6. Test sperimentali

Il presente lavoro di tesi focalizza la sua attenzione sull'analisi del processo di depolimerizzazione riduttiva della lignina kraft, catalizzato dalla zeolite Y. Questo catalizzatore è stato oggetto di numerosi studi a causa delle sue proprietà acide e della sua elevata area superficiale, posizionandosi tra i più promettenti. La sua attrattiva risiede principalmente nel basso costo, nella struttura porosa variabile e nelle prestazioni catalitiche dei siti acidi. Si è notato che l'acidità derivante dai siti acidi di Brønsted influenza la selettività delle reazioni in parallelo di de-alchilazione e de-eterificazione durante la conversione della lignina. Tuttavia, si è riscontrato che temperature superiori ai 250°C possono provocare fenomeni di disattivazione (41).

Di conseguenza, la tesi si concentra sull'analisi del comportamento della depolimerizzazione al variare di temperatura, pressione parziale di idrogeno e tempo di reazione. Gli obiettivi principali includono lo studio della resa in bio-olio e la composizione dell'olio nelle diverse condizioni operative menzionate. Successivamente, sono state condotte analisi approfondite per delineare il complesso meccanismo di reazione e comprendere la formazione e la fase di sviluppo dei prodotti secondari.

Per modellare la variazione della resa in funzione delle condizioni operative, è stato impiegato il software Design Expert 13. Questo strumento è stato utilizzato per interpretare i risultati derivanti da una selezione di combinazioni sperimentali, permettendo di identificare le relazioni tra di esse e ottenere i risultati per qualsiasi combinazione di condizioni operative.

### 6.1 Software Design Expert 13

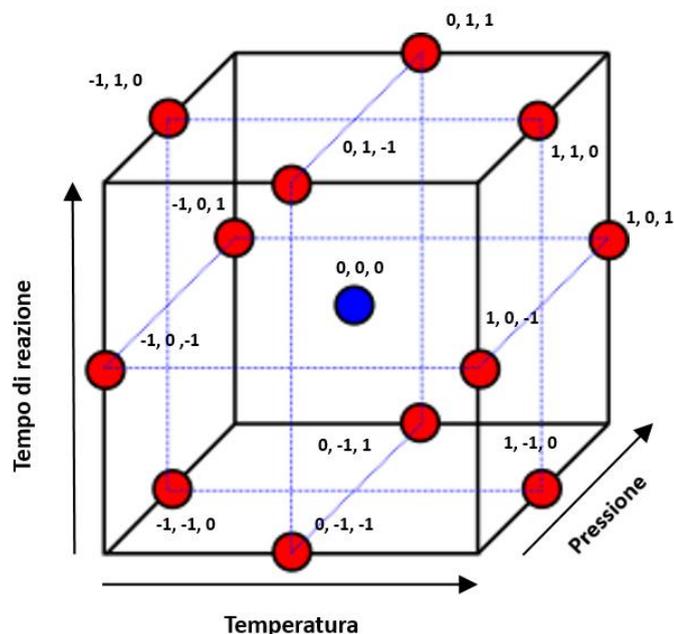
Design-Expert è un software statistico specializzato in design di progetti di esperimenti, offrendo test comparativi, screening e ottimizzazione. Utilizza l'ANOVA per stabilire la significatività statistica dei fattori con dei grafici e degli strumenti grafici che aiutano a identificare gli impatti dei fattori sui risultati (42). In particolare, le caratteristiche del software sono state impiegate per il design di un Box-Behnken (43). Nel campo della statistica, i design di Box-Behnken costituiscono schemi sperimentali adottati nella metodologia della superficie di risposta. Questi sono concepiti sulla base di due aspetti principali: il primo è quello di assegnare a ciascun fattore o variabile indipendente tre valori equidistanti, generalmente codificati come -1, 0, +1 ed il secondo è quello di assicurare che il design sia sufficientemente robusto per adattare un modello quadratico, comprendente termini quadrati, prodotti di due fattori e termini lineari (44).

Le tre variabili indipendenti utilizzate sono le tre condizioni operative di interesse ovvero temperatura, tempo di reazione e pressione. Nel dettaglio si è seguito il seguente schema:

**Tabella 6** Condizioni operative per le quali sono stati condotti gli esperimenti secondo il design Box-Behnken.

Temperatura	Tempo di reazione	Pressione	Valore codificato
190 °C	2 h	0 bar	-1
220 °C	4 h	12.2 bar	0
250 °C	6 h	24.4 bar	1

Lo schema presentato in Tabella 6 è necessario per riuscire a definire le combinazioni delle condizioni operative per le quali realizzare gli esperimenti in modo che il modello possa essere sfruttato dal software. Lo schema del design Box-Behnken è riportato in Figura 10, dove le reazioni vengono identificate dai tre valori codificati secondo l'ordine temperatura, tempo di reazione e pressione (es. 0, 0, 0 corrisponde a 220°C, 4h, 12.2bar).



**Figura 10** Box-Behnken delle combinazioni delle condizioni operative per eseguire le reazioni

Dal momento che l'algoritmo per il design è fortemente basata sul punto centrale (0, 0, 0), la reazione a 220°C, 4h e 12.2 bar è stata eseguita 5 volte per poi prendere come valori finali le medie dei diversi parametri analizzati. Inoltre, è stata eseguita un'ulteriore prova con le condizioni operative più elevate. Questo ha portato ad un numero totale di esperimenti prima di giungere all'algoritmo finale che è pari a 18. Di seguito sono state riportate le reazioni in termine di condizioni operative.

**Tabella 7** N° di prove per ogni combinazione di condizioni operative

N° di prove per ogni reazione	2 h			4 h			6 h		
	190°C	220°C	250°C	190°C	220°C	250°C	190°C	220°C	250°C
<b>0 bar</b>		1		1		1		1	
<b>12.2 bar</b>	1		1		5		1		1
<b>24.4 bar</b>		1		1		1		1	1

## 7. Materiali

Questa sezione è stata dedicata all'elenco dei materiali utilizzati per i diversi processi. Per facilitarne l'interpretazione sono stati raggruppati a seconda del loro utilizzo per le diverse reazioni e analisi.

**Tabella 8** Schema riassuntivo dei materiali utilizzati a seconda del diverso utilizzo

Impiego	Composto	Formula chimica
Reazione di depolimerizzazione riduttiva	Lignina kraft	-
	Zeolite y	-
	Etanolo	$C_2H_5OH$
	Acqua distillata	$H_2O$
	Idrogeno	$H_2$
Work-up del bio-olio	Etil acetato	$C_4H_8O_2$
	Solfato di sodio	$Na_2SO_4$
	Tetraidrofurano	$C_4H_8O$
GC-MS	Acetone	$C_3H_6O$
CHNS	Ossido di tungsteno	$WO_3$

### 7.1 Lignina kraft

Nel corso dell'intera ricerca di tesi, è stata impiegata la lignina Kraft commerciale (CAS: 8068-05-1) fornita da Sigma Aldrich proveniente da un legno di pino. La caratterizzazione di questa lignina è risultata fondamentale per comprendere la quantità effettiva che reagisce durante il processo di depolimerizzazione riduttiva.

In primo luogo, sono state condotte prove su tre campioni posti in stufa a una temperatura di circa 100°C. Per ciascun campione, è stato stimato il peso prima e dopo il periodo trascorso nella stufa, ovvero una notte. Questo approccio ha consentito all'acqua presente nei campioni di evaporare completamente, permettendo di stimare la percentuale di umidità dei campioni. La media delle tre prove ha portato alla conclusione che la percentuale di umidità della lignina utilizzata fosse il 7%, con una deviazione standard dello 0.2%. La lignina secca ottenuta è stata successivamente posta in un forno a 700°C per 6 ore con una rampa di riscaldamento pari a 25°C/min. Questa operazione è stata adottata con lo scopo di bruciare la lignina e lasciare sul crogiolo esclusivamente le ceneri. In questo modo con calcoli analoghi alla prova precedente si è stabilita la quantità di ceneri presenti nella lignina secca, pari al 28% con una deviazione standard del 6%. Per i calcoli sono stati quindi presi come riferimento su 500 mg di lignina kraft iniziale, 465 mg di lignina secca, di cui 335 mg risulta essere il peso daf, cioè quello effettivo senza la componente delle ceneri.

Successivamente è stato importante stimare il rapporto O/C. L'analisi elementare CHNS ha permesso di valutare i primi quattro componenti, riuscendo ad ottenere l'ossigeno come elemento mancante sulla percentuale totale. Nei risultati è stata considerata la parte di ceneri,

riuscendo ad ottenere sulla lignina la seguente composizione in percentuale:

**Tabella 9** Analisi elementare lignina Kraft da

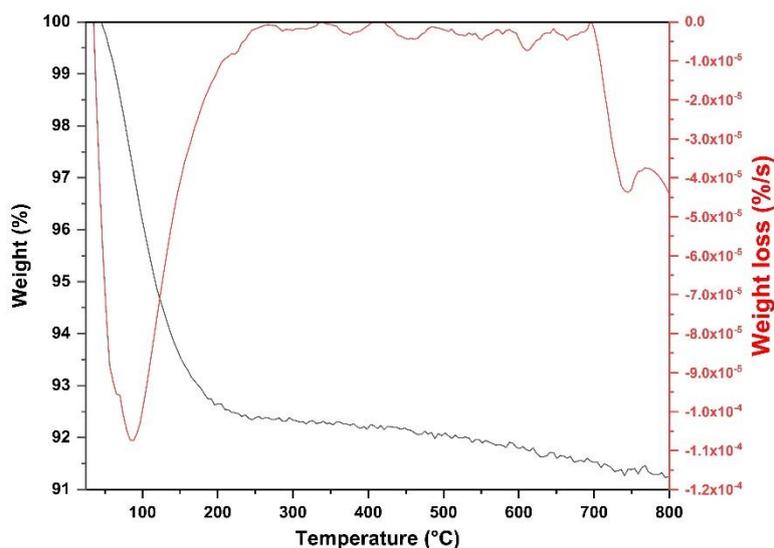
C	H	N	S	O
70.5	6.8	0.2	2.1	20.4

Sulla media di questi valori il rapporto O/C ottenuto risulta pari a 0.22 con una deviazione standard di 0.04.

## 7.2 Catalizzatore

Il catalizzatore utilizzato è la zeolite Y fornita da Alfa Aesar (CAS: 1318-02-1). Anche per il catalizzatore si è rivelata necessaria una caratterizzazione analoga a quella della lignina per valutarne l'umidità.

I risultati ottenuti dalla TGA evidenziano una percentuale di umidità del 8.8%.



**Figura 11** Risultati dell'analisi termogravimetrica sul campione di zeolite y utilizzato per le prove

## 7.3 Solventi

I solventi che sono stati utilizzati nella reazione sono acqua ed etanolo in un rapporto volumetrico 1:1. Lo scopo è stato quello di avere l'acqua come buon donatrice di idrogeno e l'etanolo come un ottimo solvente per la lignina. Per comprendere meglio i meccanismi di reazione e quanto effettivamente il solvente partecipi alla reazione, sono stati analizzati all'HPLC, i campioni di acqua ed etanolo prima e dopo la reazione con esclusivamente il catalizzatore e senza lignina alle condizioni operative che si sono rivelate migliori, ovvero 250°C per 6 ore a 21.4 bar. Il risultato ha evidenziato una conversione di etanolo pari al 1.8% sulla quantità iniziale. La stessa analisi è stata condotta alle stesse condizioni operative, ma con la pressione parziale di idrogeno pari a 0 bar. Il risultato è analogo, con una conversione di etanolo pari al 1.7%.

Inoltre, è stata valutata l'influenza che l'etanolo ha sul catalizzatore. Con una simulazione della reazione, ma senza lignina, si è visto che una parte di etanolo lasciava delle tracce di coke sul catalizzatore. Con la TGA è stato possibile stimare la percentuale di coke in funzione sia della quantità di catalizzatore raccolto sia della quantità di etanolo nel reattore. Nel caso del catalizzatore la percentuale è da attribuirsi al 25.8%, mentre nel caso dell'etanolo la quantità di coke formato è dello 0.2%.

Infine, per calcolare la solubilità della lignina nel solvente scelto è stata effettuata sperimentalmente una prova che ha consistito nell'unire 10 ml di acqua e 10 ml di etanolo con 500 mg di lignina, riproducendo quanto impiegato nella reazione. Pesato il solido non solubilizzato e sottraendolo dalla quantità iniziale, è stato possibile stimare che il 23% della lignina iniziale si fosse solubilizzato in acqua.

## 8. Metodi analitici

### 8.1 Micro-GC

La gas cromatografia è una tecnica che è stata utilizzata per l'analisi dei componenti del gas prodotto alla fine della reazione di depolimerizzazione riduttiva. Conoscendo la composizione del gas prima che inizi la reazione è stato possibile valutare come i reagenti finiscano in fase gassosa a seconda delle diverse condizioni operative. Il micro-gascromatografo impiegato è il MyGC della SRA Instruments S.p.A, Milano (ITA), che è dotato di due colonne capillari in parallelo a fronte delle diverse capacità di separazione.

- La colonna Molsieve 5A sfrutta l'Argon per separare  $H_2, O_2, N_2, CH_4$  e  $H_2O$ .  
 $T_{iniezione} = 85\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $T_{colonna} = 85\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{testa\ colonna} = 28\text{ psi}$  .
- La colonna poraPLUT U utilizza una corrente di He per separare  $O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, H_2O$  e  $C_4H_{10}$ .  
 $T_{iniezione} = 90\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $T_{colonna} = 80\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{testa\ colonna} = 30\text{ psi}$  .

Due detector TCD hanno il compito di rilevare il segnale in uscita e definire quindi una percentuale che viene successivamente normalizzata per i composti presenti nel gas. Lo strumento è collegato con il reattore batch con un meccanismo di rilascio della pressione. Per ottenere risultati il più precisi possibile, è fondamentale effettuare un numero di misurazioni sufficiente a eliminare possibili contaminazioni da prove precedenti. Pertanto, su sette misurazioni, la composizione finale è stata calcolata sulla media delle ultime tre. La temperatura e la pressione devono essere contenute per evitare un eventuale condensazione nello strumento, per cui si è optato per una temperatura inferiore ai 30 °C ed una pressione intorno ai 3 barg.

### 8.2 GC-MS

Se per l'analisi del gas è stato usato il micro-gas cromatografo, per l'analisi dell'olio estratto è stato impiegato il gas cromatografo di massa. Secondo questo strumento è possibile condurre l'analisi qualitativa e quantitativa delle diverse sostanze presenti nel campione. I composti vengono identificati attraverso il loro rapporto massa/carica e vengono rappresentati graficamente tramite picchi che ne determinano il tipo e la quantità. Questa identificazione avviene in base all'area specifica del picco, che riflette la concentrazione del composto analizzato. Lo strumento in questione è un gas cromatografo di massa 5975C Series GC/MSD System fornito dalla Agilent Technologies, il quale è dotato di una colonna capillare di 30m x 250  $\mu\text{m}$  x 0.25  $\mu\text{m}$  la quale è attraversata da un flusso di He con una portata pari a 0.60 mL/min. questa colonna è posizionata all'interno di un forno con una temperatura iniziale di 70°C ed una finale di 300°C. la temperatura iniziale viene mantenuta per 2 minuti per poi aumentare di 15°C/min fino alla soglia dei 200°C; dopo 1 minuto a questa temperatura, con una velocità di 10°C/min, si arriva alla temperatura finale con la quale il forno rimane stabile per 5 minuti. Il campione prima di essere analizzato viene precedentemente solubilizzato in acetone con una diluizione 1:100, inserito in un vial e mandato all'analisi.

Sebbene questo metodo sia stato utilizzato principalmente per l'analisi dell'olio estratto, la gas cromatografia di massa si è rivelata molto utile per altre analisi di contorno al fine di comprendere i diversi aspetti della reazione. È stato analizzato il solvente prima e dopo la prova senza reagente per valutarne il suo comportamento durante la reazione. Inoltre, si è

analizzata la risposta della solubilizzazione del guaiacolo, uno dei principali prodotti, a diverse concentrazioni per comparare i picchi ottenuti dell'analisi dell'olio e valutarne la concentrazione effettiva.

### 8.3 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica sperimentale utilizzata per studiare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo, esponendo il materiale a un ambiente controllato. Durante l'analisi, il campione viene gradualmente riscaldato, e vengono registrate la perdita o il guadagno di massa, consentendo di identificare cambiamenti nella composizione chimica, la presenza di impurità o la valutazione della stabilità termica del materiale analizzato. La misura può essere condotta sia in ambiente ossidante utilizzando ossigeno o aria, sia in ambiente inerte utilizzando elio o argon come flusso di gas. Per condurre questa analisi, è impiegato l'apparecchiatura TGA/SDTA851 fornita dalla Mettler Toledo. Per i test è stato scelto un ambiente ossidante dove la perdita di massa ottenuta da queste analisi è tipicamente associata a reazioni chimiche, come la combustione o la volatilizzazione di composti leggeri. I dati termogravimetrici raccolti durante l'analisi vengono rappresentati in un grafico, dove viene analizzata la curva termogravimetrica, dove la massa è in funzione della temperatura.

Nel contesto del progetto di tesi, la TGA stata utilizzata principalmente per valutare il catalizzatore sia prima che dopo la reazione. Questa valutazione ha mirato a determinare il recupero del catalizzatore, ossidando il char che si deposita durante la reazione, e a chiudere i bilanci relativi al processo. Il metodo prevedeva una portata di aria di 50 ml/min ed un riscaldamento da 25 °C a 900 °C con una rampa di temperatura pari a 20 °C/min, rimanendo a 800 °C per 10 minuti. Infine, è stata impiegata l'analisi termogravimetrica per esaminare il campione di bio olio finale ottenuto dalla prova con la maggiore resa. Nel dettaglio, il metodo prevedeva l'utilizzo di una portata di argon di 50 ml/min, con un riscaldamento fino a 800°C attraverso una rampa di temperatura di 10°C/min. Come nel caso precedente, la temperatura finale è stata mantenuta per 10 minuti.

### 8.4 FTIR

L'analisi FTIR (Fourier Transform Infrared) è stata impiegata per esaminare la firma spettrale delle molecole presenti nel campione, offrendo una visione generale della sua composizione chimica. Con la radiazione infrarossa, le molecole assorbono le radiazioni della lunghezza d'onda specifica e i livelli di energia passano da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato. Successivamente, attraverso l'identificazione delle specifiche bande di assorbimento, sono state ottenute dettagliate informazioni sulle interazioni molecolari e sulla struttura chimica del materiale in esame. L'analisi ha quindi lo scopo di analizzare le interazioni molecolari tra le molecole di bio olio presenti nei campioni ottenuti dalla reazione di depolimerizzazione. A fronte delle interazioni molecolari e dell'analisi al GC-MS è possibile avere un quadro generale della composizione complessiva del bio-olio. In questa analisi FTIR, è stato impiegato lo spettrometro Tensor 27 fornito dalla Bruker come apparecchiatura principale. Lo spettro è stato registrato in unità di assorbanza con 32 scansioni, nell'intervallo di lunghezze d'onda da 7500 a 370  $cm^{-1}$ , e con una risoluzione di 1  $cm^{-1}$ .

## 8.5 CHNS Elemental analyzer

Gli analizzatori elementari CHNS rappresentano un mezzo per la determinazione rapida di C, H, N e S in matrici organiche e altri tipi di materiali. La loro capacità di adattarsi a diverse tipologie di campioni conferisce agli analizzatori elementari CHNS una notevole versatilità nell'analisi di elementi, risultando particolarmente utili per esaminare la composizione elementare dei campioni di bio-olio e condurre un'analisi sulla lignina kraft utilizzata come reagente. Questo approccio ha permesso di ottenere un'analisi dettagliata, consentendo la definizione accurata dei bilanci degli elementi, con particolare attenzione al carbonio. Il principio di funzionamento di questa apparecchiatura si basa su un processo di combustione ad alta temperatura (circa 1000 °C), in cui il carbonio, l'idrogeno, l'azoto e lo zolfo presenti nel campione vengono convertiti rispettivamente in biossido di carbonio, acqua, gas azoto/ossidi di azoto e biossido di zolfo. La combustione viene facilitata aggiungendo dell'ossido di tungsteno nel campione. I prodotti della combustione, portati fuori dalla camera di combustione attraverso un gas inerte come l'He, passano su un riscaldato (circa 600 °C) rame ad alta purezza. Questo rame svolge la funzione di eliminare eventuali residui di ossigeno non consumati durante la combustione iniziale e di convertire gli ossidi di azoto in gas azoto. Il rilevamento dei gas avviene mediante una separazione tramite GC, seguita dalla quantificazione tramite una rivelazione a conduzione termica. Questo processo consente di determinare con precisione la composizione elementare del campione, compreso l'ossigeno, il cui contenuto è dedotto in base agli altri elementi (45).

## 8.6 HPLC

La cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) è una tecnica avanzata derivata dalla cromatografia liquida su colonna. Questo metodo separa composti in un solvente sfruttando l'affinità tra una "fase stazionaria" e una "fase mobile" che fluisce attraverso la colonna. La sostanza più affine alla fase stazionaria impiega più tempo per attraversare la colonna rispetto a una sostanza con bassa affinità. Il campione viene iniettato all'inizio della colonna e spinto attraverso la fase stazionaria dalla fase mobile, utilizzando pressioni elevate. Un rilevatore e un calcolatore analizzano continuamente l'uscita della colonna per quantificare e identificare le sostanze tramite un cromatogramma. I campioni analizzati sono stati diluiti in acqua distillata in un rapporto 1:10. I vantaggi includono dimensioni ridotte della colonna, velocità costante di eluizione e bassa quantità di campione necessaria; tuttavia, l'HPLC è più costoso rispetto alla cromatografia su colonna tradizionale.

## 9. Procedura sperimentale

Le procedure sperimentali principali adottate in laboratorio includono, oltre alle analisi condotte con diverse apparecchiature, la reazione di depolimerizzazione e il successivo work-up, dove quest'ultimo è finalizzato alla separazione dei prodotti ottenuti. Nei paragrafi successivi, approfondiremo entrambi questi aspetti.

### 9.1 Reazione di depolimerizzazione riduttiva

La reazione di depolimerizzazione riduttiva della lignina è stata condotta in un reattore batch prodotto dalla Parr Instruments Co. (USA), fornito di un controllore di pressione ed un controllore di temperatura. Il volume del reattore è pari a 73 ml, di cui 23 ml sono di linee gas.

Nel reattore sono stati inseriti i seguenti reagenti:

**Tabella 10** Elenco dei reagenti impiegati per la reazione di depolimerizzazione riduttiva

Reagente	Quantità
Lignina Kraft	500 mg
Zeolite Y	100 mg
H <sub>2</sub> O	10 mL
EtOH	10 mL

Dopo aver aggiunto la soluzione di reagenti nel recipiente del reattore, questo è stato fissato al supporto mediante morse, garantendo la stabilità necessaria per gestire i diversi livelli di pressione. Prima di avviare la reazione, è stata eseguita un'inertizzazione utilizzando azoto gassoso, con tre cicli di pressurizzazione e depressurizzazione. Successivamente, è stato introdotto l'idrogeno, anch'esso sottoposto a iniziale pressurizzazione, depressurizzazione e prova di tenuta, al fine di raggiungere la pressione operativa richiesta per la prova. Per le prove a pressione parziale di idrogeno pari a 0 bar, si è limitati all'inertizzazione con azoto, mantenendo così una pressione ambiente con un'atmosfera di azoto gassoso. Dopo aver pressurizzato il reattore, la girante è stata regolata a una velocità di 350 rpm per assicurare una miscelazione efficace e una reazione omogenea. Successivamente, posizionata la camicia attorno al reattore, la temperatura è stata portata al valore desiderato per la reazione, procedura che tipicamente richiede circa 30 minuti. Da questo punto in poi, la reazione può proseguire per il periodo stabilito, fino a quando la camicia viene rimossa e la camera viene raffreddata. Il raffreddamento avviene prima in aria e poi con un bagno di acqua fredda a partire da circa 120 °C per evitare problemi meccanici al reattore in acciaio dovuti allo sbalzo termico.

### 9.2 Work-up del bio-olio

Dopo il completamento della reazione e il raffreddamento della camera, si procede immediatamente con la prima analisi, focalizzata sui gas prodotti. Inizialmente, si registra la

pressione alla temperatura finale di raffreddamento, dati essenziali per i calcoli successivi. Successivamente, il reattore viene depressurizzato fino a raggiungere pressioni minime, approssimativamente 3 barg. Questa operazione è cruciale per evitare complicazioni al micro-GC, il quale riceve i gas attraverso un sistema di valvole connesse direttamente al reattore. Dopo l'analisi, è possibile depressurizzare completamente il reattore e rimuovere le morse per raccogliere il prodotto nella soluzione. Quest'ultimo viene raccolto in una falcon, alla quale viene aggiunto l'etil acetato. Questo solvente è utilizzato per lavare accuratamente il reattore e la girante, eliminando eventuali residui di prodotto. L'etil acetato è principalmente impiegato per solubilizzare il bio-olio, facilitandone l'estrazione dalla soluzione e dal residuo solido. Una volta raccolto il prodotto, è necessario separare la fase solida da quella liquida. A tale scopo, si procede con una centrifugazione della falcon per 5 minuti a 5000 rpm, affinché il solido si depositi completamente sul fondo. Questo processo permette di raccogliere il liquido in un becher, mentre il solido rimane sul fondo della falcon.

Il solido potrebbe ancora contenere residui, soprattutto di prodotto; pertanto, si procede con una prima centrifugazione utilizzando circa 30 ml di etil acetato alle stesse condizioni precedentemente menzionate. Il risultato di questa centrifugazione viene successivamente combinato con tutto il prodotto liquido ottenuto, garantendo così la raccolta completa del bio-olio per la successiva separazione. Per completare la pulizia definitiva del solido, si effettua un'ultima centrifugazione utilizzando tetraidrofurano, il quale viene successivamente raccolto e lasciato evaporare. Questo processo consente di valutare eventuali residui rimasti sulla fase solida. Il solido viene conservato nella falcon utilizzata per i lavaggi e viene successivamente essiccato in stufa. Questa procedura permette di determinarne il peso e di raccogliere il solido per l'analisi tramite TGA.

Per quanto riguarda il becher contenente i residui, l'obiettivo è separare acqua ed etanolo, che contengono residui di kraft lignin non reagita, dalla miscela di bio-olio ed etil acetato. Poiché queste due fasi sono separate e non miscibili, è possibile utilizzare un imbuto separatore per raccogliere la fase più pesante dal fondo, che consiste in acqua ed etanolo. In questo modo, la fase leggera può essere raccolta in un altro becher. La fase pesante, caratterizzata da un colore scuro a causa della presenza di lignina non reagita, può essere ulteriormente trattata per eliminare eventuali tracce di bio-olio. Questo viene fatto ripetendo il processo con l'imbuto separatore e aggiungendo ulteriore etil acetato. Dopo questo passaggio, è possibile lasciare evaporare acqua ed etanolo, ottenendo la quantità di lignina non reagita presente nella reazione e completando così i bilanci.

Per ottenere una separazione completa del bio-olio dall'etil acetato, viene impiegato il rotavapor, un'apparecchiatura che consente l'evaporazione completa del solvente, consentendo di raccogliere il prodotto finale. Tuttavia, un possibile inconveniente potrebbe essere la presenza residua di tracce d'acqua, che potrebbero compromettere la purezza del prodotto. Pertanto, prima di utilizzare il rotavapor, si aggiunge solfato di sodio alla soluzione, il quale assorbe completamente l'acqua. Successivamente, la soluzione viene filtrata utilizzando filtri Whatman 5 da 55 mm, filtrando il liquido in una beuta collegata ad una pompa.

Il campione filtrato può quindi essere introdotto nel rotavapor a una pressione di circa 130 mbar, con una rotazione di 170 rpm e ad una temperatura del bagno d'acqua di circa 45°C. Al termine del processo, il bio-olio ottenuto può essere pesato e successivamente trasferito in un porta-campioni, utilizzando acetone come solvente. Quest'ultimo solubilizza il bio-olio e successivamente evapora, lasciando il campione stoccato nel porta-campioni.

Per riassumere, i prodotti ottenuti dal work-up e che possono quindi essere studiati sono: il gas, la parte di lignina non reagita, il solido, il residuo presente sul solido ed il bio olio.

## 10. Risultati

### 10.1 Resa in bio olio

La resa di bio olio ottenuta dalla reazione di depolimerizzazione riduttiva è stata valutata tramite la seguente formula:

$$\text{Resa \%} = \frac{\text{peso netto di bio olio}}{\text{peso iniziale lignina daf}} \cdot 100 \quad [1]$$

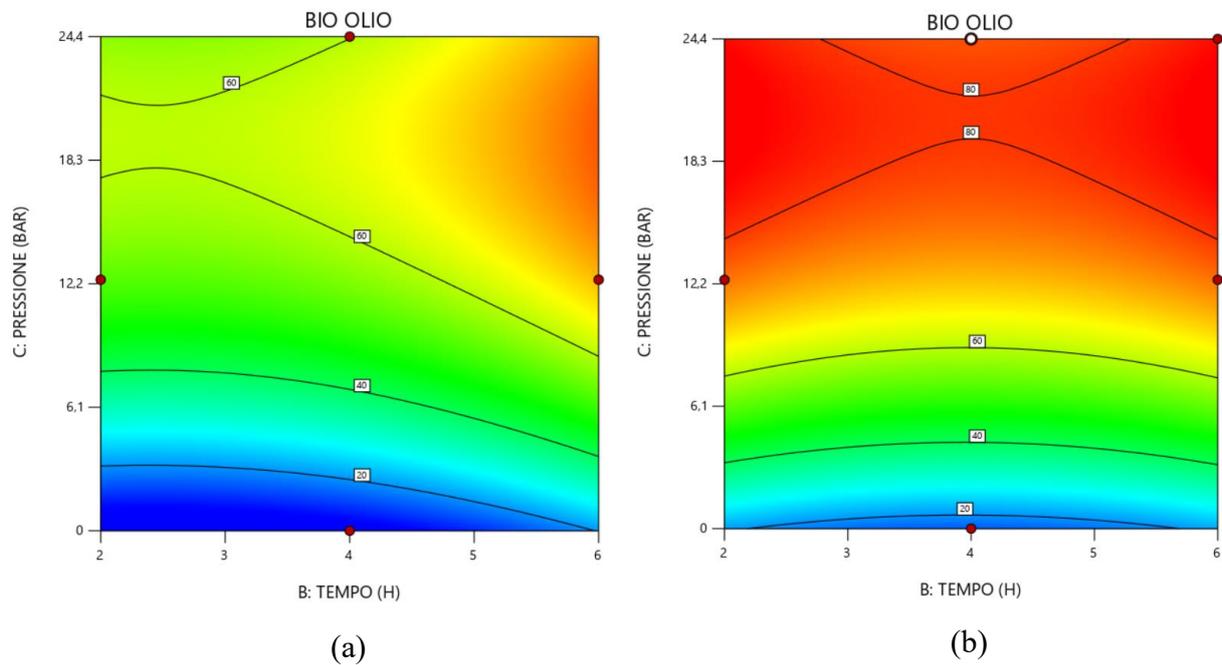
Come peso iniziale della lignina è stato considerato il peso daf, e per ogni prova sono stati ottenuti risultati differenti. Come prova centrale sono state effettuate cinque prove, dalle quali è stata calcolata una media da utilizzare come valore di riferimento. I risultati per le diverse prove eseguite sono riassunti in Tabella 11.

**Tabella 11** Rese per ogni prova alle diverse condizioni operative

		<b>0 bar</b>	<b>12.2 bar</b>	<b>24.4 bar</b>
<b>2 h</b>	<b>190 °C</b>		50 %	
	<b>220 °C</b>	9 %		68 %
	<b>250 °C</b>		77 %	
<b>4 h</b>	<b>190 °C</b>	11 %		61 %
	<b>220 °C</b>		61 %	
	<b>250 °C</b>	13 %		78 %
<b>6 h</b>	<b>190 °C</b>		67 %	
	<b>220 °C</b>	15 %		80 %
	<b>250 °C</b>		84 %	76 %

Si osserva che la pressione parziale di idrogeno è la condizione operativa che ha il maggiore impatto sui risultati dell'analisi, in quanto aumentando la quantità di idrogeno la depolimerizzazione riduttiva è più spinta. Inoltre, aumentando la temperatura ed il tempo di reazione, si registra un incremento della resa ottenuta. Questi risultati sono osservabili analizzandoli tramite il software Design Expert 13. Dal software è stato possibile, in primo luogo, analizzare le variazioni di resa al variare delle tre condizioni operative e successivamente definire un'equazione capace di riassumere la correlazione tra esse.

Per rappresentare nel modo più efficace la correlazione tra esse vengono riportate le superfici 3D sia alla temperatura di reazione minima sia a quello massima, in funzione dei valori della pressione e del tempo:



**Figura 12** Evoluzione del contour della resa dalla temperatura di 190°C (a) alla temperatura di 250°C (b)

Per ottenere queste relazioni, è necessario fondarsi su un modello che descriva il sistema in questione. Il modello ottenuto ha registrato un P-value inferiore allo 0.05 ed un F-value pari a 23.59, il che indica che la probabilità che il esso sia basato sul rumore è inferiore allo 0.01%. Questo suggerisce una buona affidabilità del modello nel descrivere le relazioni tra le variabili considerate. Inoltre, la precisione del modello si può notare dai valori di  $R_{pred}^2$  e  $R_{adj}^2$  rispettivamente pari a 0.82 e 0.94; questi valori indicano un'elevata nel predire i risultati e una buona capacità di adattamento ai dati. Inoltre, i residui che rimangono nell'intervallo per essere considerati esclusivamente a variazioni dovute al fattore umano. Infine, è possibile definire un'equazione che descriva il modello. Questa equazione si basa sulle correlazioni tra le condizioni operative, che vengono considerate come variabili:

A = Temperatura

B = Tempo

C = Pressione

Il modello attribuisce dei valori per creare l'equazione in funzione di A, B, C, AB, AC, BC,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ . Quindi, l'equazione diventa:

$$Resa = 94.6 - 1.12A + 7B + 4.9C - 0.07AB + 0.005AC - 0.01BC + 0.003A^2 + 1.36B^2 - 0.15C^2 \quad (2)$$

## 10.2 Composizione

I campioni di bio-olio sono stati analizzati successivamente tramite GC-MS, e i risultati mostrano una notevole variazione in base alle diverse condizioni operative applicate. In Figura 13 sono riportati i nove principali componenti per ogni prova in percentuale, insieme al numero totale di componenti identificati. Emergono alcune considerazioni interessanti riguardo ai diversi risultati ottenuti.

In primo luogo, si osserva che l'assenza di idrogeno ha un impatto significativo sui risultati dell'analisi. Ad esempio, per le prove condotte a 0 bar si identificano un numero elevato di elementi, principalmente composti pesanti come il retene, ad eccezione del caso a 190°C che mostra un comportamento simile ai casi in presenza di idrogeno. Essi, infatti, presentano come caratteristica comune una percentuale predominante di guaiacolo, il cui contenuto però diminuisce all'aumentare della temperatura e del tempo di reazione, a vantaggio del suo derivato, il 4-etilguaiacolo, che diventa il composto principale nei casi a 250°C.

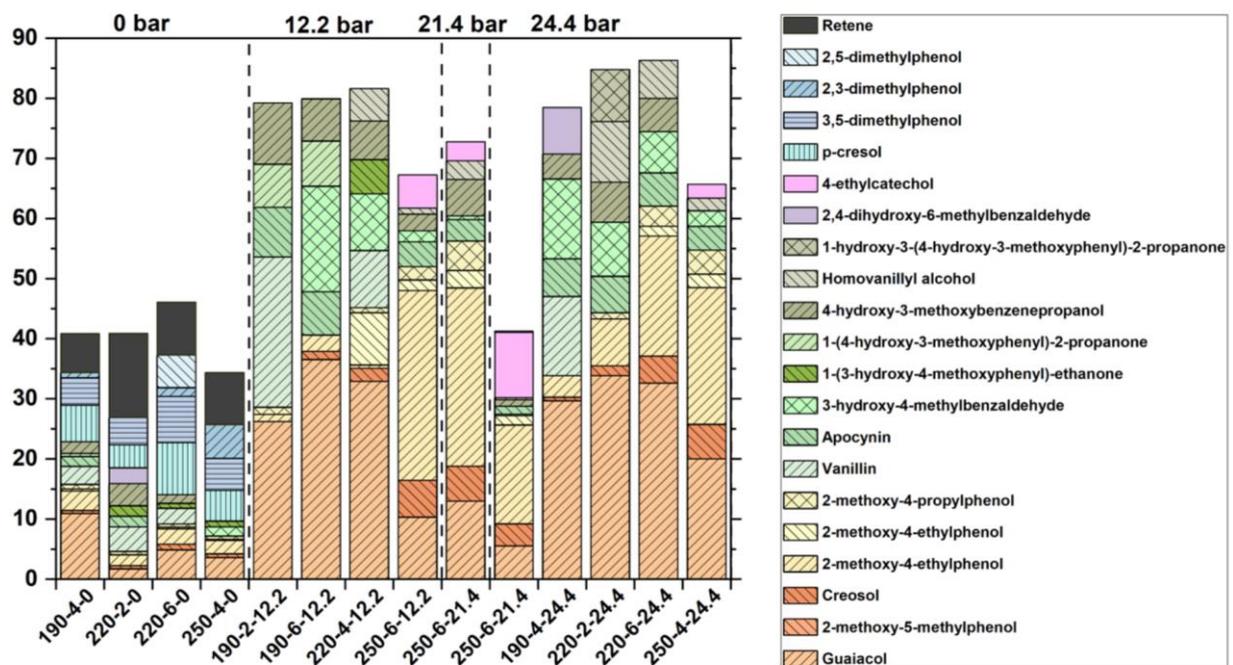
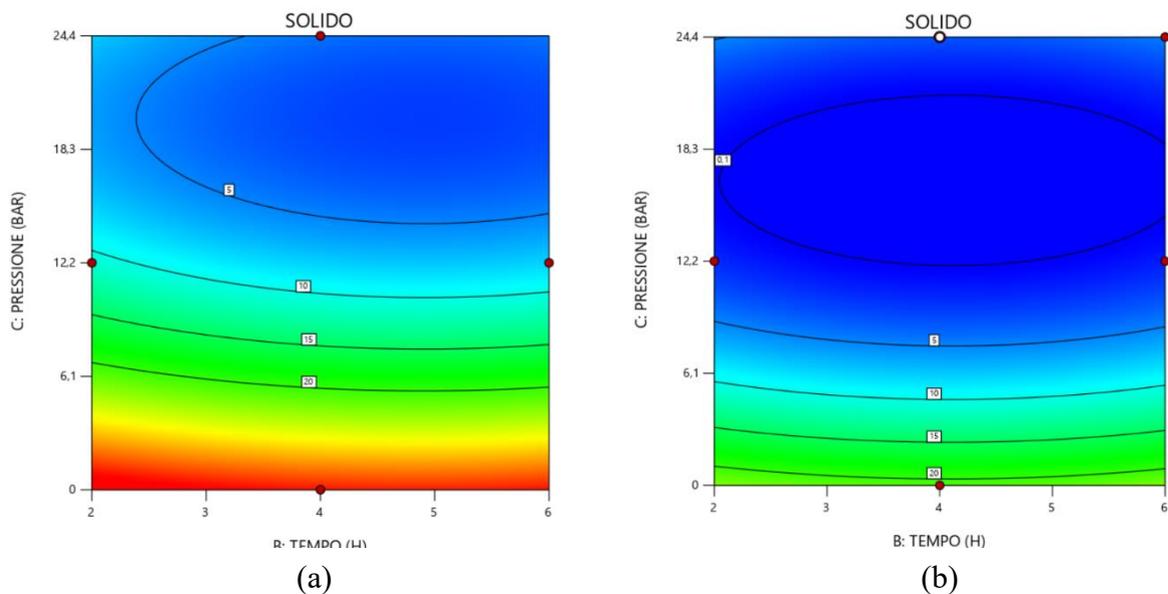


Figura 13. Composizione bio olio per le diverse condizioni operative applicate

## 10.3 Catalizzatore

Anche per il catalizzatore ottenuto dopo la reazione, sono stati esaminati i risultati, inclusa un'analisi tramite TGA. Si è osservato che la quantità di char accumulata sul catalizzatore varia principalmente in funzione di due fattori: la pressione, con un maggiore accumulo di char a pressioni basse, e la temperatura, con un aumento dell'accumulo di char all'aumentare della temperatura. I risultati sono stati studiati in relazione al peso della lignina da iniziale, utilizzando lo stesso approccio applicato per il bio olio tramite il software Design Expert 13. Di seguito, sono riportati i contorni che mostrano le relazioni tra le tre diverse condizioni operative, focalizzandosi in particolare sulle condizioni di temperatura minime e massime.



**Figura 14** Evoluzione del contour della percentuale di char dalla temperatura di 190°C (a) alla temperatura di 250°C (b)

Il modello ottenuto presenta un P-value inferiore allo 0.05 ed un F-value pari a 41.56 con i valori di  $R^2_{pred}$  e  $R^2_{adj}$  rispettivamente pari a 0.80 e 0.955. Da questi parametri, l'equazione ottenuta per descrivere il comportamento è la seguente:

$$Resa = 136.1 - 0.62A - 6.1B - 5C - 0 + 0.01AB + 0.009AC + 0.0007A^2 + 0.41B^2 + 0.08C^2 \quad (3)$$

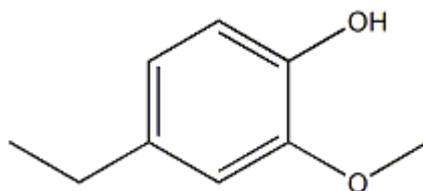
Con A, B, e C rispettivamente temperatura, tempo e pressione, come nel caso precedente.

#### 10.4 Analisi del caso ottimale

Sulla base dei risultati ottenuti con il software sul modello creato, è stato osservato che la resa massima si raggiunge a una temperatura di 250°C, per una durata di 6 ore e una pressione di 21.4 bar. Questo è evidente sia dai contour ottenuti, che dall'equazione, la quale predice un rendimento del 83.3% con una deviazione standard del 5.8%. Di conseguenza, è stata condotta la reazione a queste nuove condizioni operative per verificare l'efficienza e la validità del modello, nonché per studiare le varie caratteristiche del processo.

##### 10.4.1 Resa e composizione

Il risultato ottenuto dalla reazione "250°C-6h-21.4bar" è di una resa pari al 81.3% con una deviazione standard del 2.8%. Il risultato conferma quello del modello come combinazione di condizioni operative per le quali si ottiene la massima resa. A fronte di questa analisi è stato possibile procedere ad analizzare la composizione del campione. I risultati, presenti in APPENDICE, evidenziano una percentuale di 4-etilguaiacolo del 26%, oltre ad un 11% di guaiacolo.



**Figura 15** Molecola di 4-etil-guaiacolo

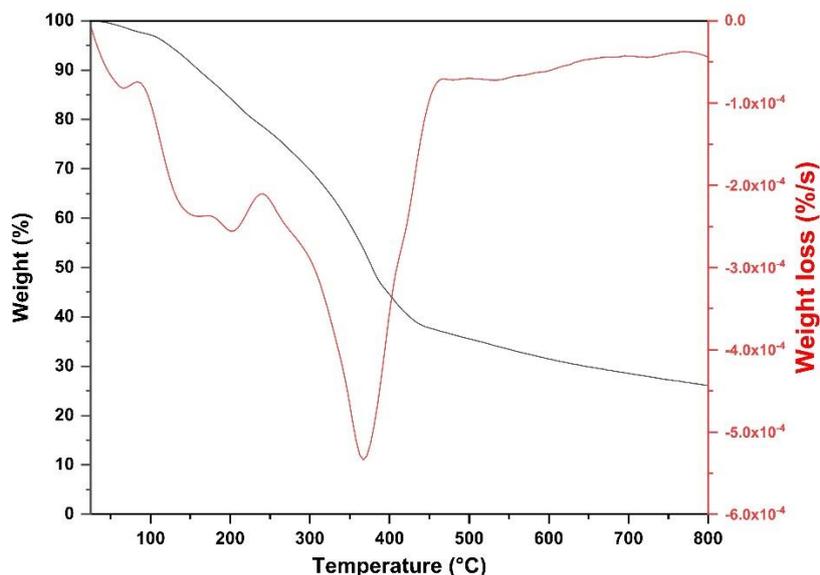
Successivamente, oltre alla composizione, è stata valutata su tre campioni l'analisi elementare del bio olio, riassunta in Tabella 12 con le relative percentuali:

**Tabella 12** Composizione elementare del bio olio di resa massima

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>O</b>
%	65.07	6.21	0.58	0.47	27.68
Std.dv	1.17	0.13	0.27	0.05	1.14

Il rapporto O/C ottenuto è pari a 0.32 con una deviazione standard di 0.02.

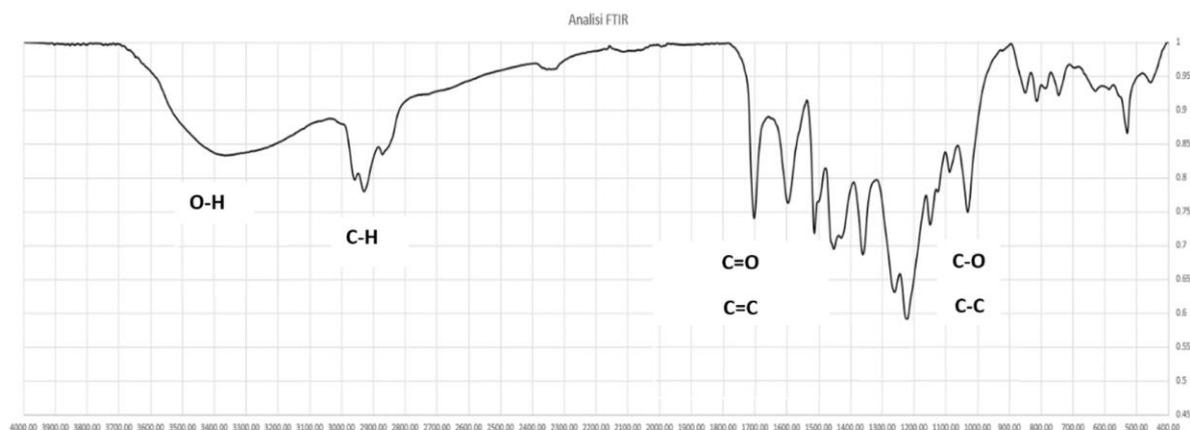
Inoltre, l'analisi della TGA ha evidenziato una componente organica volatile attorno al 75% come si può notare in Figura 16:



**Figura 16** Analisi termogravimetrica del campione di bio olio ottenuto alle condizioni di 250°C-6h-21.4bar

Infine, per completare l'analisi, sono stati impiegati gli infrarossi al fine di valutare i tipi di legame presenti nel campione. Si può notare un'elevata presenza di legami singoli e doppi di

tipo C-C e C-O rappresentati dai picchi tra i 1000 e i 1800  $cm^{-1}$ . A lunghezze d'onda più elevate si hanno 2 altri tipi di legami presenti: intorno ai 2900 e i 3000  $cm^{-1}$  si notano i picchi degli alcani, mentre nel range dai 3300 ai 3500  $cm^{-1}$  si può notare il picco dei gruppi ossidrilici. Il grafico dello FTIR finale è riportato in Figura 17:



**Figura 17** Analisi FTIR per valutare i tipi di legami che costituiscono il bio olio finale

#### 10.4.2 Gas

I dati ottenuti dal gas cromatografia hanno evidenziato diversi aspetti del gas.

Innanzitutto, partendo da una composizione iniziale idealmente al 100% di idrogeno, si è ottenuto una composizione finale riportata in Tabella 13 Percentuale sulla composizione della fase gassosa per la reazione a 250°C-6h-21.4bar:

**Tabella 13** Percentuale sulla composizione della fase gassosa per la reazione a 250°C-6h-21.4bar

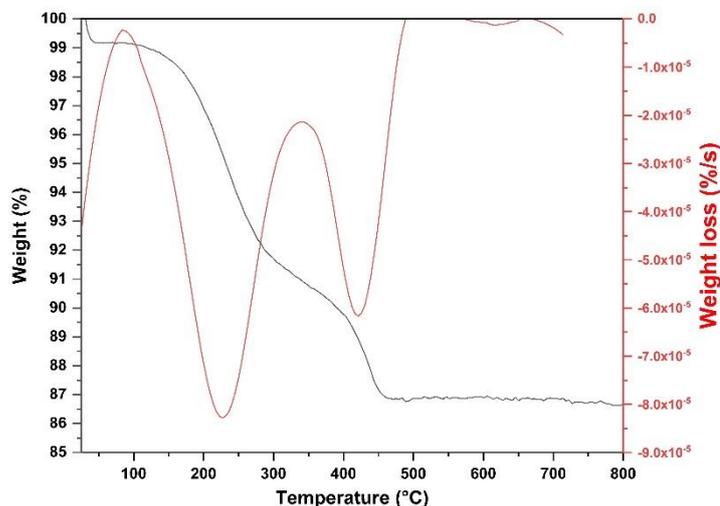
	H2	CH4	CO	CO2	C2H4	C2H6	C3H8	H2O	EtOH
% vol.	92.48 %	0.05 %	0.2 %	2.99 %	0.03 %	0.01 %	0.01 %	1.75 %	2.48 %

Su queste percentuali è possibile stimare la percentuale di gas prodotto escludendo i componenti già presenti come idrogeno, acqua ed etanolo. In questo modo si può stimare solo un 3.3%vol di gas prodotti dalla reazione, di cui il 90.3%vol è costituito da CO2. Questo fa sì che il peso molecolare del gas prodotto sia simile a quello dell'anidride carbonica, ossia 42.5 g/mol.

Infine, è stato possibile valutare il consumo di idrogeno; su tre prove effettuate è stata calcolata una percentuale di moli di idrogeno consumate pari al 7.2% con una deviazione standard di 0.02. Questo si traduce in un rapporto tra le moli di idrogeno consumate e le moli di carbonio nell'etanolo pari a 0.14. L'uptake di idrogeno, invece, ovvero il rapporto tra le moli di idrogeno consumate e le moli di carbonio nella lignina è pari a 0.17 con una deviazione standard di 0.05.

### 10.4.3 Catalizzatore

Il catalizzatore ottenuto, dopo essere stato lavato, per estrarre tutto il bio olio, ed asciugato, è stato analizzato per valutare quanta parte organica volatile si fosse depositata su di esso durante la reazione. L'analisi con la TGA ha evidenziato un 13% di parte volatile che, in funzione dei 57 mg ottenuti come peso complessivo del catalizzatore raccolto, costituiscono il 4.9% della lignina da iniziale, con una deviazione standard del 3.7%.



**Figura 18** Analisi termogravimetrica del campione di catalizzatore ottenuto alle condizioni di 250°C-6h-21.2bar

### 10.4.4 Residuo

L'ultimo prodotto analizzato è la soluzione di acqua ed etanolo, ottenuta dalla separazione con la fase di etil acetato e bio-olio. Questa fase contiene la parte di lignina non reagita. Una volta evaporata la parte liquida, è stato possibile calcolare la quantità di lignina non reagita, che si è rivelata essere del 17.7% sul peso da iniziale. Inoltre, è stata eseguita un'analisi al CHNS, i cui risultati sono riportati in percentuale in Tabella 14.

C	H	N	S	O
37.0	3.0	0.1	1.7	58.2

**Tabella 14** Composizione del residuo non reagito della reazione a 250°C-6h-21.4bar

Il rapporto O/C in questo caso è pari a 1.57 con una deviazione standard di 0.11.

### 10.4.5 Resa al carbonio e bilanci

L'ultimo aspetto importante che è stato affrontato per comprendere al meglio il meccanismo di reazione e verificare che i calcoli siano stati effettuati nella maniera corretta, è stato il bilancio sul carbonio.

Il bilancio sul carbonio è stato calcolato su tutti i diversi prodotti ottenuti dalla reazione ed infine sommato. Partendo dall'olio, prodotto principale, è stato possibile utilizzare la seguente formula basata sui risultati precedenti:

$$Resa\ olio \cdot \frac{\% C\ nell'olio\ dry}{\% C\ nella\ lignina\ daf} \quad (4)$$

Il risultato di questa equazione è di una resa al carbonio pari a 73.3% con una deviazione standard di 0.025.

Lo stesso procedimento è stato applicato al gas, al residuo ed al catalizzatore sostituendo in tutti i casi i dati al numeratore a seconda dei rispettivi casi.

Ciò che si ottiene è riportato in Tabella 15.

**Tabella 15** Bilancio al carbonio sui prodotti ottenuti in funzione della quantità iniziale

<b>Resa C in</b>	<b>Media (%wt)</b>	<b>Deviazione standard</b>
<b>Olio</b>	75.2%	6.8%
<b>Gas</b>	7 %	1.4%
<b>Residuo solido</b>	15.9 %	1.7%
<b>Char sul catalizzatore</b>	3.2 %	-
<b>Totale</b>	101.2 %	4.5%

Il risultato supera il 100 % di conseguenza è possibile ipotizzare che l'etanolo effettivamente reagisca cedendo degli atomi di carbonio al prodotto.

## 11. Conclusioni

La lignina, spesso considerata un sottoprodotto dei processi industriali, emerge come un'alternativa promettente ai combustibili fossili, i cui impatti ambientali possono essere problematici. Grazie alla sua abbondanza naturale e alla composizione ricca di composti aromatici, la lignina si presenta come una risorsa versatile, adatta per sostituire il petrolio e per la produzione di sostanze chimiche cruciali per le industrie. Una strategia chiave per valorizzare la lignina è la sua depolimerizzazione catalizzata da zeoliti, un processo che offre elevate rese di bio-olio e contribuisce alla sostenibilità ambientale, riducendo la dipendenza dai combustibili fossili.

Nel presente studio, si è condotta un'analisi sia del prodotto ottenuto che del meccanismo di reazione, fondamentale per lo sviluppo industriale. Inizialmente, sono state eseguite prove mediante varie combinazioni di condizioni operative al fine di sviluppare un modello che potesse generalizzare il comportamento della reazione di depolimerizzazione riduttiva della lignina kraft catalizzata dalla zeolite. Le tre variabili operative considerate nel modello sono state la temperatura, la pressione e il tempo di residenza.

È stato, prima di tutto, possibile valutare l'effetto delle variazioni delle condizioni operative sulla resa della reazione. Inizialmente, è stata analizzata la lignina iniziale, caratterizzata da una percentuale di umidità del 7% e una di ceneri del 28%, il che ha permesso di concentrarsi sui calcoli relativi alla frazione di lignina daf. È emerso che la pressione parziale di idrogeno gioca un ruolo determinante: a 0 bar, in un ambiente di azoto alla pressione atmosferica, l'assenza di idrogeno influisce negativamente sulla resa, poiché la depolimerizzazione con idrogeno non avviene. Di conseguenza, si osserva una depolimerizzazione pressoché termica, con la produzione di un olio ricco di componenti pesanti, tra cui il Retene risalta per la sua predominanza.

Per quanto riguarda le altre due condizioni operative, si è osservato un aumento della resa all'aumentare di esse, con un incremento tra il 10% ed il 25% in risposta all'aumento della temperatura, e tra il 5% ed il 15% in seguito al prolungamento del tempo di reazione.

In questi range di percentuale, si è notato un incremento maggiore direttamente proporzionale all'aumento della pressione.

Tuttavia, è stata notata una differenza sostanziale nella composizione dell'olio finale. Similmente ai casi a 0 bar, sono state condotte analisi sulla composizione che hanno evidenziato risultati più promettenti. Il guaiacolo è risultato essere il componente predominante, tuttavia, con l'incremento della temperatura e del tempo di permanenza, la sua presenza tende a diminuire a vantaggio del 4-etilguaiacolo.

L'impiego del software Design Expert 13 ha consentito di sviluppare un modello con una bassissima incertezza, permettendo di individuare il punto di massima resa. Le condizioni operative identificate sono state una temperatura di 250°C, una pressione di 24.4 bar e un tempo di reazione di 6 ore. Nonostante questa configurazione non sia stata testata sperimentalmente, una volta eseguita, ha confermato il modello prevedendo una resa di circa l'80%.

Successivamente, è stata condotta un'analisi dell'olio ottenuto nelle condizioni ottimali, rilevando la presenza di una percentuale di 4-etil-guaiacolo del 26% accompagnata da una significativa quantità di guaiacolo, intorno all'11%.

La fase successiva della ricerca si è focalizzata sull'analisi del caso di massima resa e sul meccanismo di reazione. Una delle sfide rilevanti dal punto di vista industriale è stata identificata nel riciclo del catalizzatore. È stato osservato che, una volta separato dai prodotti, il catalizzatore presenta un 13% di composti organici volatili

Per quanto riguarda il solvente, sono state condotte prove senza lignina al fine di esaminare l'interazione tra il solvente e il catalizzatore. Si è rilevata una conversione dell'etanolo piuttosto bassa, pari al 1.8%, mentre sul catalizzatore si è depositato un 25.8% di coke.

Per quanto riguarda i gas prodotti durante la reazione, è stata calcolata la percentuale di ciascun gas, con la CO<sub>2</sub> che costituisce il 94.4% del totale dei gas prodotti, mentre la somma totale dei gas rappresenta il 3.3%.

Inoltre, è stata valutata la quantità di fase solida, principalmente lignina non reagita, disciolta nel solvente iniziale e separata dal prodotto durante il processo di work-up. Rispetto alla fase iniziale secca, questa percentuale si attesta intorno al 17.7%w.t.

Dai risultati ottenuti emerge che il processo di depolimerizzazione riduttiva della lignina potrebbe costituire una valida alternativa per la produzione di biocombustibili competitivi rispetto a quelli derivanti da fonti non rinnovabili, grazie ai risultati positivi ottenuti. Questi risultati forniscono un solido punto di partenza per ulteriori studi finalizzati all'ottimizzazione dei prodotti mediante idrodeossigenazione, aprendo così la strada alla realizzazione di un processo di produzione di prodotti ad alto valore aggiunto a partire da uno scarto come la lignina.

## Bibliografia

1. Agency, Energy Information. Annual Energy Outlook. *Total Energy Supply, Disposition and Price Summary*. [Online] 2023.  
<https://www.eia.gov/outlooks/aeo/data/browser/#/?id=1-AEO2023&region=0-0&cases=ref2023&start=2021&end=2030&f=A&linechart=ref2023-d020623a.4-1-AEO2023~ref2023-d020623a.3-1-AEO2023&ctype=linechart&sourcekey=0>.
2. Han Wei, Yan Yingting, Gu Jingjing, Yi Wenshi, Tang Junhong. Lignocellulosic Biomass Valorization: Production of Ethanol. [Online] Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10239-8>.
3. D.S. Bajwa, G. Pourhashem, A.H. Ullah, S.G. Bajwa. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. [Online] Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>.
4. Zhu Jiadeng, Yan Chaoyi, Zhang Xin, Yang Chen, Jiang Mengjin, Zhang Xiangwu. A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. [Online] Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100788>.
5. A.G. McDonald, L.A. Donaldson. Wood, Constituents of. [Online] Elsevier, 2001. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01739-3>.
6. Oussama Benaimeche, Nadhir Toubal Seghir, Łukasz Sadowski, Mekki Mellas. The Utilization of Vegetable Fibers in Cementitious Materials. [Online] Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11596-6>.
7. Fernanda Rosa Vieira, Sandra Magina, Dmitry Evtuguin, Ana Barros timmons. Lignin as a Renewable Building Block for Sustainable Polyurethanes. [Online] 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15176182>.
8. Dávid Kun, Béla Pukánszky. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *European Polymer Journal* 93. [Online] 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>.
9. Anil K. Mathew, Amith Abraham, Kiran Kumar Mallapureddy, Rajeev K. Sukumaran. Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources? India : s.n., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00009-4>.
10. Raymond A. Young, Robert Kundrot, David A. Tillman. *Pulp and Paper*. [Online] Academic Press, 2003. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00619-0>.
11. Tavolaro, Astrid. Evaluation of solvent-catalyst systems for biphasic depolymerization of Kraft lignin. *Politecnico di Torino* : s.n., 2020.
12. Fadi S. Chakar, Arthur J. Ragauskas. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. [Online] 2004. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>.
13. Guzzonato, Paolo. *Sviluppo di Metodiche per il Frazionamento di Lignosolfonati*. Venezia : Università Ca'Foscari Venezia, 2021.
14. Pukánszky, Dávid Kun e Béla. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. [Online] *European Polymer Journal* 93, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>.

15. Jun Liu, Xiang Li, Mi Li, Yi Zheng. Chapter Six - Lignin biorefinery: Lignin source, isolation, characterization, and bioconversion. [Online] *Advances in Bioenergy*, Volume 7, 2022. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2022.05.004>.
16. Bridgwater, Tony. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Volume 86. [Online] 2006. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>.
17. Candolo, Giovanni. Biomasse vegetali: i possibili processi di conversione energetica. [Online] *Economia e Politica Agraria*. 2005.
18. Yaning Zhang PhD, Yunlei Cui MSc, Paul Chen PhD, Shiyu Liu MSc, Nan Zhou PhD, Kuan Ding PhD, Liangliang Fan PhD, Peng Peng PhD, Min Min, Yanling Cheng PhD, Yunpu Wang PhD, Yiqin Wan PhD, Yuhuan Liu PhD, Bingxi Li PhD, Roger Ruan PhD. Gasification Technologies and Their Energy Potentials. Chapter 14. Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches. [Online] 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1>.
19. Maria Puig-Arnavat, Joan Carles Bruno, Alberto Coronas. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14. [Online] 2010. [doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030](https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030).
20. Wang, Heng. Waste to Renewable Biohydrogen. Volume 2: Numerical Modelling and Sustainability Assessment. Chapter 9 - Multicriteria sustainability ranking of biohydrogen systems. [Online] 2023. [doi.org/10.1016/B978-0-12-821675-0.00010-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821675-0.00010-4).
21. W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, T. Beckham, B. F. Sels. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. [Online] *Chemical Society Reviews*, 2008.
22. Xiang, Q., Lee, Y.Y. Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin. *Appl Biochem Biotechnol* 91, 71–80 (2001). <https://doi.org/10.1385/ABAB:91-93:1-9:71>. [Online]
23. Santiago Arriazu Rojo, S. Bensaid, R. Pirone. Screening di catalizzatori a base Cu e Mo supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per la depolimerizzazione riduttiva della lignina. s.l. : Politecnico di Torino, 2022.
24. A. Tavolaro, S. Bensaid. *Evaluation of solvent-catalyst systems for biphasic depolymerization of Kraft lignin*. s.l. : Politecnico di Torino, 2020.
25. Christopher S. Lancefield, Goran M. M. Rashid, Florent Bouxin, Agata Wasak, Wei-Chien Tu, Jason Hallett, Sharif Zein, Jaime Rodríguez, S. David Jackson, Nicholas J. Westwood, and Timothy D. H. Bugg. *Investigation of the Chemocatalytic and Biocatalytic Valorization of a Range of Different Lignin Preparations: The Importance of  $\beta$ -O-4 Content*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016 4 (12), 6921-6930. doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01855.
26. Li Shuai, Jake Sitison, Sunitha Sadula, Junhuan Ding, Mark C. Thies, and Basudeb Saha. *Selective C–C Bond Cleavage of Methylene-Linked Lignin Models and Kraft Lignin*. *ACS Catalysis* 2018 8 (7), 6507-6512. DOI: 10.1021/acscatal.8b00200.
27. Chongbo Cheng, Dekui Shen, Sai Gub and Kai Hong Luo. *State-of-the-art catalytic hydrogenolysis of lignin for the production of aromatic chemicals*. s.l. : Cataysis Science & Tecnology, 2018. doi: 10.1039/C8CY00845K.
28. Federico Tavella, S. Bensaid, R. Pirone. *Depolimerizzazione riduttiva della lignina: studio di catalizzatori bifunzionali a base di molibdeno*. s.l. : Politecnico di Torino, 2021.

29. Anand Narani, Ramesh Kumar Chowdari, Catia Cannilla, Giuseppe Bonura, Francesco Frusteri, Hero Jan Heeres and Katalin Barta. *Efficient catalytic hydrotreatment of Kraft lignin to alkylphenolics using supported NiW and NiMo catalysts in supercritical methanol*. s.l. : Green Chemistry, 2015. doi:10.1039/C5GC01643F.
30. Cheng S, Wilks C, Yuan Z, Leitch M, Xu C. *Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent*. s.l. : Polym Degrad Stab., 2012. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.044.
31. Sie Shing Wong, Riyang Shu, Jiaguang Zhang, Haichao Liu and Ning Yan. *Downstream processing of lignin derived feedstock into end products*. s.l. : Chemical Society Reviews, 2020. doi: <https://doi.org/10.1039/D0CS00134A>.
32. Giuseppe Orofino, S. Bensaid, S. Tabasso. *Depolimerizzazione riduttiva della lignina: studio dell'effetto del MoOx/Al2O3 sul processo*. s.l. : Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali, Politecnico di Torino,, 2021.
33. Kun-Yi Andrew Lin, Hong-Kai Lai, Zih-Yu Chen,. *Selective generation of vanillin from catalytic oxidation of a lignin model compound using ZIF-derived carbon-supported cobalt* . s.l. : Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 78,, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.029>.
34. Zheng, MW., Lai, HK. & Lin, KY.A. *Valorization of Vanillyl Alcohol by Pigments: Prussian Blue Analogue as a Highly-Effective Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Vanillyl Alcohol to Vanillin. Waste Biomass Valor 10, 2933–2942 (2019)*. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0361-5>.
35. *Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: A Review*.
36. Ansaloni S, Russo N, Pirone R. *Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenum-based catalysts: The effect of support and the nature of the active site*. s.l. : Can J Chem Eng. , 2017. doi: 10.1002/cjce.22819.
37. Hongwei Ma, Haowei Li, Weijie Zhao, Xuehui Li, Jinxing Long. *Production of oxygen-containing fuel from lignin bio-oil: Guaiacol as the model compound*. s.l. : Energy Procedia, Volume 158, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.117>.
38. S. Ted Oyama, Tatsuki Onkawa, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Sou Hosokai, Yoshizo Suzuki & Kyoko K. Bando. *Production of Phenol and Cresol from Guaiacol on Nickel Phosphide Catalysts Supported on Acidic Supports*. s.l. : Top Catal 58, 201–210, 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0361-5>.
39. Zhicheng Luo, Zhaoxia Zheng, Yuechao Wang, Geng Sun, Hong Jiang and Chen Zhao. *Hydrothermally stable Ru/HZSM-5-catalyzed selective hydrogenolysis of lignin-derived substituted phenols to bio-arenes in water*. s.l. : Green Chemistry, 2016. doi: 10.1039/c6gc01971d.
40. Xinghua Zhang, Jiejie Tang, Qi Zhang, Qiyang Liu, Yuping Li, Lungang Chen, Chenguang Wang, Longlong Ma. *Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst*. s.l. : Catalysis Today, Volume 319, 2019. doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.068.
41. Schifano, Ylenia. *Valorizzazione della lignina: depolimerizzazione riduttiva catalizzata dalla zeolite per la produzione di bio-oil*. Politecnico di Torino : s.n., 2022.
42. State Ease. Design of Experiments (DOE) Made Easy. [Online] <https://www.stateease.com/software/design-expert/>.

43. Box-Behnken design. [Online] DEVELVE. <https://develve.net/Box-Behnken%20design.html>.
44. Wikipedia contributors. "Box–Behnken design." Wikipedia, The Free Encyclopedia. Wikipedia, The Free Encyclopedia, 17 Apr. 2023. Web. 24 Jan. 2024. [Online]
45. Thompson, Michael. *CHNS elemental analyzer technical briefs. Analytical Methods Committee*. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2008.
46. Francesco Zimbardi, Vincenzo Larocca, Egidio Viola. Recupero di Zuccheri da Residui Agricoli Sugar Recovery from Agricultural Residues. [Online] 2016. 10.13140/RG.2.1.1631.1285.
47. Brianna M. Upton, Andrea M. Kasko. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. [Online] ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.
48. Balletti, Federica. Studio degli effetti di protettivi del legno dalla fotodegradazione. Università degli Studi della Tuscia : Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali (DAFNE), Dottorato di ricerca (XXVIII ciclo).
49. Tran, Honghi. The Kraft Chemical Recovery Process. University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada : Pulp & Paper Center.
50. Dolorès Bourbiaux, Junjie Pu, Franck Rataboul, Laurent Djakovitch, Christophe Geantet, Dorothee Laurenti. *Reductive or oxidative catalytic lignin depolymerization: An overview of recent advances*. s.l. : Catalysis Today, Volume 373, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.027>.

# Appendice

## 1. Composizione del bio olio alle diverse condizioni operative sperimentate

	0 BAR				12.2 BAR					24.4 BAR			
	4 H	2 H	6 H	4 H	2 H	6 H	4 H	2 H	6 H	4 H	2 H	6 H	4 H
	190 C	220 C	220 C	250 C	190 C	190 C	220 C	250 C	250 C	190 C	220 C	220 C	250 C
TOT picchi	20	120	116	134	27	19	35	65	50	29	23	43	46
Phenol, 2-methoxy- (Guaiacolo)	35 %				24 %	35 %	26 %	18 %	10 %	28 %	31 %	30 %	19 %
Vanillin	15 %	4%	3%		23 %					13 %			
Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	7%	3%			9%	7%	5%	5%	3%	4%	6%	5%	
Apocynin					7%	7%	8%	5%	4%	6%	6%	5%	4%
(E)-3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxystilbene	4%				6%	6%							
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-					6%	7%							
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	9%	4%		2%	6%	6%	4%		3%	3%	6%	3%	3%
3,4-Divanillyltetrahydrofuran					5%		3%						
Dibenzo[fg,ij]pentaphene					2%								
Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	10 %												
Phosphoric acid, 2-chloroethenyl dimethyl ester	6%												
Methyl dehydroabietate	2%												
1-Dodecene	2%												
Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-						17 %	11 %	5%		13 %	8%	6%	3%
Benzaldehyde, 2,4-dihydroxy-6-methyl-		2%								7%			
Guaiacol, 4-butyl-										7%			
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- (4-ethylguaiacolo)			3%	2%		3%	10 %	17 %	30 %	3%	7%	18 %	22 %
Homovanillic acid						5%							
Retene		13 %	9%	9%									
Phenol, 3,5-dimethyl-		4%	8%	5%									
p-Cresol		4%	9%	5%									
Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-		3%											
Phenanthrene, 1,7-dimethyl-		2%											
Homovanillyl alcohol							7%	4%			9%	6%	
2-Propanone, 1-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-											8%		

3,4-Dimethoxyphenethyl alcohol												5%	4%	
l-Proline, n-propargyloxycarbonyl-, propargyl ester							4%							
Phenol, 2,5-dimethyl-			5%											
Phenol, 3-ethyl-5-methyl-			4%											
Phenol, 2-methyl-			3%	2%										
Phenol			3%											
Creosol									6%				4%	
2-Methoxy-5-methylphenol									4%	6%				6%
4-Ethylcatechol									2%	5%				
Phenol, 2,3-dimethyl-				6%										
Phenol, 2,4-dimethyl-				4%										
Phenol, 2-ethyl-5-methyl-				3%										
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-														4%
Eugenol														4%
Phenethanamine, N-acetyl-3-hydroxy-4-methoxy-														2%
2',4'-Dimethoxyacetophenone										4%				
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy-										4%				
Benzene, 1,2-dimethoxy-										3%				
4',6'-Dihydroxy-2',3'-dimethylacetophenone														
% residuo	10	61	55	62		11	9	23	33	29	16	13	19	33
	%	%	%	%		%	%	%	%	%	%	%	%	%

2. *Composizione del bio olio per la condizione di massima resa*

		24.1 bar
		6 h
		250 °C
TOT picchi		74
Phenol, 2-methoxy- [Guaiacolo]		11%
Vanillin		5%
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-		5%
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- [4-etilguaiacolo]		26%
3,4-Dimethoxyphenethyl alcohol		3%
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-		5%
% residuo		45%



## RINGRAZIAMENTI

Molte sono le persone che vorrei ringraziare a conclusione di questo elaborato e soprattutto del mio percorso accademico.

Innanzitutto, il mio primo grazie va al professor Bensaid, senza il quale il mio lavoro di tesi non avrebbe mai avuto vita. In questo contesto, un grazie speciale va a Edoardo Tito che mi ha seguito quotidianamente per tutti questi mesi con molta professionalità e disponibilità.

Il ringraziamento più grande va ovviamente ai miei genitori Flavia e Costante, i miei primi sostenitori da sempre. Non lo dirò spesso, quasi mai, ma senza di voi non sarei la persona che sono oggi e sono sicuro che questo risultato non sia solo mio ma anche vostro. Voglio includere in questo speciale ringraziamento anche mia nonna Giovanna, la quale non passa un giorno senza fare il tifo per me.

Un grazie enorme va alla mia famiglia di Torino.

I miei ‘coinquilini’ Giovanni, Luca e Tommaso con i quali la mia esperienza a Torino è stata così indimenticabile che, a prescindere dal percorso professionale, spero sia solo all’inizio.

Tra questi ‘torinesi’ devo ovviamente ringraziare la mia ragazza Roberta, la fan a sorpresa di questa mia avventura magistrale.

Un ringraziamento altrettanto enorme però va anche alla mia famiglia di Genova.

L’amico da ormai non so più quanto tempo, Alessandro, con cui condivido un’amicizia invidiabile. I comparì, che definirli di studio è molto, troppo riduttivo, Davide, Diana, Martina, Riccardo e Tommaso, con cui ho condiviso più ore a studiare di quante ne abbia effettivamente svolte in università.

Se nessuna storia ha senso se non la si condivide, io sono fortunato ad avere voi.