

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:
studio dell'effetto del $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sul
processo**



Relatori

prof. Samir Bensaid
prof. Silvia Tabasso

Candidato

Giuseppe Orofino

Marzo 2021

Ci sono soltanto due possibili conclusioni: se il risultato conferma l'ipotesi, allora hai appena fatto una misura. Se il risultato è contrario alle ipotesi, allora hai fatto una scoperta.

Enrico Fermi

Indice

Elenco delle figure	I
Elenco delle tabelle	III
Elenco degli acronimi.....	V
Introduzione	1
1. La biomassa lignocellulosica	3
1.1. La lignocellulosa.....	3
1.2. La cellulosa.....	3
1.3. L'emicellulosa	3
1.4. La lignina	4
2. La struttura chimica della lignina	5
3. L'isolamento della lignina	7
3.1. Processo Kraft.....	7
3.2. Processo Lignosulfonate.....	7
3.3. Processo Soda.....	8
3.4. Processo Organosolv	8
4. La depolimerizzazione della lignina	9
4.1. Depolimerizzazione riduttiva	9
4.1.1. Hydroprocessing.....	9
4.1.2. Liquid-phase reforming.....	11
4.2. Depolimerizzazione ossidativa	11
4.2.1. Ossidazione alcalina in composti fenolici	12
4.2.2. Ossidazione acida in composti fenolici	12
4.2.3. Ossidazione a pH neutro in composti fenolici	13
4.2.4. Ossidazione ad acidi carbossilici non fenolici	13
4.3. Depolimerizzazione catalizzata alcalina e acida	13
4.4. Depolimerizzazione solvolitica e termica.....	15
5. Processi di downstream.....	17
5.1. Carburanti idrocarburici	17
5.1.1. Cicloalcani.....	17
5.1.2. Areni.....	18
5.2. Composti chimici ad alto valore aggiunto.....	18
5.2.1. BTX.....	19
5.2.2. Cicloesanoli.....	19
5.2.3. Vanillina	19
5.2.4. Fenoli.....	20

6.	Fattori che influenzano la resa dei monomeri.....	21
6.1.	La struttura della lignina.....	21
6.2.	Effetto del catalizzatore	21
6.2.1.	Catalizzatori eterogenei.....	21
6.2.2.	Catalizzatori omogenei.....	21
6.2.3.	Catalizzatori bifunzionali	22
6.3.	Effetto del solvente.....	22
7.	Depolimerizzazione assistita con microonde.....	23
8.	Test sperimentali.....	25
8.1.	Tecniche analitiche	25
8.1.1.	FTIR	25
8.1.2.	TGA.....	25
8.1.3.	BET.....	25
8.1.4.	GC-MS.....	26
8.1.5.	GC.....	26
8.2.	Materiali.....	26
8.2.1.	Kraft lignina e Soda lignina.....	26
8.2.2.	Catalizzatori.....	28
8.3.	Procedura sperimentale.....	29
8.4.	Risultati.....	30
8.4.1.	Resa di olio, char e lignina non depolimerizzata	30
8.4.2.	Analisi GC dei gas prodotti.....	38
8.4.3.	Analisi GC-MS dell'olio	38
8.5.	Conclusioni.....	39
	Bibliografia.....	41
	Appendice A.....	53
	Appendice B.....	57
	Appendice C.....	63
	Ringraziamenti	67

Elenco delle figure

Figura 1.1 tratta da [5]: Struttura della lignocellulosa	3
Figura 1.2 tratta da [6]: Struttura molecolare della cellulosa.....	3
Figura 1.3 tratta da [7]: Struttura dell'emicellulosa	4
Figura 1.4 tratta da [9]: Struttura della lignina	4
Figura 2.1 tratta da [10] con modifiche: Struttura dei monolignoli della lignina	5
Figura 2.2 tratta da [11] con modifiche: Legami chimici presenti nella lignina.....	6
Figura 2.3 tratta da [8]: Esempi di composti modello della lignina.....	6
Figura 2.4 tratta da [12] con modifiche: Composti fenolici modello presenti nell'olio ottenuto dalla depolimerizzazione della lignina	6
Figura 4.1 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione riduttiva della lignina.....	9
Figura 4.2 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione ossidativa della lignina	12
Figura 4.3 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione catalizzata alcalina della lignina. Per chiarezza i composti fenolici sono marcati con A-D	14
Figura 4.4 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione catalizzata acida della lignina. Per chiarezza i composti fenolici sono marcati con A-C	15
Figura 5.1 tratta da [72] con modifiche: Processi di downstream per la produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto dai prodotti di depolimerizzazione della lignina....	18
Figura 7.1 tratta da [130]: Profilo di temperatura con riscaldamento convenzionale (a) e con riscaldamento con il supporto delle microonde (b).....	23
Figura 8.1: Analisi TGA della Kraft lignina (a) e della Soda lignina (b) in corrente d'aria di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 800 °C.....	27
Figura 8.2: Analisi TGA della Kraft lignina (a) e della Soda lignina (b) in corrente di Ar di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 800 °C.....	27
Figura 8.3: Analisi TGA del MoO _x /Al ₂ O ₃ in corrente di aria di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 1000 °C.....	28
Figura 8.4: Analisi TGA del MoO _x /Al ₂ O ₃ in corrente di Ar di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 1000 °C.....	29
Figura 8.5: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO _x /Al ₂ O ₃ , H ₂ O 30 mL, H ₂ 35 bar, 120 min, 230 °C	31

Figura 8.6: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO _x /Al ₂ O ₃ 50 mg, H ₂ O 30 mL, H ₂ 35 bar, 230 °C	32
Figura 8.7: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO _x /Al ₂ O ₃ 50 mg, H ₂ O 30 mL, H ₂ 35 bar, 6 h	33
Figura 8.8: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO _x /Al ₂ O ₃ 50 mg, H ₂ O 30 mL, 6 h, 230 °C	34
Figura 8.9: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO _x /Al ₂ O ₃ 50 mg, solvente 30 mL, N ₂ 12,5 bar, 2 h, 230 °C	35
Figura 8.10: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, catalizzatore 50 mg, H ₂ O 30 mL, H ₂ 35 bar, 2 h, 230 °C	36
Figura 8.11: Valori di %O. Condizioni di reazione: lignina, MoO _x /Al ₂ O ₃ 10 wt%, H ₂ O, H ₂ 35 bar, 2 h, 230 °C.....	37
Figura 8.12: Valori di %O. Condizioni di reazione: Kraft lignina, MoO _x /Al ₂ O ₃ 50 mg, 2 h, 230 °C.....	38
Figura A.1: Processi di isolamento della lignina	53
Figura A.2: Analisi FTIR della Kraft lignina (viola) e della Soda lignina (verde).....	54
Figura A.3: Schema del processo di separazione utilizzando come solvente acqua deionizzata o la soluzione di acqua deionizzata + 10 v/v% HCOOH	55
Figura C.1: Composti modello della strutture della lignina	64
Figura C.2: Cammini di reazione di depolimerizzazione della lignina	64

Elenco delle tabelle

Tabella 8.1: Analisi BET della Kraft lignina e della Soda lignina senza pre-trattamento. Il volume e le dimensioni dei pori sono stati calcolati con il metodo BJH dall'isoterma di assorbimento, le proprietà dei micropori sono state calcolate dal BET t-plot.....	28
Tabella 8.2: Analisi BET del catalizzatore $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il volume e le dimensioni dei pori sono stati calcolati con il metodo BJH dall'isoterma di assorbimento, le proprietà dei micropori sono state calcolate dal BET t-plot.....	29
Tabella 8.3: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 120 min, 230 °C	31
Tabella 8.4: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 230 °C	32
Tabella 8.5: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 6 h	33
Tabella 8.6: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, H_2O 30 mL, 6 h, 230 °C	33
Tabella 8.7: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, N_2 12,5 bar, 2 h, 230 °C.....	34
Tabella 8.8: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, catalizzatore 50 mg, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 2 h, 230 °C	35
Tabella 8.9: Valori di %O. Condizioni di reazione: lignina, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 wt%, H_2O , H_2 35 bar, 2 h, 230 °C.....	36
Tabella 8.10: Valori di %O. Condizioni di reazione: Kraft lignina, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 wt%, 2 h, 230 °C.....	37
Tabella B.1: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 120 min, 230 °C	57
Tabella B.2: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 230 °C	58
Tabella B.3: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, H_2O 30 mL, H_2 35 bar, 6 h	59
Tabella B.4: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, H_2O 30 mL, 6 h, 230 °C	60
Tabella B.5: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 mg, 2 h, N_2 12,5 bar, 230 °C.....	61

Tabella B.6: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, catalizzatore 50 mg, H ₂ O 30 mL, H ₂ 35 bar, 2 h.....	62
Tabella C.1: Calcolo iterativo delle moli di H ₂ disciolte in acqua.....	63
Tabella C.2: Composizione dei legami chimici nella struttura della lignina	64
Tabella C.3: Numero di mol di H ₂ dal bilancio stechiometrico delle reazioni	65
Tabella C.4: Numero di mol di H ₂ necessarie per la depolimerizzazione di 500 mg di Kraft lignina.....	65

Elenco degli acronimi

ACD	Depolimerizzazione catalizzata acida
BCD	Depolimerizzazione catalizzata alcalina
BET	Brunauer-Emmett-Teller Analysis
C	Concentrazione di gas nel solvente ($\text{mol}_{\text{gas}}/\text{kg}_{\text{solv}}$)
CFP	Pirolisi rapida catalizzata
DMO	Demetossilazione
DOX	Deossigenazione
EtOH	Etanolo
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
G	Guaiacolo
GC	Gas Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
H	p-idrossifenile
HCOOH	Acido formico
HDO	Idrodeossigenazione
HDMO	Idrodemetossilazione
HYD	Idrogenazione
HTL	Liquefazione idrotermale
iPrOH	Isopropanolo
K	Costante di Henry ($\text{mol}_{\text{gas}}/\text{kg}_{\text{solv}} \text{ bar}$)
MeOH	Metanolo
POM	Poliossimetallati
S	Siringolo
TCD	Detector a conducibilità termica

TGA	Thermogravimetric Analysis
UV	Ultravioletti
%O	Resa di olio estratto
%C	Resa di char
%UDL	Resa di lignina non depolimerizzata

Introduzione

A causa della diminuzione di fonti fossili non rinnovabili, negli ultimi anni la ricerca si è spinta verso la valorizzazione di fonti rinnovabili in composti chimici ad alto valore aggiunto. Una fonte che ha suscitato molto interesse è stata la biomassa lignocellulosica, e più nello specifico la lignina. La lignina costituisce il 15-30% della lignocellulosa ed è considerata la seconda fonte rinnovabile più abbondante sulla terra, dopo la cellulosa. Dall'industria della carta, della cellulosa e del bioetanolo vengono prodotte 100 milioni di tonnellate di lignina come scarto con un valore di 732,7 milioni USD (2015),¹ il cui 98% viene utilizzato per la produzione di calore e di energia; solo il 2% viene valorizzato in composti chimici ad alto valore aggiunto. La lignina può essere valorizzata attraverso un processo di depolimerizzazione: l'obiettivo è la rottura dei legami che la costituiscono. L'ostacolo maggiore nella sua depolimerizzazione riguarda la complessa struttura polimerica altamente ramificata. La lignina è un polimero amorfo, costituito principalmente da tre unità fenilpropanoiche (alcol cumarilico, alcol coniferilico e alcol sinapilico), tenute insieme da legami di tipo C-C e C-O. Un ruolo importante nel processo di depolimerizzazione lo ha l'idrogeno, che favorisce la rottura dei legami eteri (β -O-4 e α -O-4) e dei gruppi ossidrilici delle catene laterali, e previene la formazione di nuovi legami C-C. L'idrogeno può essere fornito al processo sotto forma di gas o attraverso solventi donatori di idrogeno come EtOH, iPrOH e HCOOH. Dalla depolimerizzazione della lignina si ottiene una frazione oleosa, al cui interno sono presenti i composti aromatici quali fenolo, guaiacolo, vanillina, ecc.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quindi lo studio della valorizzazione della lignina in composti aromatici tramite il processo di depolimerizzazione riduttiva. Lo studio si è concentrato sull'effetto di un catalizzatore a base Mo supportato su allumina ($\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) sulla depolimerizzazione. Questo tipo di catalizzatore viene utilizzato per l'upgrade dei composti aromatici ottenuti in composti a più basso peso molecolare attraverso un processo di idrodeossigenazione.² MoO_x favorisce la rottura dei legami eteri presenti all'interno della lignina e l'allumina, grazie ai suoi siti acidi, è inoltre selettiva verso la formazione di composti aromatici a basso peso molecolare.³ Si è deciso dunque di studiare questo catalizzatore nel processo di depolimerizzazione con l'obiettivo di poter valutare la possibilità di realizzare un processo in cui le reazioni di idrogenazione e idrodeossigenazione avvengano contemporaneamente. Inizialmente sono state svolte delle analisi FTIR, TGA e BET per poter caratterizzare la lignina e il catalizzatore. Le prove sono state condotte in un reattore batch agitato in diverse condizioni di reazione. Sono state dunque calcolate le rese di olio, char e lignina non depolimerizzata. I gas che si sono formati durante la reazione sono stati analizzati al GC. L'olio estratto è stato analizzato al GC-MS per poter conoscere la composizione dei composti aromatici al suo interno. Infine, sono state condotte altre prove con altri tipi di catalizzatore (Ru/C , MoO_x/C e $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$) per poter valutare l'efficacia del $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e del supporto Al_2O_3 sul processo.

Nel primo capitolo viene descritta la biomassa lignocellulosica, mentre nel secondo e nel terzo capitolo vengono descritte la struttura chimica della lignina e i metodi di estrazione dalla biomassa lignocellulosica. È importante concentrarsi su questi due aspetti perché il processo di depolimerizzazione e i composti aromatici che si ottengono ne sono fortemente influenzati. Nel quarto capitolo vengono descritti i diversi processi di depolimerizzazione che possono essere utilizzati nella valorizzazione della lignina. Nel capitolo cinque vengono descritti i processi di downstream per ottenere composti aromatici a più basso peso molecolare. Da questi processi i

prodotti che si ottengono sono BTX, cicloesani, vanillina e fenoli. Nel sesto capitolo viene descritta l'influenza della struttura della lignina e dei catalizzatori nel processo di depolimerizzazione. Nell'ultimo capitolo sono esposti i risultati dei test sperimentali svolti in laboratorio in un reattore batch per poter studiare l'effetto del $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, con relative conclusioni.

1. La biomassa lignocellulosica

1.1. La lignocellulosa

La lignocellulosa costituisce la frazione più abbondante della biomassa non edibile e rappresenta la maggiore fonte di carbonio organico presente sulla terra. Essa è costituita dalla cellulosa (40-60%), dall'emicellulosa (10-40%) e dalla lignina (15-30%).⁴ La cellulosa e la lignina sono i composti strutturali più importanti della parete cellulare delle piante. Esse rivestono un ruolo fondamentale perché forniscono un supporto meccanico e di protezione alle pareti cellulari, oltre a regolare il processo di crescita delle piante. Inoltre, la lignina gioca un ruolo importante per la resistenza agli attacchi microbici e al degrado della biomassa stessa. La matrice lignocellulosica è una struttura complessa in cui la cellulosa è circondata da un monostrato di emicellulosa ed è incorporata in una matrice di emicellulosa e lignina (Figura 1.1).⁵

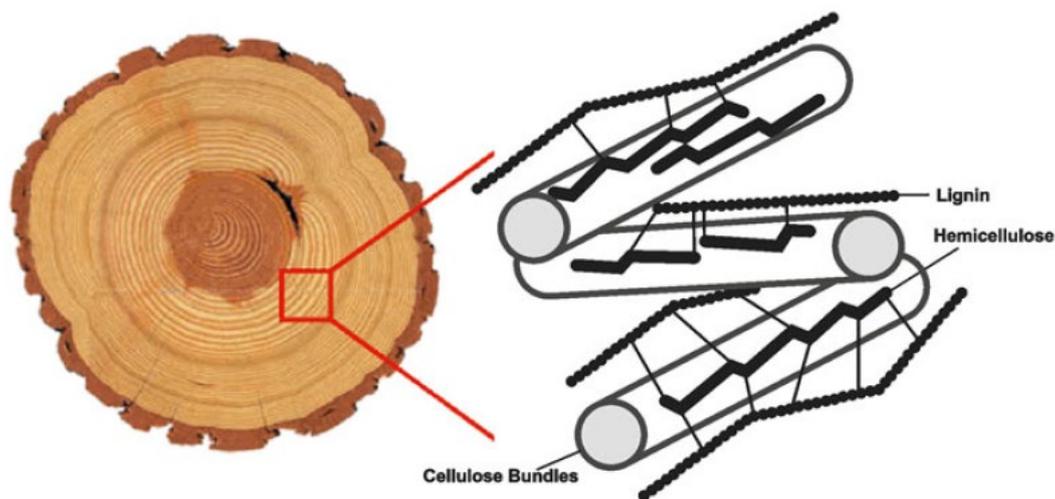


Figura 1.1 tratta da [5]: Struttura della lignocellulosa

1.2. La cellulosa

La cellulosa (Figura 1.2) è composta da unità di glucosio, che sono collegate in modo lineare tramite i legami β -1,4-glicosidici. Il grado di polimerizzazione è pari a 10000 unità. Queste catene interagiscono tra di loro con legami ad idrogeno e legami di Van der Waals, dando vita a fibre di cellulosa rigide e semicristalline. Proprio per queste forti forze di interazione, le fibre di cellulosa sono insolubili in molti solventi convenzionali, inclusa l'acqua.⁴

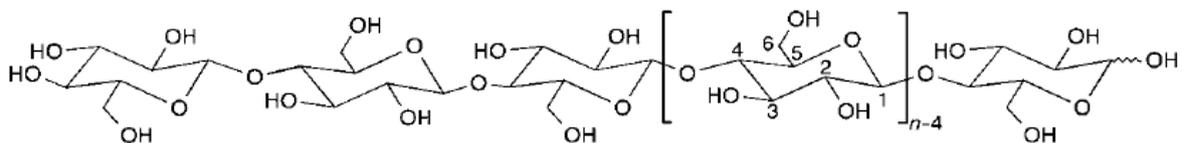


Figura 1.2 tratta da [6]: Struttura molecolare della cellulosa

1.3. L'emicellulosa

L'emicellulosa (Figura 1.3) fa parte della famiglia dei carboidrati ramificati contenenti sia pentosi (xilosio, arabinosio) che esosi (galattosio, glucosio, mannosio). Gli acidi uronici (acido glucuronico) e la frazione acetilica sono presenti come gruppi delle catene laterali. La composizione chimica dell'emicellulosa dipende molto dall'origine botanica della biomassa e

il grado di polimerizzazione è pari a 50-300 unità. A differenza della cellulosa, l'emicellulosa è un biopolimero amorfo e molto solubile, perciò è facilmente soggetto ad attacchi chimici.⁴

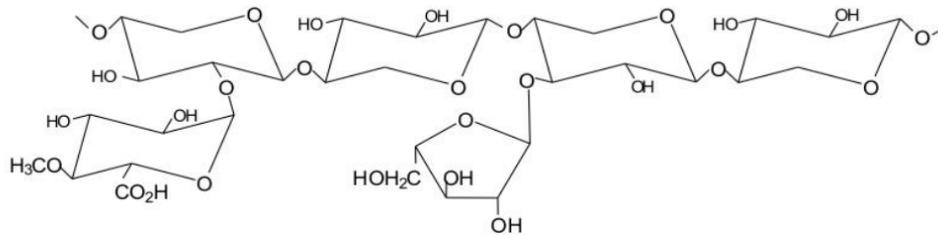


Figura 1.3 tratta da [7]: Struttura dell'emicellulosa

1.4. La lignina

La lignina (Figura 1.4) si comporta come una resina che tiene insieme la matrice lignocellulosica e offre rigidità e forza alla parete cellulare delle piante attraverso le reticolazioni con l'emicellulosa e la cellulosa. Inoltre, fornisce alle piante resistenza alla corrosione e agli attacchi microbici, assorbe i raggi UV ed è impermeabile all'acqua. Il contenuto di lignina nella biomassa è fortemente influenzato dal tipo di pianta. Il peso molecolare della lignina non è facile da determinare, a causa dei cambiamenti strutturali che avvengono durante il processo di isolamento. È stato studiato che la lignina nativa, che è quella isolata direttamente dal legno, ha un peso molecolare compreso tra i 2500-10000 g mol⁻¹.⁸

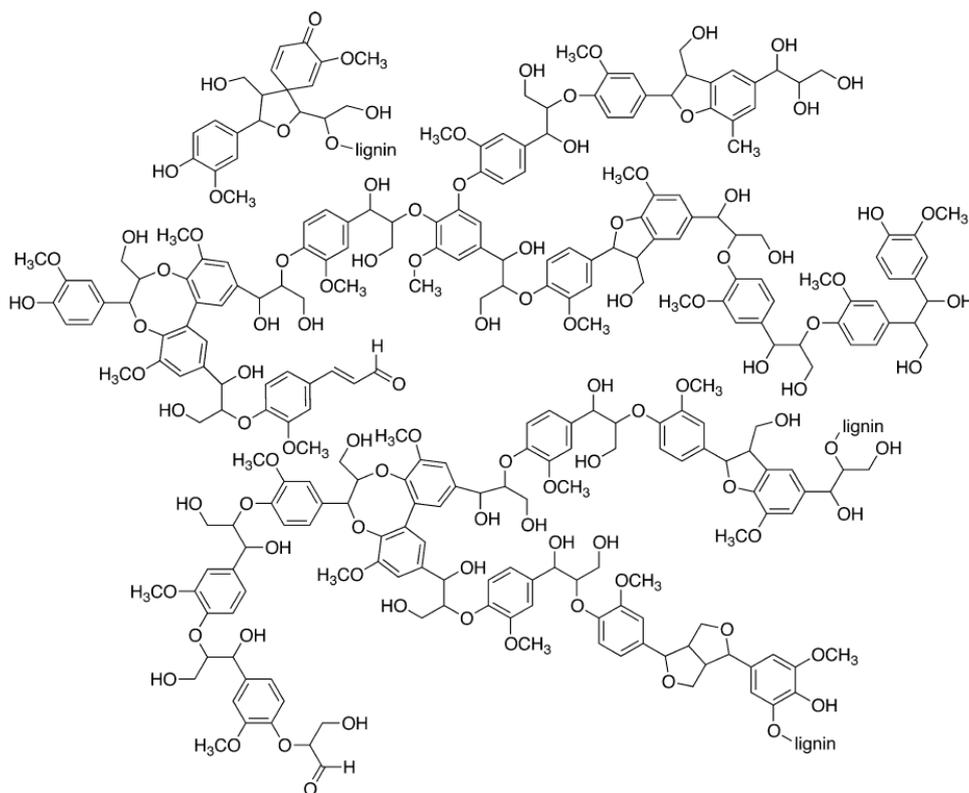


Figura 1.4 tratta da [9]: Struttura della lignina

2. La struttura chimica della lignina

La lignina è un polimero amorfo altamente ramificato con una struttura molto complessa, formata principalmente da tre unità alcoliche fenilpropanoiche, chiamate monolignoli: l'alcol sinapilico (alcol 3,5-dimetossi-4-idrocinammilico), l'alcol coniferilico (alcol 3-metossi-4-idrossicinammilico) e l'alcol p-cumarilico (alcol 4-idrossicinammilico) (Figura 2.1).

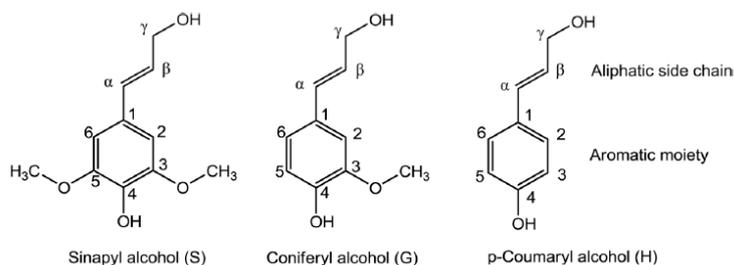


Figura 2.1 tratta da [10] con modifiche: Struttura dei monolignoli della lignina

La differenza tra le tre unità alcoliche è nel numero di gruppi metossili (-OCH₃) presenti sull'anello aromatico: l'alcol coniferilico contiene un solo gruppo metossile, l'alcol sinapilico ne contiene due e l'alcol p-cumarilico non ha gruppi metossili. I tre monolignoli sono più comunemente chiamati siringolo (S), guaiacolo (G) e p-idrossifenile (H).⁸ La quantità di unità alcoliche presenti nella lignina dipende dall'origine della biomassa. In base alla sua origine si distinguono tre tipi di lignine con diversi contenuti di monolignoli: la lignina softwood, con un grande quantitativo di G, la lignina hardwood, con un contenuto simile di G e S, e la lignina grass, che contiene tutti e tre i monolignoli.⁴ Le tre unità monolignoliche sono collegate tra di loro tramite legami di tipo C-C e C-O: più di 2/3 dei legami sono di tipo C-O, mentre la restante parte sono legami di tipo C-C. Per poter classificare i legami tra i diversi monolignoli, gli atomi di carbonio sulla catena alifatica sono chiamati α , β e γ e gli atomi di carbonio sull'anello aromatico sono numerati da 1 a 6. I legami che tengono insieme le unità monolignoliche sono β -O-4, β -5, β -1, 5-5, α -O-4, 4-O-5 e β - β (Figura 2.2). Il legame maggiormente presente è il β -O-4 e costituisce circa per il 45-65% dei legami totali.⁸ La lignina hardwood ha un contenuto di legami β -O-4 circa 1,5 volte maggiore rispetto alla lignina softwood. I molti gruppi funzionali presenti nella lignina, come i gruppi metossili (-OCH₃), i gruppi carbonili (C=O) e i gruppi carbossilici (-COOH), partecipano tutti alla reazione di depolimerizzazione. Poiché la lignina ha una struttura molto complessa, spesso gli studi non vengono condotti direttamente sulla lignina, ma si utilizzano dei composti modello che rispecchiano i legami presenti in essa (Figura 2.3). Questi composti modello contengono al loro interno i legami caratteristici della lignina. Altri tipi di composti modello sono quelli che rappresentano i prodotti derivanti dalla depolimerizzazione della lignina, utilizzati per lo studio dell'upgrade dei prodotti chimici ad alto valore aggiunto (Figura 2.4).⁸

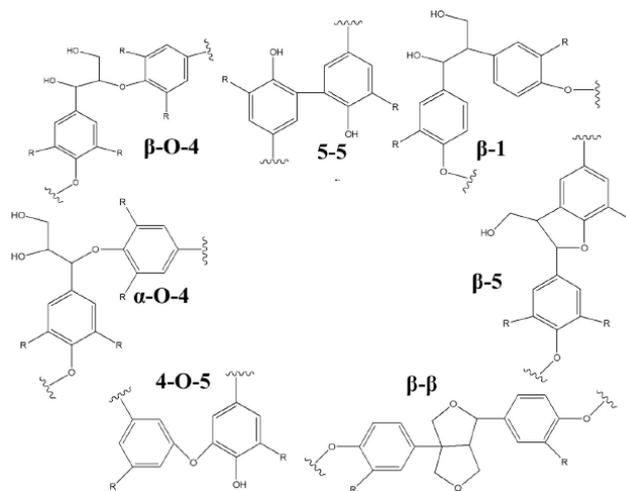


Figura 2.2 tratta da [11] con modifiche: Legami chimici presenti nella lignina

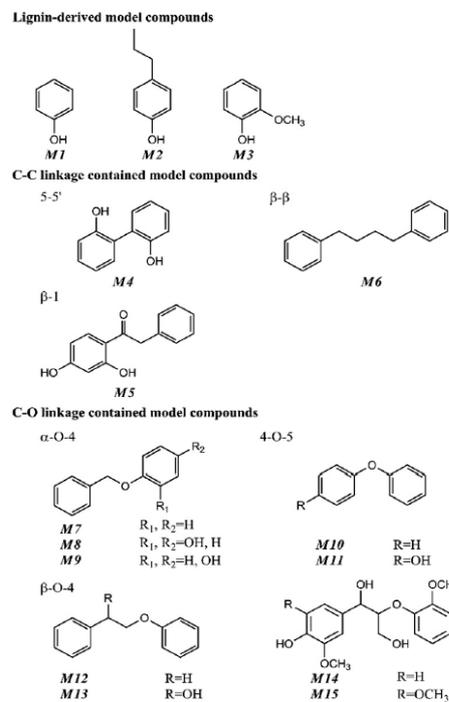


Figura 2.3 tratta da [8]: Esempi di composti modello della lignina

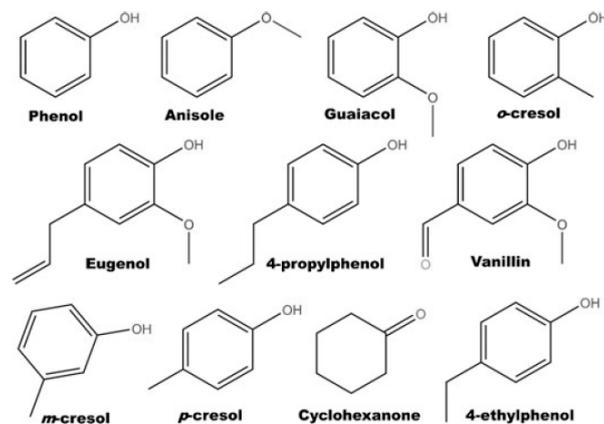


Figura 2.4 tratta da [12] con modifiche: Composti fenolici modello presenti nell'olio ottenuto dalla depolimerizzazione della lignina

3. L'isolamento della lignina

L'obiettivo dell'isolamento della lignina dalla biomassa lignocellulosica è quello di andare a degradare chimicamente la parte polimerica della lignina in frammenti. La composizione e le caratteristiche della lignina isolata dipendono molto dal metodo di estrazione ed è impossibile che la lignina venga estratta nella sua forma pura, senza subire alterazioni strutturali. I fattori chiave che influenzano il metodo di isolamento sono il pH con cui viene fatta l'estrazione, l'abilità del solvente e/o del soluto nel partecipare al processo di frammentazione della lignina e nel prevenire la ricondensazione, e l'abilità del solvente nel disciogliere i frammenti di lignina. I metodi di estrazione più utilizzati a livello industriale sono: il processo Kraft, il processo Lignosulfonate, il processo Soda e il processo Organosolv (Appendice A Figura A.1). Questi quattro processi possono essere classificati in due categorie in base all'utilizzo dello zolfo durante l'estrazione: dal processo Kraft e dal processo Lignosulfonate si ottiene una lignina che contiene dello zolfo al suo interno, mentre dal processo Soda e dal processo Organosolv si ottiene una lignina senza zolfo. Oltre alla presenza o meno dello zolfo, i diversi metodi influiscono sul livello di purezza della lignina finale, sulla struttura dei frammenti e sul peso molecolare della lignina isolata degradata. Negli ultimi anni ha suscitato molto interesse l'estrazione con liquidi ionici, a causa dei pochi legami β -O-4 presenti e della struttura condensata della lignina ottenuta.^{13,14}

3.1. Processo Kraft

In questo processo, il black liquor viene miscelato con idrossido di sodio e solfato di sodio, e riscaldato ad una temperatura di 150-180 °C. Il meccanismo di depolimerizzazione consiste nella rottura dei legami eteri α -O-4 e β -O-4, aumentando la solubilità dei frammenti risultanti. A causa della presenza di ioni bisolfiti, una piccola parte di lignina contiene dello zolfo sottoforma di gruppi tioli. Il contenuto di zolfo non ostacola l'isolamento della lignina attraverso l'acidificazione e la precipitazione. La presenza dei gruppi tioli rende difficoltosa la valorizzazione di questo tipo di lignina, poiché è possibile l'avvelenamento dei catalizzatori. L'isolamento della lignina con questo processo è stato potenziato con il processo LignoBoost, in cui si utilizza anidride carbonica come acido per la precipitazione e si fa un doppio lavaggio del black liquor con acido solforico per massimizzare la quantità e la purezza della lignina isolata.⁹ I pesi molecolari medi della Kraft lignina hardwood e della Kraft lignina softwood sono rispettivamente 3700-3900 g mol⁻¹ e 19800 g mol⁻¹.¹⁴

3.2. Processo Lignosulfonate

Il processo Lignosulfonate è il metodo più comunemente utilizzato per la produzione di lignina commerciale, con una produzione di 1000 t/yr.⁹ In questo processo si utilizza una soluzione acquosa di sali di solfiti o bisolfiti di ammonio, di magnesio, di sodio o di calcio e la soluzione viene riscaldata a 140-160 °C.¹³ Esistono quattro tipi di processi in base al valore di pH della soluzione utilizzata: il processo con bisolfiti acidi a pH 1-2, il processo con bisolfiti a pH 3-5, il processo con solfiti neutri a pH 5-7 e il processo con solfiti alcalini a pH 9-13.¹⁴ Il processo è caratterizzato dalla reazione di solforazione delle catene alifatiche della lignina attraverso la rottura dei legami eteri α -O-4, accompagnato dalla perdita di gruppi metossili e dalla formazione di nuovi legami C-C.^{13,15} I pesi molecolari medi della Lignosulfonate lignina hardwood e della Lignosulfonate lignina softwood sono rispettivamente 5700-12000 g mol⁻¹ e 36000-61000 g mol⁻¹.¹⁴ La lignina che si ottiene è molto solubile in acqua, anche a bassi pH, e può essere disciolta nel black liquor insieme all'emicellulosa.^{8,13} Per poter isolare la lignina dalla miscela acquosa si utilizzano diverse tecniche come la precipitazione, l'ultrafiltrazione,

la distruzione chimica degli zuccheri o la fermentazione chimica di questi ultimi, seguita da una distillazione.⁹

3.3. *Processo Soda*

Il processo Soda viene utilizzato sulle fonti di biomassa che non derivano dal legno, come lo zucchero di canna o il lino. In questo processo le fibre vengono aggiunte in una soluzione acquosa di idrossido di sodio, che viene riscaldata intorno a 160 °C. La reazione consiste nella protonazione del gruppo idrossilico dei fenoli, accompagnata dalla rottura dei legami eteri α -O-4 e β -O-4, che porta alla formazione di gruppi fenolici liberi.^{13,14} I frammenti di lignina che vengono prodotti sono solubili in acqua e possono essere facilmente isolati nel black liquor per precipitazione, acidificando la soluzione.¹³

3.4. *Processo Organosolv*

In questo processo si utilizza una miscela acquosa di solvente organico, come EtOH, MeOH, acetone o acidi organici (acido acetico o HCOOH). La miscela viene riscaldata intorno ai 140-220 °C e vengono isolate individualmente la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina.⁹ La lignina ottenuta contiene un gran numero di legami eteri β -O-4 ed è la lignina che ha la forma più pura perché la sua struttura centrale rimane inalterata. L'EtOH e il MeOH sono solventi molto utilizzati perché la lignina è solubile in essi e possono essere facilmente separati attraverso la distillazione. L'utilizzo di HCOOH o acido acetico permette di isolare quasi del tutto la lignina senza alcun impatto ambientale. Il vantaggio di questo processo sta proprio nel fatto che i tre componenti della biomassa lignocellulosica vengono separati simultaneamente.^{9,13}

4. La depolimerizzazione della lignina

Per valorizzare la lignina in prodotti chimici ad alto valore aggiunto, una tecnica molto utilizzata è la depolimerizzazione. L'efficienza della depolimerizzazione della lignina è legata a due grandi fattori: il primo riguarda le condizioni di reazione molto rigorose, poiché spesso questo processo è condotto ad alte temperature, alte pressioni o in sistemi fortemente acidi o basici; il secondo fattore è legato al fatto che vengono prodotte delle miscele complesse di composti fenolici che rendono l'upgrade in composti a più basso peso molecolare abbastanza difficoltosa. Inoltre, durante il processo possono avvenire reazioni secondarie indesiderate di ripolimerizzazione che portano alla formazione di nuovi legami C-C, con formazione di char che diminuisce le rese dei prodotti finali. I processi di depolimerizzazione più utilizzati si possono dividere in quattro categorie: la depolimerizzazione riduttiva, la depolimerizzazione ossidativa, la depolimerizzazione catalizzata alcalina e acida e la depolimerizzazione solvolitica e termica.⁴

4.1. Depolimerizzazione riduttiva

Nella depolimerizzazione riduttiva (Figura 4.1) viene utilizzato un catalizzatore redox in combinazione con idrogeno e/o solventi H-donor. L'obiettivo primario è quello di andare a rompere i legami eteri β -O-4 e α -O-4 e i gruppi ossidrili delle catene laterali. I meccanismi di reazione che possono essere utilizzati sono: l'idrogenolisi dei legami eteri, la rimozione dei gruppi OH_α del benzene e la rimozione dei gruppi OH_γ . In base al tipo di catalizzatore utilizzato e alle condizioni di reazione si possono ottenere cicloesani e cicloalcani, a causa di reazioni secondarie di idrogenazione (HYD). Un ruolo importante dei catalizzatori è quello di attenuare le reazioni di ripolimerizzazione e la condensazione dei gruppi alchenici e carbonilici. Di contro, i catalizzatori riduttivi non riescono a rompere i legami C-C e il grado di depolimerizzazione dipende solo dal numero di legami eteri che si riescono a rompere. L'idrogeno può essere fornito sotto forma di gas o derivare da solventi donatori di idrogeno. La presenza di idrogeno permette anche di deossigenare i composti ottenuti tramite un processo di idrodeossigenazione (HDO), migliorando dunque la valorizzazione della lignina. Il grado di deossigenazione (DOX) dipende dal tipo di catalizzatore utilizzato e dalle condizioni operative con cui viene condotto il processo. Quando viene utilizzato gas idrogeno il processo è chiamato hydroprocessing, mentre quando si utilizza un solvente donatore di idrogeno il processo viene chiamato liquid-phase reforming.⁴

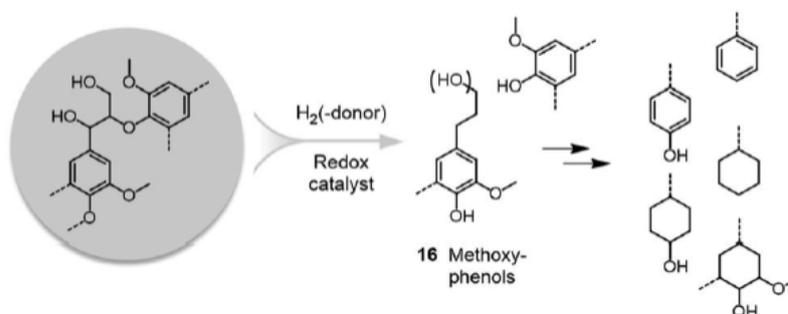


Figura 4.1 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione riduttiva della lignina

4.1.1. Hydroprocessing

Il processo di hydroprocessing consiste in una depolimerizzazione termica riduttiva della lignina con produzione di composti aromatici a basso peso molecolare, come i fenoli. Per aiutare la depolimerizzazione della lignina vengono utilizzati catalizzatori con metalli del

gruppo del ferro, catalizzatori con metalli del gruppo VI, catalizzatori con metalli del gruppo del platino e catalizzatori bifunzionali. I tipi di reazione che partecipano al processo sono l'idrogenolisi, l'HYD, e i processi con idrogeno integrato.¹⁰

La reazione di idrogenolisi consiste nella rottura dei legami C-C o dei legami C-eteroatomo da parte dell'idrogeno (4.1).



In genere X è un gruppo alchilico o un gruppo funzionale contenente degli eteroatomi (OH, SH, NH₂, OR, NR, ecc.). La reazione di idrogenolisi è importante per l'upgrade dei prodotti chimici ottenuti, perché si ha la rottura dei legami eterici C-O. Questa reazione avviene in condizioni basiche con la presenza di catalizzatori metallici supportati come Pt, Pd, Ru, Ni e Cu.^{17,18} L'idrogenolisi selettiva dei legami alifatici C-O è preferita per la produzione di combustibili e composti aromatici, poiché i legami arilici C-O sono molto meno attivi e richiedono alte temperature e/o alte pressioni di idrogeno per la loro rottura. Le drastiche condizioni di idrogenolisi, inoltre, possono favorire la rottura di legami diversi da quelli alifatici e l'HYD degli anelli aromatici.¹⁰

L'HYD è una reazione chimica che coinvolge due atomi di idrogeno per ridurre o saturare i composti organici. I doppi e i tripli legami carbonio-carbonio C=C e C≡C e i legami C=O sono saturati e il quantitativo di idrogeno nei prodotti finali aumenta. La selettività della rottura di questi legami dipende dal tipo di catalizzatore che viene utilizzato e può essere controllata con le condizioni di reazione e con il tipo di sistema catalitico scelto. In genere questa reazione avviene in contemporanea all'idrogenolisi o è parte integrante del processo di idrogenolisi o HDO. I metalli zerovalenti (Al, Fe, Mg e Zn) sono selettivi per l'HYD del gruppo C=O a temperatura e pressione ambiente e il bio-oil ottenuto è più stabile chimicamente.¹⁹ Anche se molto costosi, i metalli preziosi sono catalizzatori che favoriscono le reazioni di HYD. Fondamentali per la selettività del processo di HYD della lignina sono il metallo supportato, la natura del supporto, la dispersione del metallo e la scelta del solvente. I gruppi altamente polari della lignina interagendo con l'acqua proteggono in qualche modo la sua interazione con la superficie metallica e si ha una HYD selettiva degli anelli aromatici.^{10,20}

I processi con idrogeno integrato prevedono la depolimerizzazione della lignina e l'upgrade dei composti ottenuti in un unico step, coinvolgendo tutte le reazioni di hydroprocessing citate fino ad ora. La reazione HDO è favorita a temperature più alte e si può ottenere una rimozione dell'ossigeno fino al 99,9%, mentre le reazioni di idrogenolisi e di HYD sono favorite a temperature più basse. I catalizzatori utilizzati per l'HYD possono attivare gli aldeidi, i chetoni, i fenoli e i legami carbonio-carbonio insaturi. La selettività e l'attività del processo dipendono dalla natura del catalizzatore, dal tipo di solventi, dalla temperatura e dalla pressione dell'idrogeno.^{10,21}

L'hydroprocessing può essere diviso in mild hydroprocessing, harsh hydroprocessing e hydroprocessing bifunzionale.⁴

Il mild hydroprocessing è condotto a temperature relativamente basse (≤300 °C) e porta alla formazione di p-metossifenoli, preservando i gruppi metossili. Il processo avviene in fase liquida (acqua, solvente o un miscela di solventi) con l'utilizzo di catalizzatori metallici nobili o base. I gruppi sostituenti presenti nel prodotto finale sono i gruppi metilici, etilici o propilici. In generale le rese di monomeri prodotti sono al di sotto del 20 wt%.²² La resa e la selettività dei prodotti sono fortemente influenzate dal solvente, dal catalizzatore e dalle condizioni di reazione. È stato visto che aggiungendo un acido di Lewis (CrCl₃) o una base (NaOH o KOH) la resa dei monomeri migliora.^{18,19} Utilizzando come catalizzatore Pd/C e come solvente MeOH ad una temperatura di 260 °C e aggiungendo CrCl₃, la resa di monomeri aumenta dal 7 wt% al 29 wt%.²³

L'harsh hydroprocessing depolimerizza la lignina ad alte temperatura (≥ 320 °C) e a pressioni di idrogeno più elevate (≥ 35 bar). Spesso il processo viene condotto senza l'utilizzo di solvente, così da avere una reazione tra un solido catalitico e il suo substrato. I catalizzatori più utilizzati sono CoMo e NiMo, ma possono essere utilizzati anche catalizzatori di metalli nobili o base. Poiché le temperature sono elevate, la maggior parte dei gruppi metossilici viene rimosso e si ottengono come prodotti finali fenoli, fenoli metilici (cresoli, xilenoli) e fenoli con una lunga catena alchilica. In aggiunta possono essere anche ottenuti aromatici ciclici deossigenati, alcani, catecoli e metossifenoli.⁴ La resa dei prodotti finali può essere superiore al 20 wt%, ma è stato visto dalla distribuzione dei prodotti finali che la selettività dei prodotti durante la reazione è bassa.^{25,26}

L'hydroprocessing bifunzionale converte la lignina in cicloalcani attraverso un processo catalitico che sfrutta la presenza di siti acidi e basici. I siti acidi catalizzano le reazioni di idrolisi e di deidratazione, se l'acqua è presente, mentre i siti basici favoriscono le reazioni di idrogenolisi e di HYD. In questo processo è coinvolta anche la reazione HDO dei composti fenolici. I catalizzatori al Ni e al Ru sono fortemente selettivi verso la produzione di cicloalcani in acqua o miscele di acqua e solventi organici. I cicloalcani che si ottengono derivano sia dai monomeri che dai dimeri della lignina e sono compresi nell'intervallo tra C₆ e C₁₈.⁴

4.1.2. Liquid-phase reforming

Il liquid-phase reforming viene condotto in atmosfera inerte con l'utilizzo di solventi donatori di idrogeno o in presenza di agenti idrogeno donatori.^{4,27} Solventi che hanno la capacità di donare idrogeno sono il MeOH, l'EtOH, l'iPrOH e l'HCOOH. Sono stati condotti studi con l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili (Ru, Pt e Pd) e di metalli base (CuMgAlO_x, MoC, ecc.). Da questo processo si ottiene una vasta varietà di prodotti, come i metossifenoli con catene laterali ossigenate e alchilate, catecoli, alchilfenoli, aromatici deossigenati e cicloalcani. Le rese dei monomeri sono maggiori del 20 wt% e possono raggiungere valori fino all'86 wt%.^{4,28}

4.2. Depolimerizzazione ossidativa

La depolimerizzazione ossidativa utilizza agenti ossidanti come ossigeno, nitrobenzene, perossido di ossigeno e ossidi di metallo, spesso accoppiati con catalizzatori (Figura 4.2). L'ossidazione con ossigeno non richiede l'utilizzo di catalizzatori, ma senza di essi le reazioni sono poco selettive e si rischia di ottenere un'ossidazione molto spinta che porta a ridurre significativamente la resa dei prodotti desiderati. In base al cammino di reazione, si ha la rottura dei legami eteri C_α-C_β o C₄-C_α sulla catena laterale. Nel caso in cui viene conservata l'aromaticità, si ottengono composti fenolici, mentre nel caso in cui l'aromaticità viene distrutta, si ottengono acidi carbossilici alifatici. I composti aromatici ottenuti dalla rottura dei legami C_α-C_β o C₄-C_α sono però poco stabili e possono essere convertiti in acidi carbossilici alifatici rompendo l'anello aromatico. Inoltre, poiché il meccanismo di reazione è radicalico, si può avere la condensazione dei frammenti di lignina che portano alla formazione di strutture bifenoliche per accoppiamento radicalico.²⁹ Possiamo dividere la depolimerizzazione ossidativa della lignina in ossidazione in composti fenolici di tipo alcalino, acido o a pH neutro, e ossidazione ad acidi carbossilici non fenolici.⁴

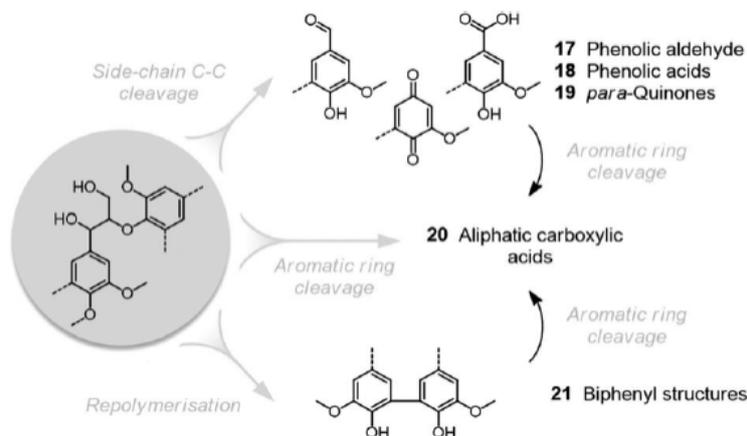


Figura 4.2 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione ossidativa della lignina

4.2.1. Ossidazione alcalina in composti fenolici

L'ossidazione alcalina in composti fenolici avviene in condizioni aerobiche in mezzo alcalino. Il processo è selettivo verso la produzione di composti aromatici utilizzati come aromatizzanti in campo alimentare, come la vanillina. Essa viene prodotta dall'ossidazione della lignina prodotta dal processo Lignosulfonate. L'ossidazione viene condotta in una soluzione concentrata di NaOH (0.5-4M), o in alternativa KOH ed è richiesto un pH molto elevato per ionizzare i gruppi fenolici ossidrilici liberi e ritardare la successiva degradazione degli aldeidi aromatici.^{30,31} Come agente ossidante si utilizza ossigeno puro oppure diluito con azoto o aria. La pressione parziale dell'ossigeno varia tra 2-14 bar e la temperatura del sistema tra 120-190 °C. All'aumentare della temperatura o della pressione parziale di ossigeno si accelera sia la formazione di vanillina, ottenendo la massima resa in minor tempo, che la sua degradazione ossidativa. La resa di vanillina aumenta con l'aumentare della temperatura, cosa che non si osserva con il solo aumento della pressione parziale di ossigeno.^{32,33} Dall'ossidazione alcalina della lignina si ottengono vanillina, siringaldeide e *p*-idrossibenzaldeide, in base al tipo di lignina utilizzata. Si possono ottenere anche altri prodotti come acidi aromatici (acido vanillico, acido siringico e acido *p*-idrossibenzoico) e composti derivanti dall'acetofenone (acetovanillone e acetosiringone). L'aggiunta di catalizzatori non accorcia i tempi di reazione, ma aumenta la resa finale. Si utilizzano catalizzatori metallici come Cu, Co, Fe e Mn e le rese variano tra il 10 wt% e il 20 wt%. Il catalizzatore che ha mostrato un importante aumento della resa rispetto al processo non catalizzato è CuSO₄, sia solo che accoppiato con FeCl₃ e Pd/Al₂O₃: la resa è aumentata dal 3 wt%, nel processo non catalizzato, fino al 14,6 wt%, utilizzando il catalizzatore.^{4,34-36}

4.2.2. Ossidazione acida in composti fenolici

L'ossidazione acida in composti fenolici viene condotta in condizioni aerobiche, con ossigeno puro o aria, in acidi organici diluiti o in acido acetico concentrato o puro. È stato scoperto che l'utilizzo di MeOH come co-solvente in soluzione acquosa migliora considerevolmente le rese, poiché il MeOH ha la capacità di spegnere gli intermedi di reazione e riduce le reazioni di ripolimerizzazione, reagendo con gli intermedi di reazione.^{4,37} Utilizzando l'acido acetico insieme ai catalizzatori di Co, Mn, Zn e Br si aumenta selettivamente la resa in aldeidi (vanillina e siringaldeide) e acidi (acido vanillico e acido siringico), con quest'ultimi come prodotti maggiormente presenti.^{4,38}

4.2.3. Ossidazione a pH neutro in composti fenolici

Nell'ossidazione a pH neutro in composti fenolici si utilizzano come solventi MeOH e liquidi ionici. Si è visto che in MeOH, utilizzando Pd/CeO₂ come catalizzatore, si ha una resa superiore all'8 wt% dei prodotti finali, con una grande quantità di vanillina e p-idrossibenzaldeide.³⁹ In liquidi ionici si ottengono come prodotti soprattutto aldeidi aromatici, acidi e metossifenoli non sostituiti, raggiungendo una resa dei prodotti anche del 30%.^{4,40,41}

4.2.4. Ossidazione ad acidi carbossilici non fenolici

Oltre alla produzione di composti fenolici, dall'ossidazione della lignina si possono ottenere anche acidi carbossilici e dicarbossilici. In questo caso i composti fenolici, che sono i prodotti primari ottenuti, vengono ulteriormente convertiti in acidi carbossilici dalla rottura dell'anello aromatico come prodotti secondari. Questi composti possono essere ottenuti applicando delle condizioni di reazione che rendono instabili i composti fenolici, come alte pressioni di O₂, alte temperature e tempi di reazione molto lunghi. Gli acidi carbossilici si ottengono da processi in cui la fase liquida è di tipo alcalina utilizzando NaOH,⁴² acida utilizzando H₂SO₄⁴² o in buffer acetati,⁴³ o a pH neutro⁴⁴ utilizzando O₂ o H₂O₂ come agenti ossidanti a temperature comprese tra 60 e 225 °C. I prodotti maggiormente ottenuti sono acidi formici, acetici, succinici, ossalici e malonici e le rese variano tra l'11 wt% e il 56 wt%. In questo processo l'obiettivo è quindi quello di convertire completamente i composti fenolici, a differenza dei processi precedentemente descritti.⁴

4.3. *Depolimerizzazione catalizzata alcalina e acida*

La depolimerizzazione catalizzata alcalina (BCD) viene condotta ad alte temperature (240-330 °C) in solventi come acqua o solventi organici acquosi, in presenza di una base solubile (NaOH, LiOH o KOH) o di un solido basico (Figura 4.3). L'obiettivo è la rottura dei legami eteri β-O-4 e α-O-4, essendo i legami più deboli presenti nella struttura della lignina. La selettività, la resa e la composizione dei prodotti finali dipendono molto dalla pressione, dalla temperatura, dal tempo di reazione, dal tipo di catalizzatore e dal rapporto lignina/solvente. Utilizzando delle basi molto forti si ha un'alta conversione a causa della polarizzazione della base che governa le cinetiche e i meccanismi di reazione. La conversione è molto più veloce negli alcoli piuttosto che in acqua, perché i legami eteri sono soggetti a solvolisi.¹¹ La resa di monomeri aumenta con l'aumentare della temperatura e del tempo di reazione, anche se nella maggior parte dei casi è al di sotto del 10 wt%, non superando mai il 20 wt%.⁴ A basse temperature (≤300 °C) i prodotti che si ottengono maggiormente sono metossifenoli, sia sostituiti derivanti da aldeidi aromatici e acetofenoni, che non sostituiti.⁴⁵⁻⁴⁷ A temperature più alte (≥300 °C) i prodotti che si ottengono sono catecoli, il prodotto maggiormente presente, e alchilcatecoli, come metilcatecoli ed etilcatecoli.^{45,47} Un problema legato a questo processo è la formazione di residui solidi che aumentano a causa delle reazioni di condensazione/ripolimerizzazione che degradano gli intermedi di reazione e i prodotti finali. Per risolvere questo problema si possono utilizzare degli agenti di capping che catturano le specie reattive, come HCOOH o altri composti stabilizzanti (alcoli). Un altro problema legato all'utilizzo di catalizzatori basici è la loro disattivazione causata dalla formazione di molecole acide durante la depolimerizzazione che vanno a disattivare i siti attivi, neutralizzandoli.¹¹

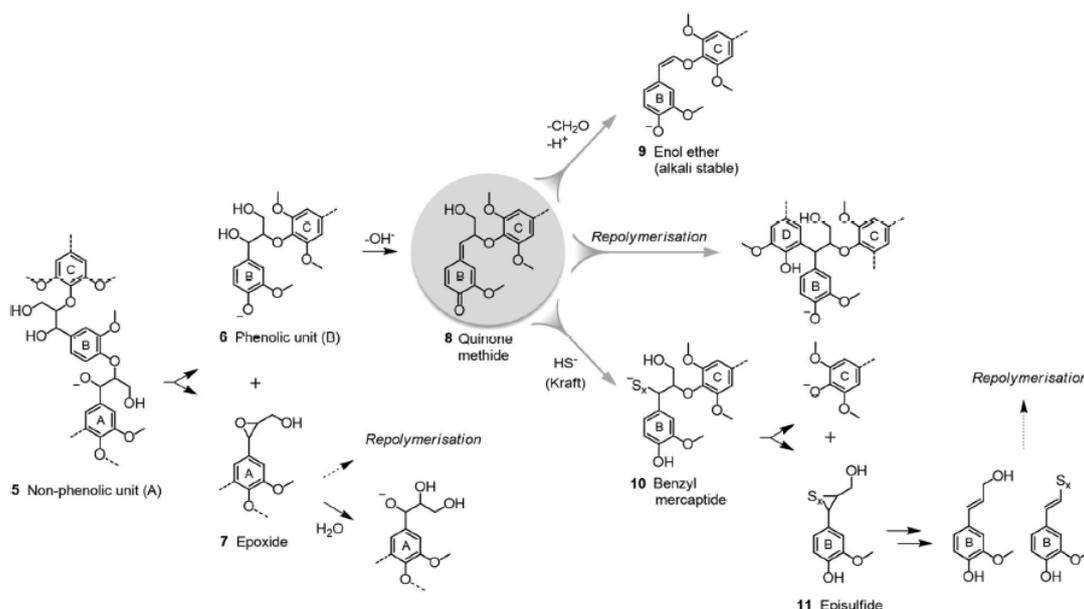


Figura 4.3 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione catalizzata alcalina della lignina. Per chiarezza i composti fenolici sono marcati con A-D

La depolimerizzazione catalizzata acida (ACD) viene condotta ad alte temperature (≥ 250 °C) e si utilizzano acidi solubili di Lewis,⁴⁸⁻⁵⁰ acidi solubili di Brønsted^{51,52} o solidi acidi di Brønsted^{53,54} in acqua, solventi organici o miscele di solventi (Figura 4.4).⁴ Il meccanismo di reazione per la produzione dei prodotti finali coinvolge la rottura idrolitica dei legami eteri α -arilici e β -arilici, poiché sono i meno stabili e le rese di monomeri variano dal 2 wt% al 61 wt%.¹¹ La resa di monomeri è maggiore in solventi alcolici, come EtOH, MeOH e butanolo, piuttosto che in acqua, poiché i prodotti derivanti dalla depolimerizzazione sono molto solubili nei solventi alcolici. In acqua le rese di monomeri sono circa l'11 wt%.⁵⁵ e i prodotti che si ottengono sono fenolo e catecolo, mentre in EtOH si ha soprattutto la produzione di guaiacolo e fenolo.⁴ Studiando la conversione della lignina con cloruri metallici e acetati ad alte temperature, si è notato che le rese maggiori in monomeri si sono ottenute in EtOH piuttosto che in acqua. Inoltre, in acqua si è avuta una formazione di char più alta rispetto all'EtOH.⁵⁶ I catalizzatori acidi di Lewis, come NiCl₂, FeCl₃ e ZnCl₂ sono molto selettivi nella produzione di composti fenolici non sostituiti.^{50,57} Come per la BCD, all'aumentare della temperatura la selettività dei prodotti finali passa dai metossifenoli ai catecoli. In EtOH si ottengono poi anche prodotti come chetoni, composti aromatici deossigenati, composti alifatici e acidi, che derivano direttamente o parzialmente dall'EtOH. Infatti, uno dei problemi legati all'utilizzo dell'EtOH è la sua parziale conversione durante il processo.⁴ Utilizzando acidi solubili e solidi di Brønsted, i prodotti che si ottengono sono metossifenoli con catene laterali ossigenate, come vanillina, guaiacilacetone e acido omonvanillico. Utilizzando una miscela di acqua/MeOH con minerali acidi come HCl e H₂SO₄, la resa di monomeri aumenta fino a valori che variano tra il 29 wt% e il 39 wt%.⁵³ Un problema legato alla depolimerizzazione catalizzata acida è la reazione indesiderata di ripolimerizzazione degli intermedi reattivi, come gli aldeidi C₂-sostituiti che sono i primi a partecipare ai processi di condensazione. Per inibire questi intermedi di reazione si possono utilizzare il glicole etilenico, che li intrappola formando acetali stabili, o Ru/C, che favorisce l'HYD, e complessi di Ir, che favoriscono la decarbonilazione. Il processo che sembra portare a maggiori risultati è quello della formazione di acetali, che a dispetto di altri metodi ACD è anche selettiva nella formazione di fenoli C₂-acetali, G e S.^{4,58}

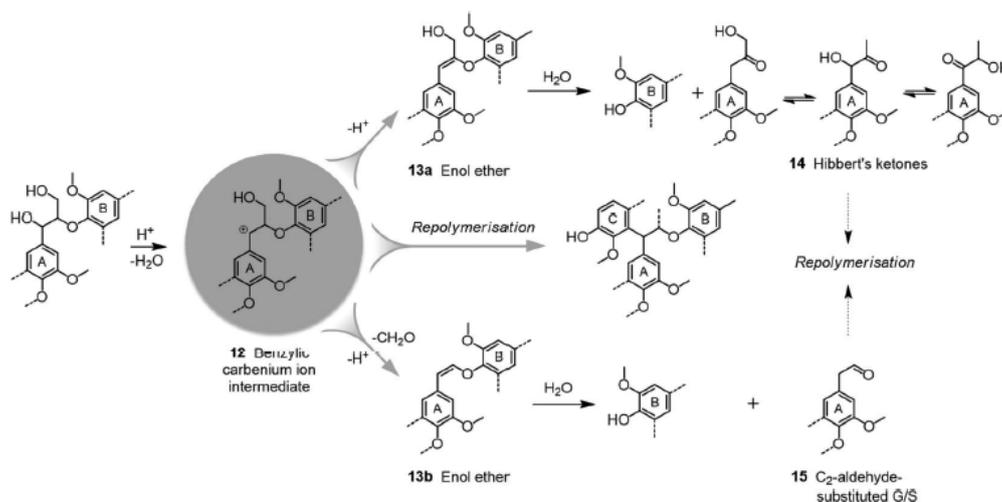


Figura 4.4 tratta da [4] con modifiche: Depolimerizzazione catalizzata acida della lignina. Per chiarezza i composti fenolici sono marcati con A-C

4.4. Depolimerizzazione solvolitica e termica

La depolimerizzazione solvolitica coinvolge l'azione solvolitica e termica. Essa viene condotta in solventi come acqua,^{50,51,59} solventi organici^{59,60} o una miscela di solventi,^{61,62} con temperature comprese tra i 250 °C e i 450 °C. Spesso vengono utilizzati solventi donatori di idrogeno come iPrOH e tetralina. A basse temperature (≤ 300 °C) i prodotti maggiori sono instauri e ossigenati, mentre ad alte temperature (≥ 300 °C) si ottengono maggiormente prodotti non sostituiti e con sostituenti alchilici.⁶¹ La selettività dei prodotti finali è bassa e la loro struttura è influenzata dalla temperatura e dal tipo di solvente utilizzato. I prodotti maggiormente ottenuti sono metossifenoli sia sostituiti che non sostituiti, con catene laterali insature (viniliche, alliliche), sature (metiliche, etiliche) o ossigenate (aldeide, butanone e acidi carbossilici).⁴ In acqua e in miscele acqua/solventi organici si ottiene una quantità maggiore di composti non sostituiti e con sostituenti alchilici, e ad alte temperature si ha la conversione dei metossifenoli in catecolo, fenolo e cresolo; nei solventi organici si ottengono maggiormente metossifenoli con catene laterali alchiliche. Le rese in monomeri sono in genere al di sotto del 10 wt%, ma l'utilizzo di catalizzatori migliora di molto la resa dei prodotti finali.^{4,63,64}

La pirolisi rapida è un processo in cui non si utilizza alcun solvente e la decomposizione avviene per un rapido riscaldamento a 400-800 °C, senza l'utilizzo di ossigeno.^{4,65} I vapori prodotti vengono subito condensati e si ottiene il bio-oil. La maggiore quantità di bio-oil e le rese più alte si ottengono per temperature comprese tra 400 °C e 600 °C. Le rese in monomeri sono comunque al di sotto del 10 wt%, a causa della condensazione dei vapori che porta ad avere reazioni indesiderate di ripolimerizzazione, diminuendo le rese finali dei monomeri. Questa reazione di ripolimerizzazione è favorita soprattutto dall'acido acetico, che è il prodotto maggiormente ottenuto nella pirolisi rapida.⁴ I monomeri ottenuti da questo processo sono metossifenoli, catecoli e fenoli, in cui si hanno sostituenti saturi (metilici, etilici), insaturi (vinilici) e, in minor quantità, gruppi ossigenati (butanone, aldeide, acido carbossilico).^{66,67} La selettività dei prodotti finali risulta essere molto bassa, con una produzione di composti finali molto varia.²² I composti con catene laterali ossigenate e insature si ottengono soprattutto a basse temperature (≤ 650 °C), mentre i prodotti non sostituiti o con sostituenti alchilici sono ottenuti a temperature più elevate (≥ 650 °C).⁶⁸ Con l'aumentare della temperatura la selettività dei prodotti si sposta dalla produzione di metossifenoli alla produzione di catecoli.⁴

Nella pirolisi rapida catalizzata (CFP) si utilizzano catalizzatori che permettono di controllare meglio la distribuzione dei prodotti finali. Le zeoliti sono i catalizzatori maggiormente utilizzati per la produzione di idrocarburi nell'intervallo della benzina. Le zeoliti

acide catalizzano la depolimerizzazione in prodotti più stabili e il piccolo volume all'interno dei pori previene le reazioni di ripolimerizzazione e di formazione del coke.^{69,70} Il ruolo delle porosità è quello di stabilizzare gli intermedi di reazione intrappolandoli ed evitando le reazioni di ripolimerizzazione, mentre i siti acidi rompono i legami C-O e C-C aumentando la resa di olio estratto. I siti acidi invece promuovono le reazioni di decarbossilazione, deidratazione, dealchilazione, isomerizzazione, cracking e oligomerizzazione, che portano alla rottura dei legami. L'acidità e il volume dei pori influiscono sulla selettività dei prodotti finali, ma le rese restano comunque basse, non superando il 30 wt%.¹⁰ Un problema legato alla formazione del coke durante la reazione è la disattivazione delle zeoliti, poiché esso intasa i pori e avvelena i siti attivi. Parte del problema può essere risolto con la loro rigenerazione, anche se la loro attività catalitica diminuisce dopo il trattamento a causa di alcuni effetti irreversibili degli inquinanti.⁷¹ I gas che si producono sono soprattutto CO, CO₂ e CH₄, provenienti dalla rottura delle diverse strutture sulle catene laterali e dei gruppi metossilici sugli anelli aromatici.^{4,70}

5. Processi di downstream

Alcuni composti ottenuti dalla depolimerizzazione della lignina possono essere utilizzati direttamente, come la vanillina, mentre i composti fenolici sostituiti devono subire un'ulteriore trasformazione per poter raggiungere le specifiche richieste dal mercato. In base al tipo di depolimerizzazione che influenza la composizione e la complessità dei prodotti finali ottenuti, possono essere utilizzati diversi processi di downstream. I composti fenolici ottenuti dalla depolimerizzazione contengono molti gruppi sostituenti, sia in forma di frammenti che in forma polimerica e devono subire un ulteriore trattamento per poter essere trasformati in carburanti idrocarburici e composti chimici ad alto valore aggiunto. Le difficoltà nel processo di upgrade nascono dalla complessità dei prodotti ottenuti dalla depolimerizzazione, che dipendono molto da come la lignina è stata trattata.^{4,72}

5.1. Carburanti idrocarburici

L'obiettivo nell'upgrade dei composti fenolici derivanti dalla lignina è la rimozione selettiva dei gruppi funzionali contenenti ossigeno dalla miscela di reazione, evitando la ripolimerizzazione degli intermedi di reazione, soprattutto chetoni e aldeidi, che portano alla formazione di char. Dunque, l'obiettivo è andare a diminuire il rapporto O/C ed aumentare il rapporto H/C per migliorare le proprietà e la capacità termiche dei prodotti, evitando la rottura dei legami carbonio-carbonio della lignina.^{72,73} Il processo più promettente per ottenere carburante idrocarburico dal bio-oil o dai composti monomerici è HDO catalitica. I cammini di reazione che si possono seguire sono due: l'HYD dell'anello aromatico seguita dalla rottura del legame C-O tramite idrogenolisi o viceversa, per ottenere idrocarburi ciclici, o la diretta DOX dei gruppi funzionali contenenti ossigeno senza l'HYD dell'anello per ottenere idrocarburi aromatici. La quantità di sottoprodotti, come CO₂, CO e H₂O, non è molto elevata ed è indipendente dal cammino di reazione scelto.^{74,75}

5.1.1. Cicloalcani

I cicloalcani vengono prodotti dal processo HDO dei composti derivanti dalla depolimerizzazione della lignina mediante le reazioni di HYD e DOX. La reazione viene condotta in fase acquosa e i catalizzatori più utilizzati sono i solfuri e i fosfuri dei metalli di transizione che hanno un'ottima attività catalitica. I problemi legati a questi catalizzatori sono quello di lasciare tracce di zolfo e fosforo nei prodotti finali e la loro disattivazione causata dall'acqua prodotta durante il processo.^{72,76,77} Per questo motivo si sono valutati approcci alternativi utilizzando catalizzatori a base metallica. I catalizzatori di metalli nobili mostrano una certa attività nei confronti della reazione di HYD, ma sono poco attivi nei confronti della DOX in condizioni mild. Con l'aggiunta di acidi, come H₃PO₄ e CH₃COOH, si ha la formazione di catalizzatori bifunzionali che catalizzano le reazioni di HYD/deidratazione e allo stesso tempo favoriscono la reazione di DOX.^{78,79} Combinando i catalizzatori Pt/C o Pd/C con H₃PO₄ si ottiene la conversione dei monomeri e dei dimeri derivanti dalla lignina in composti contenuti rispettivamente nell'intervallo della benzina e del diesel.⁸⁰ I problemi legati all'ambiente di reazione corrosivo, alla separazione e al riutilizzo dei catalizzatori durante il processo rendono questa strada però poco pratica.⁸¹ In alternativa, la combinazione di solidi acidi, come solidi o zeoliti acidi di Brønsted con catalizzatori di metalli nobili in mezzo acquoso elimina il problema della separazione. A causa degli alti costi, questo processo non è implementabile a livello industriale e sono state studiate vie alternative con l'utilizzo di catalizzatori di metalli base, come Cu, Fe, Co e soprattutto Ni.^{72,73,82} La combinazione di siti acidi attivi con i catalizzatori metallici ha mostrato buoni risultati nel processo HDO, dove la maggior parte dei siti acidi sono di Brønsted, che facilitano le reazioni di disidratazione, mentre i siti acidi di Lewis sono più selettivi verso la rottura dei legami eteri e dei gruppi ossidrilici, ma poco

tolleranti alla presenza di acqua. Per ovviare a questo problema si possono utilizzare metalli triflati che sono super acidi di Lewis resistenti all'acqua. Questi favoriscono la protonazione dei gruppi ossidrilici dei prodotti depolimerizzati della lignina in fenoli e alchilfenoli, seguita poi dalla DOX per produrre cicloalcani.^{72,83}

5.1.2. Areni

Dal processo HDO si possono produrre anche gli areni rimuovendo l'ossigeno dai gruppi funzionali degli anelli aromatici. Gli areni posseggono un grande numero di ottani, che li rendono idonei per la benzina.⁸⁴ La difficoltà nella produzione degli areni sta nella rottura selettiva dei legami C-O mantenendo allo stesso tempo inalterati l'anello aromatico e le catene laterali alchiliche, poiché i legami C-C su queste catene sono più deboli rispetto ai legami C-O.^{78,85} Nel processo HDO per la produzione di areni si utilizzano NiMo e CoMo solfonati, che provengono dai processi di idrodesolforazione e denitrogenazione dell'industria della raffinazione del petrolio. Utilizzando questi catalizzatore il meccanismo di reazione coinvolto è l'assorbimento degli idrocarburi ossigenati sui siti attivi del MoS, con successiva demetilazione e demetossilazione (DMO).^{79,86,87} Il problema legato a questi catalizzatori è la contaminazione e la poca stabilità dei prodotti finali e per questo motivo si va alla ricerca di nuovi catalizzatori di metalli nobili o di metalli base non solforati. Inoltre, la formazione di areni richiede condizioni di reazione molto critiche ed è favorita, a livello cinetico e termodinamico, ad alte temperature e a basse pressioni di H₂, in modo da diminuire l'HYD degli anelli aromatici.^{75,88} Un ruolo importante in questo processo di produzione lo gioca l'idrogeno: la sua pressione deve essere tale da poter rompere i gruppi metossilici e alchilici degli anelli aromatici, senza però idrogenare l'anello stesso.⁸⁹ Il Ni è un ottimo metallo del terzo gruppo per questo tipo di reazione perché è molto attivo nel processo HDO e ha poca abilità nell'andare ad idrogenare gli anelli aromatici.⁹⁰ Inoltre, è stato studiato che l'HCOOH è un ottimo donatore di idrogeno nel processo di HDO per la produzione di idrocarburi aromatici. La rottura eterolitica dell'idrogeno nel protone H⁺ e nello ione idruro H⁻ porta dei vantaggi nel processo HDO perché i legami C-O sono polari. Si può sfruttare questo vantaggio utilizzando catalizzatori in cui il metallo e il supporto agiscono in maniera cooperativa: il protone è attaccato al supporto e lo ione idruro è coordinato con il metallo prima di essere trasferito al carbonio per rompere il legame C-O.⁷²

5.2. Composti chimici ad alto valore aggiunto

I composti fenolici con gruppi funzionali sostituenti sono i principali prodotti della depolimerizzazione della lignina. Il mercato però richiede prodotti con specifiche caratteristiche ed è necessario lo sviluppo di processi catalitici altamente selettivi ed efficienti per poter rispettare l'elevata purezza richiesta dal mercato. Per far questo sono stati proposti diversi tipi di processi downstream (Figura 5.1).⁷²

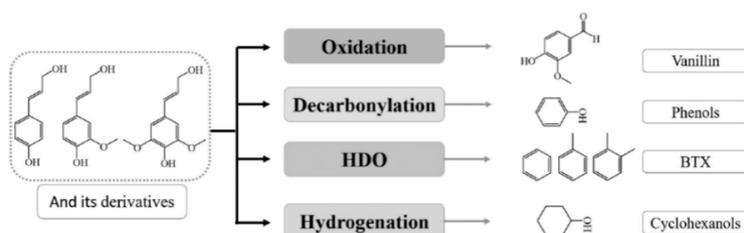


Figura 5.1 tratta da [72] con modifiche: Processi di downstream per la produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto dai prodotti di depolimerizzazione della lignina

5.2.1. BTX

Benzene, toluene e xylene (BTX) vengono prodotti in modo simile agli areni. La loro sintesi avviene rompendo selettivamente i legami C-O e C-C presenti nei prodotti derivanti dalla depolimerizzazione lignina, senza però idrogenare l'anello aromatico.^{91,92} Un ruolo importante lo gioca il catalizzatore che deve controllare in modo specifico le reazioni di alchilazione e di isomerizzazione.^{93,94} Una valida soluzione è l'utilizzo delle zeoliti perché la loro struttura permette di controllare la selettività dei prodotti, mentre la loro acidità, che dipende dal numero di siti acidi di Brønsted presenti, controlla l'attività della reazione. Le reazioni che sono coinvolte nella produzione dei BTX sono deidratazione, decarbossilazione, decarbonilazione, dismutazione, alchilazione, isomerizzazione e aromatizzazione.⁹⁵ Anche se con le zeoliti si può lavorare a basse pressioni, è comunque necessario l'accoppiamento con catalizzatori metallici e l'utilizzo di alte pressioni di idrogeno (3-5 MPa) a causa della loro bassa capacità verso la reazione di DOX.⁹³ I catalizzatori di NiMo e CoMo su solfuro di alluminio sono altamente selettivi nella produzione di idrocarburi aromatici.^{88,96} I problemi però di questi catalizzatori, come già spiegato per la produzione di areni, sono la contaminazione e la poca stabilità dei prodotti finali. Quindi sono stati studiati catalizzatori di metalli nobili, come Pt, Pd, Ru e Rh.⁹⁷ Per il Ru si è trovato che con l'aggiunta di W si aumenta la selettività verso la reazione di idrogenolisi, riducendo la capacità del Ru verso la reazione di HYD che porta alla produzione di cicloalcani.⁹⁸ Oltre ai metalli nobili, sono stati studiati anche catalizzatori di metalli di transizione, come Ni, Fe e Mo. Questi catalizzatori mostrano una selettività e un'attività equiparabile e a volte anche superiori rispetto ai metalli nobili.⁸⁸ Dunque, le zeoliti acide hanno la capacità di catalizzare la transalchilazione dei composti fenolici e aromatici, con la trasformazione dei gruppi metilici in composti aromatici per ottenere toluene e xylene, minimizzando le perdite di gruppi metilici in fase gassosa, che sono dovute alla formazione di metano.^{93,99} Accoppiando le zeoliti con catalizzatori di metalli nobili, si migliora la resistenza alla produzione di coke e l'attività catalitica del sistema. Sono richieste però alte pressioni di H₂ e alte temperature per sopprimere l'abilità dei metalli nobili di promuovere le reazioni di HYD degli anelli aromatici. L'alternativa dei metalli di transizione ha dei problemi legati alla rapida disattivazione dovuta all'ossidazione e al coking e per ovviare a questi problemi si possono utilizzare metalli nitruri, carburi e fosfuri.^{13,72}

5.2.2. Cicloesanol

Per la conversione dei monomeri fenolici derivanti dalla depolimerizzazione della lignina in cicloesanol si possono seguire due strade. La prima strada prevede l'HYD dell'anello aromatico seguita dall'idrodemetossilazione (HDMO) per produrre il corrispondente cicloesanol, mentre la seconda strada è uguale alla prima, ma le due reazioni sono invertite.⁷² Quest'ultima è la strada preferita per la produzione di cicloesanol perché la selettività dei prodotti è maggiore a causa della più facile HYD dei fenoli nei prodotti desiderati.^{100,101} Inoltre, la prima strada porta alla formazione di prodotti secondari, come gli aromatici e gli idrocarburi ciclici, poiché la reazione di HDMO è più lenta a livello cinetico rispetto all'HYD/DOX, che portano alla produzione dei cicloesanol.¹⁰⁰ I cicloesanol sono prodotti utilizzando catalizzatori eterogenei^{56,100} e il processo è simile a quella dei cicloalcani, con la differenza che non si utilizzano siti acidi di Lewis e Brønsted, poiché non è necessaria la reazione di deidratazione.⁷² L'idrogeno può essere trasferito sotto forma di idruro o in maniera diretta e viene utilizzato come fonte per l'HYD in condizioni mild, permettendo di controllare la selettività dei prodotti.^{102,103}

5.2.3. Vanillina

La vanillina fino ad oggi è l'unico prodotto che può essere prodotto su scala industriale partendo dalla lignina.^{72,104} I fattori che influenzano la produzione di vanillina sono la

temperatura di reazione, il pH del mezzo di reazione, l'ossidante, il tempo di reazione e la composizione della lignina. Le alte temperature, l'alta pressione e l'alta concentrazione di sostanze alcaline accelerano il processo di degradazione della vanillina e la resa dipende dal numero di legami β -O-4 presenti all'interno della lignina. Poiché la vanillina deriva dalle unità guaiacoliche, la sua produzione è favorita con lignine che hanno un basso rapporto S/G.^{105,106} I sottoprodotti derivanti dal processo sono l'alcol vanillico e l'acido vanillico, che possono essere convertiti in vanillina attraverso processi di downstream, ma le rese sono più basse. Per la conversione dell'alcol vanillico in vanillina è stato studiato l'utilizzo di catalizzatori eterogenei come nanocomposti di cobalto supportati su carbone, e $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Il primo catalizzatore ha portato ad una conversione dell'alcol vanillico in vanillina pari al 90% utilizzando H_2O_2 come agente ossidante ad una temperatura di 85 °C;¹⁰⁷ il secondo ha portato ad una conversione dell'alcol vanillico in vanillina pari al 99% utilizzando O_2 e iPrOH a 120 °C.¹⁰⁸ Molti studi si sono comunque concentrati sulla separazione della vanillina dai prodotti di depolimerizzazione prima del processo di downstream, in modo da evitare le reazioni che portano alla formazione dei sottoprodotti. I metodi convenzionali sono la cristallizzazione e l'estrazione con solvente.^{109,110}

5.2.4. Fenoli

I fenoli possono essere prodotti direttamente dalla depolimerizzazione della lignina, ma le rese sono molto basse. È più efficiente la produzione dei fenoli partendo dai composti derivanti dalla lignina, con l'eliminazione delle catene laterali metiliche sotto forma di CH_4 volatile o CH_3OH .^{111,112} Per trasformare i prodotti della depolimerizzazione in fenoli è necessario avere un appropriato rapporto di siti acidi di Lewis e siti acidi di Brønsted. Il gruppo metossile dei prodotti derivanti dalla lignina è convertito in carbocatione metilico dopo il trasferimento all'interno dei siti acidi di Brønsted. In seguito la reazione di sostituzione elettrofila aromatica viene catalizzata dai siti acidi di Lewis, in cui l'anello benzenico è attaccato dal carbocatione metilico per dare i prodotti finali.¹¹¹ Sono stati compiuti studi sulla conversione del 4-propilguaiacolo in 4-propilfenolo utilizzando MoO_3 su diversi supporti. Il supporto che ha mostrato il miglior risultato è stata la SiO_2 , con più del 50% di 4-propilguaiacolo convertito tramite DMO. Un vantaggio importante del catalizzatore $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ è la completa rigenerazione con una calcinazione a 600 °C.¹¹³ Altri studi sono stati condotti per la HDO del guaiacolo in fenolo utilizzando catalizzatori a base di Mo su diversi supporti quali SiO_2 , Al_2O_3 , NaY zeolite, MgO, carbone attivo e grafite. Il miglior risultato si è ottenuto con il supporto a base di carbone attivo, con una selettività verso la produzione di fenolo pari al 72%.²

6. Fattori che influenzano la resa dei monomeri

6.1. *La struttura della lignina*

Un ruolo fondamentale nella valorizzazione della lignina lo gioca il numero di legami eteri β -O-4 presenti in essa. È stato dimostrato che maggiori sono i legami β -O-4 presenti, e maggiore è la depolimerizzazione della lignina.^{48,114} Un altro fattore che influenza la resa di monomeri è la presenza di impurezze presenti all'interno della struttura della lignina che derivano dalla materia della biomassa, dai composti chimici utilizzati durante il processo di isolamento della lignina o da fonti esterne. Queste impurezze possono contribuire al ricalcinamento della lignina stessa¹¹⁵ e la presenza di zolfo può avvelenare i catalizzatori dei metalli di transizione, mentre i catalizzatori acidi possono essere disattivati dai metalli alcalini poiché possono scambiare ioni H^+ .¹¹⁶ La presenza di residui di carboidrati e di prodotti di degradazione possono diminuire l'attività dei catalizzatori nei confronti dell'HYD a causa del loro assorbimento.¹¹⁷ Un ruolo importante nella depolimerizzazione della lignina lo gioca anche la rottura dei legami carbonio-carbonio. Infatti, in alcune lignine che hanno un basso contenuto di legami β -O-4, come la Kraft lignina softwood, l'alta resa in monomeri in alcuni processi come ACD, CFP, liquid-phase reforming e harsh processing, può essere spiegata solo dalla rottura dei legami C-C.^{25,26,51,70} Il processo Organosolv per l'isolamento della lignina è quello che preserva maggiormente la reattività della lignina, mentre nel processo Kraft e nel processo Soda si ha una maggiore degradazione della lignina, a causa della formazione di lignina altamente condensata.⁴ (Capitolo 3)

6.2. *Effetto del catalizzatore*

Il catalizzatore gioca un ruolo fondamentale sia nell'efficienza che nella selettività della depolimerizzazione. I catalizzatori utilizzati si dividono in tre categorie: eterogenei, omogenei e bifunzionali.^{8,9}

6.2.1. Catalizzatori eterogenei

I catalizzatori eterogenei sono quelli più utilizzati perché hanno il vantaggio di poter essere separati facilmente e di poter essere riutilizzati.¹¹⁸ I più comuni sono i catalizzatori metallici o i catalizzatori su supporto metallico. I metalli che si utilizzano possono essere nobili, come Pt, Pd e Re, ma vengono utilizzati soprattutto metalli di transizione della prima riga, come Ti, Ni e Cu.⁸ I catalizzatori al TiO_2 , sia supportati su Fe o Pt che non supportati, ossidano la lignina quando è esposta a raggi UV. I catalizzatori al Ni su supporto di MgO in acqua in condizioni supercritiche vengono utilizzati per produrre prodotti gassosi, come H_2 , CO_2 e CH_4 , con rese molto alte, ma con uno scarso utilizzo per l'upgrade in composti chimici.⁹

6.2.2. Catalizzatori omogenei

I catalizzatori omogenei sono costituiti sia da metalli che da composti organici. I sali di metalli di transizione bivalenti, come $Co(OAc)_2$, $Mn(OAc)_2$ e $Zn(OAc)_2$, danno rese molto basse di prodotti finali. Il sale metallico migliore per la conversione della lignina in composti ossidati è il $Cu(OH)_2$, con cui si ottiene una resa tra il 20,9 wt% e il 38,1 wt%.³⁸ Sono stati anche studiati catalizzatori costituiti da polioossimetallati POM (cluster di ossianioni di metalli di transizione legati tra di loro con atomi di ossigeno), in presenza di ossigeno. I POM mostrano un ottimo potenziale verso l'ossidazione della lignina e sono noti per sopprimere le reazioni radicaliche dell'ossigeno. I POM eterometallici di La, Mn e Co hanno mostrato in qualche modo dei risultati interessanti, ma la resa dei prodotti finali isolati è molto più bassa rispetto ad altri metodi. In generale nessun metodo utilizzabile per l'ossidazione porta ad avere alte rese dei prodotti desiderati, rendendo il processo poco rilevante a livello industriale.^{9,119}

6.2.3. Catalizzatori bifunzionali

I catalizzatori bifunzionali possono aumentare la resa della depolimerizzazione della lignina rispetto all'utilizzo di un catalizzatore monometallico. Il catalizzatore bifunzionale è formato dall'accoppiamento di un catalizzatore solido acido e un catalizzatore metallico.^{8,10} Un tipo di supporto che viene utilizzato è l' Al_2O_3 poiché i siti acidi di Lewis aiutano la rottura dei legami eteri $\beta\text{-O-4}$, aumentando il quantitativo di prodotti a basso peso molecolare.⁸ Utilizzando catalizzatori bifunzionali come $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, i prodotti finali ottenuti sono G, fenolo, metil-guaiacolo, S e o-vanillina. Confrontando i tre catalizzatori, con il $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ si è ottenuto il più alto quantitativo di monomeri idrodeossigenati dopo 6 h di reazione, pari al 91.5 wt%.¹²⁰ Grazie all'effetto sinergico dei catalizzatori bifunzionali, questi risultano essere più efficienti dei catalizzatori monometallici poiché aggiungendo un supporto solido acido si aumenta la selettività dell'idrogenolisi della lignina, con un incremento della resa dei diversi prodotti.⁸

6.3. Effetto del solvente

Il ruolo del solvente è fondamentale nel processo di depolimerizzazione della lignina, che è altamente influenzata dalla solubilità della lignina all'interno di esso. La solubilizzazione della lignina dipende dal processo di estrazione della lignina e dalle interazioni elettrostatiche e di polarizzazione.⁸ La dissoluzione della lignina nel solvente è fortemente influenzata dalle condizioni di reazione, specialmente dalla temperatura e dalla pressione.¹²¹ L'efficienza di depolimerizzazione è minore in iPrOH a causa della bassa solubilizzazione della lignina,¹²² mentre l'efficienza aumenta in EtOH poiché la lignina è molto solubile in essa e si crea una fase omogenea.¹²³ Poiché la depolimerizzazione della lignina è un processo in cui viene utilizzato molto idrogeno, spesso si possono utilizzare come fonti di idrogeno i solventi stessi, come l' HCOOH , l' iPrOH , il MeOH , l' EtOH ecc.¹²⁴ Il solvente H-donor gioca un ruolo fondamentale nelle due fasi del sistema: la depolimerizzazione della lignina in piccoli frammenti e l'idrogenolisi dei piccoli frammenti in monomeri. Nel primo step il solvente si comporta come una molecola di solvolisi, mentre nel secondo step funziona da donatore di idrogeno.¹²⁵ Confrontando tetralina, iPrOH , glicerolo e HCOOH , la più alta resa di bio-oil e il minor quantitativo di char si ha con HCOOH , mentre il più alto quantitativo di char si ha con la tetralina.¹²⁶ Utilizzando come solventi iPrOH , EtOH e MeOH , tutti miscelati con HCOOH , si è avuta una diversa distribuzione dei prodotti aromatici. Con l' iPrOH si è ottenuta la più alta resa in bio-oil, pari al 71 wt%, ma una minore resa in aromatici (11 wt%), mentre con MeOH si è raggiunta la più alta resa in aromatici (19 wt%) e alchil-fenoli (11 wt%), che sono i composti con più alto valore.²⁵

7. Depolimerizzazione assistita con microonde

Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche ad alta frequenza che cadono nell'intervallo dello spettro elettromagnetico compreso tra 300 MHz e 300 GHz.¹¹ L'utilizzo delle microonde nella depolimerizzazione della lignina favorisce la rottura dei legami C-O, C-C e le reazioni di HYD/deidrogenazione della lignina. I vantaggi rispetto alle tecniche convenzionali sono che il riscaldamento con microonde è molto più veloce e molto più selettivo, e diminuisce l'energia di attivazione della reazione, favorendo la rottura dei legami C-C e β -O-4 e contribuendo alla rottura del 96,3% dei legami C_{α} - C_{β} con conseguente produzione di vanillina, siringaldeide, metil-vanillato e metil-siringato.¹²⁷ Inoltre, con l'utilizzo del riscaldamento con le microonde, il calore prodotto viaggia dall'interno verso la superficie esterna, diminuendo le perdite di calore (Figura 7.1).¹²⁸ Di contro però, rispetto al riscaldamento convenzionale, si hanno degli effetti localizzati di calore a causa della complessa struttura della lignina.¹²⁹

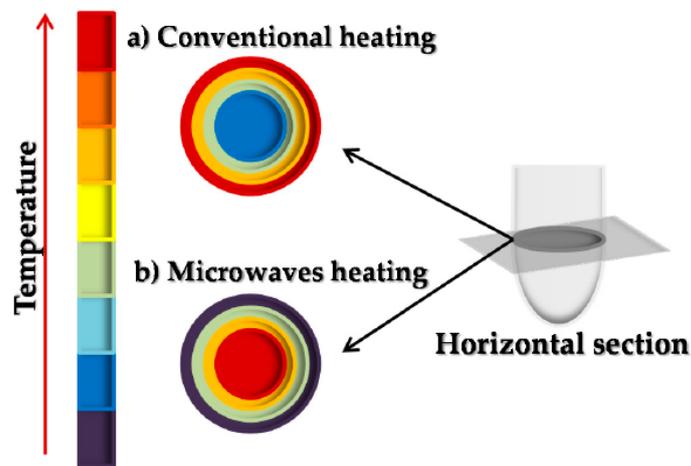


Figura 7.1 tratta da [130]: Profilo di temperatura con riscaldamento convenzionale (a) e con riscaldamento con il supporto delle microonde (b)

8. Test sperimentali

In questo lavoro di tesi si è studiata l'influenza del catalizzatore bifunzionale $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulla depolimerizzazione della lignina. Si è scelto questo tipo di catalizzatore per poter studiare l'effetto sinergico del MoO_x , che favorisce la rottura dei legami eteri β -O-4 e α -O-4 della lignina, e il supporto solido acido costituito da Al_2O_3 che inoltre aumenta la selettività verso la produzione di composti fenolici a basso molecolare.^{3,11} Questo tipo di catalizzatore è stato studiato nei processi di downstream per l'upgrade di G, uno dei composti aromatici ottenuti dalla depolimerizzazione della lignina, attraverso la reazione HDO.² Si è deciso dunque di studiare il suo effetto sulla depolimerizzazione della lignina, valutando la possibilità di ottenere un processo in cui avvengano contemporaneamente le reazioni di HYD e HDO, cercando dunque di valorizzare maggiormente la lignina durante il processo di depolimerizzazione e facilitare i processi di downstream. La reazione è stata condotta in un reattore di tipo batch agitato a diverse condizioni di reazione. Sono state dunque valutate le rese di olio, char e lignina non depolimerizzata. L'olio estratto è stato analizzato al GC-MS per poter conoscere la composizione dei composti aromatici presenti al suo interno, mentre i gas prodotti dalla reazione sono stati analizzati al GC. Infine, sono state svolte delle prove con il catalizzatore commerciale Ru/C, tipicamente usato nelle reazioni di HYD, MoO_x/C e $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ per poter valutare l'efficacia del catalizzatore e del supporto.

8.1. Tecniche analitiche

8.1.1. FTIR

Per l'analisi FTIR è stata utilizzata come apparecchiatura lo spettrometro Tensor 27 fornito dalla Bruker. Lo spettro è stato registrato in unità di assorbanza, con un numero di scansioni pari a 32, in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 7500 e 370 cm^{-1} e risoluzione pari a 1 cm^{-1} .

8.1.2. TGA

Sono state condotte due analisi TGA utilizzando come apparecchiatura TGA/SDTA851 fornita dalla Mettler Toledo, per caratterizzare la Kraft lignina, la Soda lignina e $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le due analisi sono state condotte con un flusso di aria di 50 mL/min e con un flusso di Ar di 50 mL/min .

Per entrambe le lignine le analisi sono state condotte partendo da una temperatura iniziale di 25 °C fino ad arrivare ad una temperatura finale di 800 °C , con una rampa di 10 °C/min . Successivamente i campioni sono stati poi mantenuti ad una temperatura costante di 800 °C per 30 min . Per l'analisi della Kraft lignina e della Soda lignina in corrente di aria il peso iniziale dei campioni era rispettivamente di $28,355\text{ mg}$ e $16,820\text{ mg}$, mentre per l'analisi in corrente di Ar il peso iniziale dei campioni era rispettivamente di $28,882\text{ mg}$ e $16,799\text{ mg}$.

Le analisi del $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sono state condotte partendo da una temperatura iniziale di 25 °C fino ad arrivare ad una temperatura finale di 1000 °C , con una rampa di 10 °C/min . Il campione è stato poi mantenuto ad una temperatura costante di 1000 °C per 30 min . Il peso iniziale del campione era di $45,426\text{ mg}$ in corrente di aria e $47,985\text{ mg}$ in corrente di Ar.

8.1.3. BET

Le analisi BET della Kraft lignina, della Soda lignina e di $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sono state condotte in azoto liquido a 77K utilizzando come apparecchiatura Micrometrics Tristar II 3020.

8.1.4. GC-MS

Per l'analisi GC-MS dell'olio estratto è stato utilizzato il gas cromatografo con rilevatore massa 5975C Series GC/MSD System fornito dalla Agilent Technologies. Lo strumento è equipaggiato di una colonna capillare J&W 122-5532 di dimensioni 30 m x 250 µm x 0,25 µm. Il flusso di He all'interno della colonna è pari a 0,60 mL/min. La temperatura iniziale del forno è pari a 70 °C, mantenuta per 2 min. Successivamente la temperatura aumenta fino a 200 °C con una rampa di 15 °C/min e il forno rimane a questa temperatura per 1 min. Infine, la temperatura sale fino a 300 °C con una rampa pari a 10 °C/min e il forno rimane a questa temperatura per 5 min.

8.1.5. GC

Per l'analisi dei gas prodotti dalla reazione è stato utilizzato il gas cromatografo MyGC fornito da SRA Instruments S.p.A., Milano (Italia). Lo strumento è equipaggiato di due colonne capillari parallele, in virtù delle differenti capacità di separazione:

- Colonna Molsieve 5A capace di separare H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO in corrente di Ar. (T iniezione: 85 °C; T colonna: 85 °C; P in testa alla colonna: 28 psi)
- Colonna poraPLUT U capace di separare CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ e H₂O in corrente di He (T iniezione: 90 °C; T colonna: 80 °C; P in testa alla colonna: 30 psi)

Lo strumento è inoltre provvisto di due detector TCD separati. Il sistema di campionamento è collegato al reattore batch attraverso un collettore ed un meccanismo di rilascio della pressione. Per ottenere una iniezione costante e pulita, i dati finali sono stati ottenuti dalla media di cinque misure.

8.2. *Materiali*

Le lignine utilizzate nello studio sono la Kraft lignina e la Soda lignina. I catalizzatori utilizzati sono MoO_x/Al₂O₃, Ru/C (5 wt%), MoO_x/C e MoO_x/SiO₂. I solventi utilizzati per la reazione sono acqua deionizzata, una soluzione di acqua deionizzata + 10 v/v% HCOOH, EtOH e iPrOH. Per l'estrazione degli oli dalla miscela di post-reazione è stato utilizzato come solvente etil-acetato. La separazione del char dalla lignina non depolimerizzata è stata fatta con tetraidrofurano. La Kraft lignina, il catalizzatore Ru/C (5 wt%), il sale metallico di (NH₄)Mo₇O₂₄•4H₂O, i materiali di supporto (allumina, silice e carbone attivo NORIT SX) e tutti i solventi utilizzati sono stati acquistati da Sigma-Aldrich. La Soda lignina è stata estratta dalla paglia di grano utilizzando NaOH, in modo convenzionale. I catalizzatori MoO_x/Al₂O₃, MoO_x/C e MoO_x/SiO₂ sono stati sintetizzati con la tecnica della wet impregnation.

8.2.1. Kraft lignina e Soda lignina

La Kraft lignina e la Soda lignina sono state analizzate e caratterizzate tramite analisi FTIR, TGA e BET.

Dall'analisi FTIR sono stati individuati i diversi gruppi funzionali e le classi di composti che le compongono (Appendice A Figura A.2). Dall'analisi si possono individuare la presenza di gruppi fenolici, alchilici, esteri, alcoli e metossilici.¹³¹ Confrontando i due tipi di lignina, si nota che nella Kraft lignina vi è la presenza di zolfo, mentre nella Soda lignina questo non è presente. La presenza di zolfo o meno all'interno della lignina deriva al processo di estrazione, dove per la Kraft lignina vengono utilizzati idrossido di sodio e solfato di sodio, mentre la Soda lignina viene estratta utilizzando idrossido di sodio (Capitolo 3).

Le analisi TGA delle due lignine sono state condotte in corrente di aria (Figura 8.1) e in corrente di Ar (Figura 8.2), pari a 50 mL/min per entrambi i gas. Fino a 100 °C la perdita di peso è dovuta alla deumidificazione della lignina, mentre intorno ai 300 °C la perdita di peso dei due campioni è dovuta alla rottura dei gruppi esteri. La combustione delle due lignine con relativa formazione di CO₂ avviene intorno ai 700 °C e ai 400 °C rispettivamente per la Kraft

lignina e per la Soda lignina.¹³² Il motivo per cui la Kraft lignina ha un temperatura di combustione più elevata può essere dovuto alla struttura più complessa e alla maggiore presenza di legami C-C rispetto alla Soda lignina. Raggiunta la temperatura di 700 °C la combustione della Kraft lignina risulta essere molto rapida. In corrente di aria, le percentuali delle ceneri residue sono pari al 24,77% e all'8,03% rispetto al peso iniziale del campione, rispettivamente per la Kraft lignina e per la Soda lignina; in corrente di Ar, le percentuali delle ceneri residue sono pari al 49,54% e al 37,75% rispetto al peso iniziale del campione, rispettivamente per la Kraft lignina e per la Soda lignina.

Confrontando le analisi BET della Kraft lignina e della Soda lignina (Tabella 8.1), la superficie specifica, il volume e le dimensioni dei pori risultano essere molto simili.

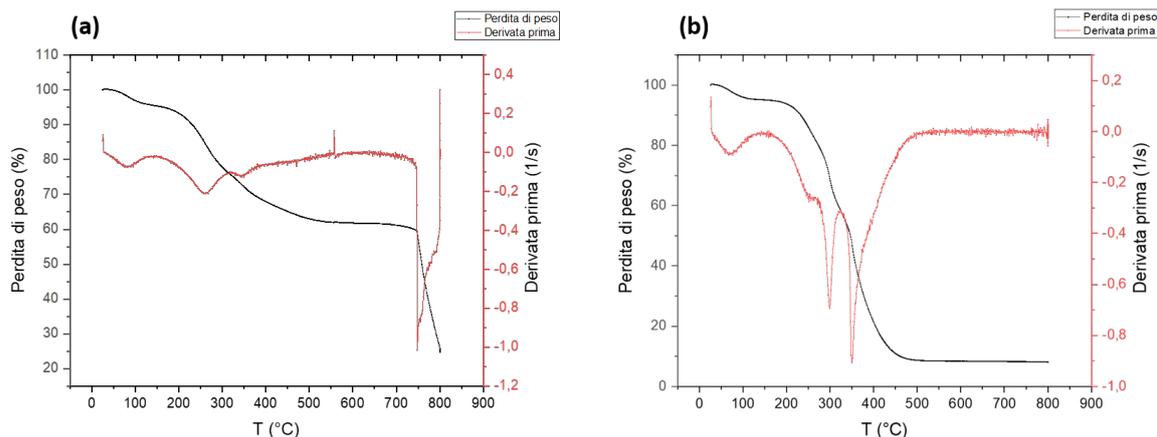


Figura 8.1: Analisi TGA della Kraft lignina (a) e della Soda lignina (b) in corrente d'aria di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 800 °C

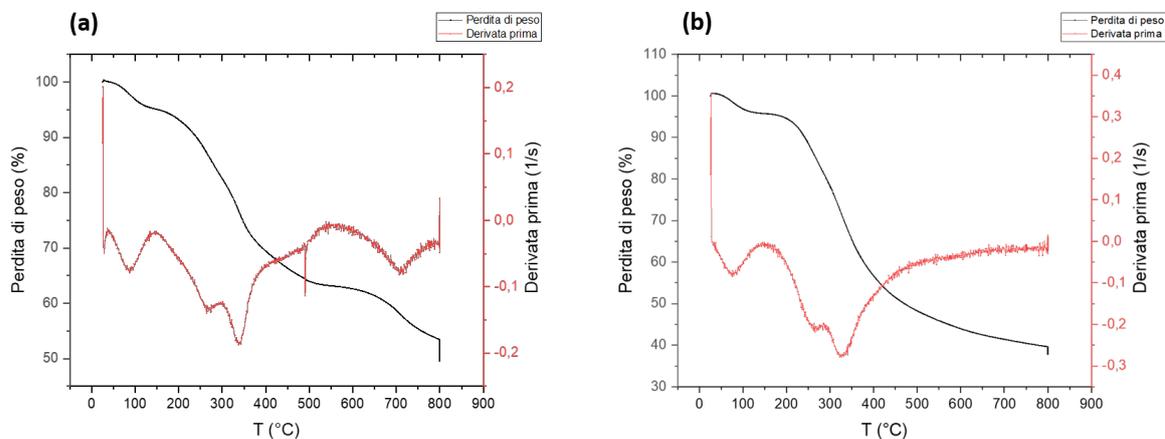


Figura 8.2: Analisi TGA della Kraft lignina (a) e della Soda lignina (b) in corrente di Ar di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 800 °C

Tabella 8.1: Analisi BET della Kraft lignina e della Soda lignina senza pre-trattamento. Il volume e le dimensioni dei pori sono stati calcolati con il metodo BJH dall'isoterma di assorbimento, le proprietà dei micropori sono state calcolate dal BET t-plot

Materiale	Superficie specifica (m ² /g)		Volume dei pori-BJH abs (cm ³ /g)		Dimensione dei pori-BJH abs (nm)
	Micro	Total	Micro	Total	
Kraft lignina	0,76	0,16	3,96e-4	7,77e-4	84,97
Soda lignina	0,083	0,67	9,50e-4	4,18e-3	23,09

8.2.2. Catalizzatori

Il catalizzatore MoO_x/Al₂O₃ è stato sintetizzato con la tecnica della wet impregnation.² Sono stati disciolti 0,368 g di (NH₄)Mo₇O₂₄•4H₂O in 15 mL di acqua. Successivamente il tutto è stato miscelato con 2 g di allumina per ottenere una concentrazione di MoO_x sul supporto pari a 1:10 g/g. La soluzione è stata inserita in un vial e agitata con un agitatore magnetico a temperatura ambiente e la fase di impregnazione è durata 4 h. La soluzione è stata fatta poi essiccare a 100 °C per una notte in modo da eliminare l'acqua in eccesso. Il catalizzatore è stato poi calcinato in un reattore tubolare al quarzo a 400 °C in una corrente di azoto per 5 h. I catalizzatori MoO_x/C e MoO_x/SiO₂ sono stati preparati con la stessa procedura.

MoO_x/Al₂O₃ è stata analizzata e caratterizzata tramite analisi TGA e BET.

L'analisi TGA è stata condotta in corrente di aria (Figura 8.3) e di Ar (Figura 8.4) con un flusso di gas pari a 50 mL/min. Fino a 100 °C la perdita di peso è dovuta alla perdita di umidità. In entrambe le analisi si ha una perdita di peso tra 200 °C e 300 °C dovuta alla perdita di impurità e alla formazione di ossidi metallici puri.¹³³ La combustione del catalizzatore avviene intorno a 800 °C con relativa formazione di CO₂.

È stata fatta un'analisi BET per conoscere la superficie specifica, il volume e le dimensioni dei pori del catalizzatore (Tabella 8.2).

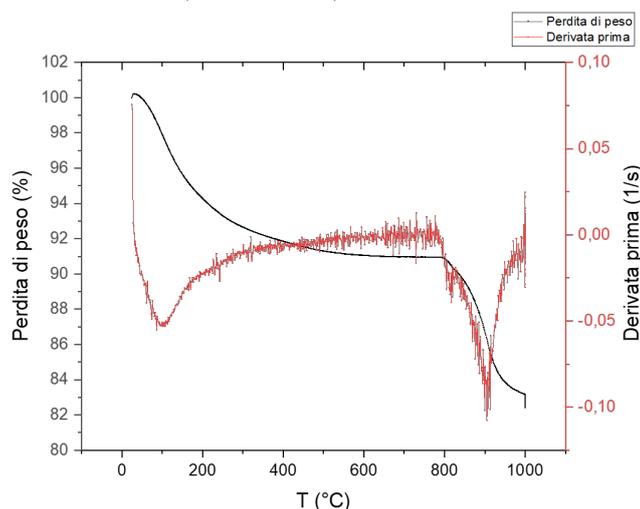


Figura 8.3: Analisi TGA del MoO_x/Al₂O₃ in corrente di aria di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 1000 °C

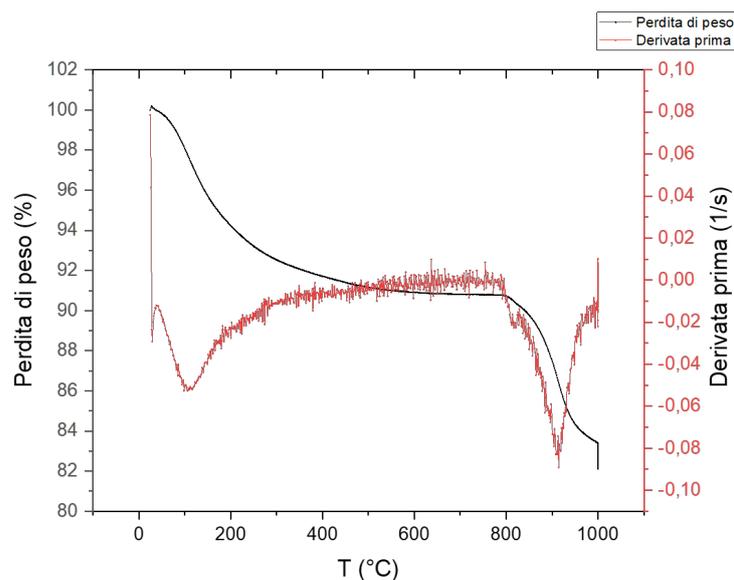


Figura 8.4: Analisi TGA del $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ in corrente di Ar di 50 mL/min, con intervallo di temperatura da 25 °C a 1000 °C

Tabella 8.2: Analisi BET del catalizzatore $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il volume e le dimensioni dei pori sono stati calcolati con il metodo BJH dall'isoterma di assorbimento, le proprietà dei micropori sono state calcolate dal BET t-plot

Catalizzatore	Superficie specifica (m^2/g)		Volume dei pori-BJH abs (cm^3/g)		Dimensione dei pori-BJH abs (nm)
	Micro	Total	Micro	Total	
$\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	14,34	151,77	6,73e-3	0,18	4,86

8.3. Procedura sperimentale

Le reazioni in convenzionale sono state condotte in un reattore batch agitato 4950 fornito dalla Parr Instruments Co. (USA) con capacità di 50 mL, equipaggiato con un controllore di pressione e temperatura 4848 fornito da Parr Instruments Co. (USA). Le prove con microonde sono state condotte nel reattore SynthWAVE fornito dalla Milestone S.r.l., con diverse capacità in base alle dimensioni dei vial inseriti all'interno del rack e con una densità di potenza delle microonde fino a 1500 W/L. Sono stati utilizzati come solventi di reazione acqua deionizzata, una soluzione di acqua deionizzata + 10 v/v% HCOOH, iPrOH e EtOH. Il reattore è stato caricato con la lignina e diversi quantitativi di $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diversi rapporti catalizzatore/lignina. Le prove sono state condotte in ambiente di N_2 e di H_2 . Le temperature di reazione a cui sono state condotte le analisi sono 180 °C, 200 °C, 230 °C e 250 °C, e i tempi di reazione variano da 2 h a 6 h. Prima di far partire la reazione il reattore è stato degassato per tre volte con azoto per rimuovere l'aria dallo spazio di testa. Il reattore è stato poi riscaldato e agitato con un propeller PBT, per le reazioni in convenzionale, e con un agitatore magnetico, per le reazioni con microonde. È importante notare che la rampa di riscaldamento ha una durata che va dai 30 ai 40 min per le reazioni in convenzionale, mentre per le microonde per raggiungere le temperature di esercizio la rampa è di soli 10 min. Il tempo di reazione è stato impostato pari a zero quando il reattore ha raggiunto la temperatura di reazione. Alla fine della reazione il reattore è stato raffreddato in bagno d'acqua fino alla temperatura ambiente. I gas prodotti sono stati analizzati al GC. Nel caso in cui i solventi di reazione erano acqua deionizzata e la soluzione di acqua deionizzata + 10 v/v% HCOOH, la miscela di reazione è

stata raccolta in una falcon, acidificata con HCl 3M fino a pH 2 e centrifugata per 2 min a 5000 rpm in una centrifuga SL 16 fornita dalla ThermoFisher Scientific, per separare le sostanze solubili in acqua dalle sostanze insolubili. Quando la reazione è stata condotta in iPrOH ed EtOH, le operazioni di acidificazione e centrifugazione sono state precedute da una distillazione del solvente e i solidi rimanenti sono stati recuperati utilizzando acqua deionizzata. La parte non solubile in acqua è stata poi disciolta in 30 mL etil-acetato e centrifugata per 2 min a 5000 rpm. Questa operazione è stata ripetuta per 4 volte ottenendo il residuo solido costituito da char e lignina non depolimerizzata, e la fase oleosa solubile in etil-acetato, unita alla parte solubile in acqua separata precedentemente per acidificazione. Da quest'ultima sono stati estratti gli oli con tre estrazioni liquido-liquido utilizzando in totale 60 mL di etil-acetato. L'estratto è stato poi anidrificato con Na₂SO₄ e filtrato. Infine, gli oli sono stati separati dal solvente per distillazione con un evaporatore rotante Laborota 4000eco fornito da Heidolph. Il residuo solido costituito dal char e dalla lignina non depolimerizzata è stato disciolto in 20 mL di tetraidrofurano e centrifugato per 2 min a 5000 rpm per poter separare la lignina non depolimerizzata dal char. L'operazione è stata ripetuta per tre volte. La lignina non depolimerizzata è stata separata dal solvente per distillazione con l'evaporatore rotante.¹³⁴ L'olio prodotto dalla reazione è stato poi diluito con acetone ed analizzato al GC-MS per conoscere e quantificare i composti aromatici presenti al suo interno. Lo schema del processo di estrazione è rappresentato in Appendice A Figura A.3.

8.4. Risultati

8.4.1. Resa di olio, char e lignina non depolimerizzata

Le rese di olio (%O), char (%C) e lignina non depolimerizzata (%UDL) sono state calcolate rispettivamente con le formule (8.1), (8.2) e (8.3):

$$\%O = \frac{\text{quantità di olio (mg)}}{\text{lignina iniziale (mg)}} \times 100 \quad (8.1)$$

$$\%C = \frac{\text{quantità di char (mg)}}{\text{lignina iniziale (mg)}} \times 100 \quad (8.2)$$

$$\%UDL = \frac{\text{quantità di lignina non depolimerizzata (mg)}}{\text{lignina iniziale (mg)}} \times 100 \quad (8.3)$$

In Tabella 8.3 e Figura 8.5 sono riportati i risultati delle reazioni variando il rapporto catalizzatore/lignina (mg/mg). Analizzando i dati, il valore più alto di %O si ottiene con un rapporto MoO_x/Al₂O₃/Kraft lignina pari a 1:10 (Entrata 2 Tabella 8.3). Utilizzando una stessa quantità di catalizzatore e lignina la reazione di depolimerizzazione è inibita (Entrata 5 Tabella 8.3). Lo studio è proseguito utilizzando un rapporto MoO_x/Al₂O₃/lignina pari a 1:10, poiché si è ottenuto il valore più alto di %O e valori di %C e %UDL non molto elevati.

Tabella 8.3: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 120 min, 230 °C

Entrata	MoO _x Al ₂ O ₃ /Kraft lignina (mg/mg)	%O (wt%)	%C (wt%)	%UDL (wt%)
1	Bianco	24,28%	27,60%	26,44%
2	1:10	29,21%	11,32%	31,49%
3	2:10	27,54%	26,84%	31,62%
4	5:10	26,83%	36,23%	26,95%
5	1:1	17,02%	6,63%	74,15%

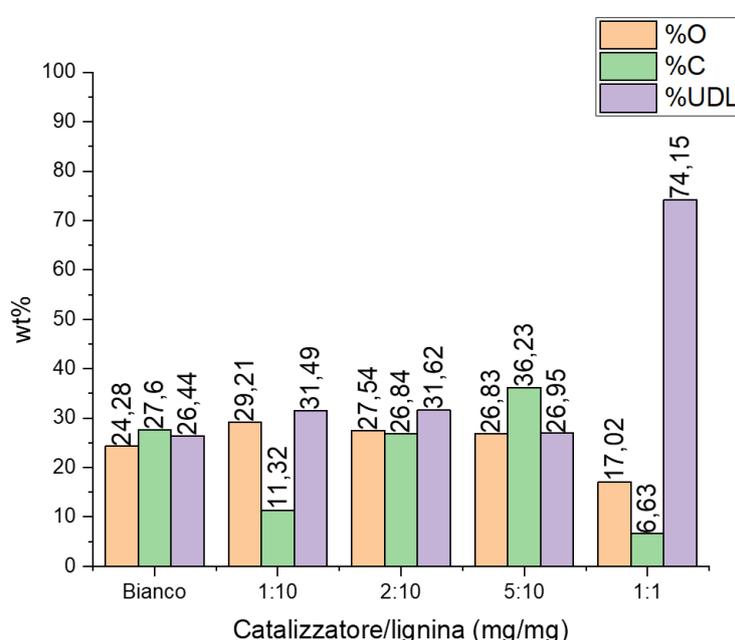


Figura 8.5: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 120 min, 230 °C

In Tabella 8.4 e Figura 8.6 sono riportati i dati di %O, %C e %UDL variando il tempo di reazione. Osservando i dati, all'aumentare del tempo di reazione il valore di %O aumenta gradualmente, raggiungendo il valore più alto per un tempo di reazione pari a 6 h (Entrata 5 Tabella 8.4). La formazione di char aumenta con l'aumentare del tempo di reazione, ottenendo il valore più alto di %C a 6 h di reazione. Il valore di %O aumenta di poco nel tempo probabilmente a causa della lenta cinetica di reazione.

Tabella 8.4: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 230 °C

Entrata	Tempo di reazione (h)	%O (wt%)	%C (wt%)	%UDL (wt%)
1	2	29,21%	11,32%	31,49%
2	3	29,28%	15,60%	45,82%
3	4	29,48%	20,39%	31,26%
4	5	33,09%	20,13%	29,03%
5	6	34,56%	28,50%	27,74%

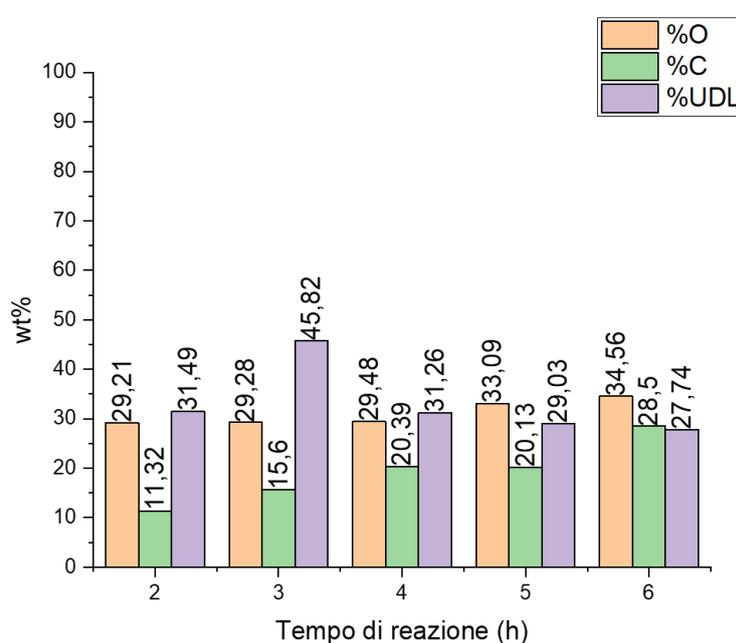


Figura 8.6: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 230 °C

In Tabella 8.5 e Figura 8.7 sono riportati i dati di %O, %C e %UDL variando la temperatura del sistema. Fino a temperature intorno ai 200 °C il quantitativo di olio estratto risulta essere molto basso (Entrata 1-2 Tabella 8.5). L'effetto della temperatura diventa importante a 230 °C, ottenendo il maggiore valore di %O a questa temperatura. Il quantitativo di char che si è formato durante la reazione aumenta con la temperatura raggiungendo il valore massimo a 230 °C (Entrata 3 Tabella 8.5), per poi diminuire.

Tabella 8.5: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 6 h

Entrata	Temperatura (°C)	%O (wt%)	%C (wt%)	%UDL (wt%)
1	180	6,90%	0,66%	72,68%
2	200	7,02%	1,88%	76,41%
3	230	34,56%	28,50%	27,74%
4	250	21,02%	20,44%	38,90%

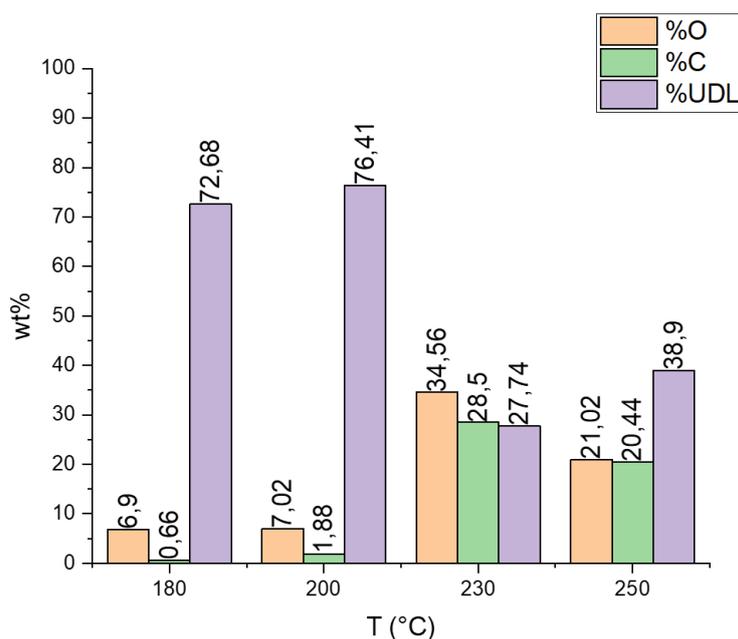


Figura 8.7: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 6 h

Svolgendo delle prove in ambiente di azoto si è valutato l'effetto dell'idrogeno sulla depolimerizzazione. I dati sono riportati in Tabella 8.6 e Figura 8.8. Osservando i dati ottenuti, H₂ ha un effetto importante sulla depolimerizzazione. Il valore di %O passa da 11,42 wt% con N₂ a 34,56 wt% utilizzando H₂. Con H₂ si ha una formazione di char maggiore (28,50 wt%) rispetto all'azoto (3,98 wt%).

Tabella 8.6: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, 6 h, 230 °C

Entrata	Gas (bar)	%O (wt%)	%C (wt%)	%UDL (wt%)
1	H ₂ (35 bar)	34,56%	28,50%	27,74%
2	N ₂ (12 bar)	11,42%	3,98%	54,76%

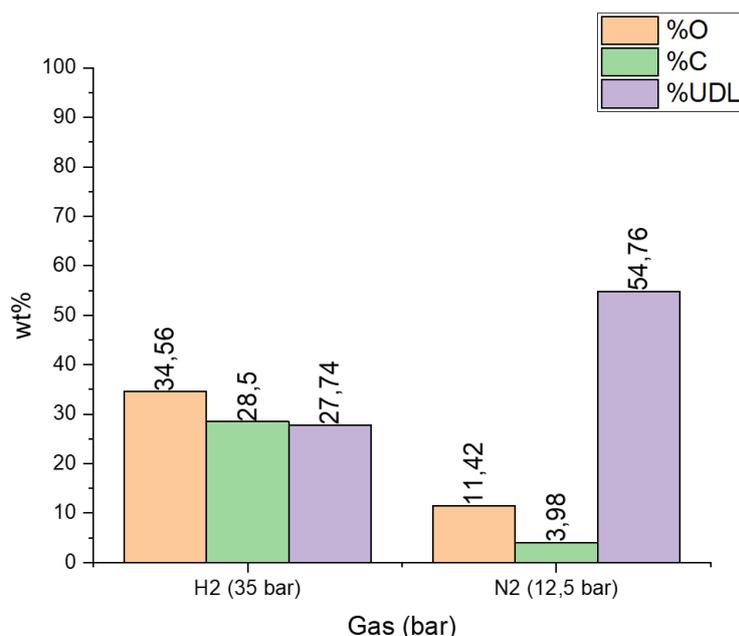


Figura 8.8: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, 6 h, 230 °C

In Tabella 8.7 e Figura 8.9 sono riportati i valori di %O, %C e %UDL in diversi solventi. Confrontando i valori di %O nei due solventi e in sola acqua con N₂ (Entrata 2 Tabella 8.6), si ottengono valori simili, ma con tempi di reazione minori. In iPrOH la formazione di char è minore rispetto alla reazione in H₂O + 10 v/v% HCOOH, mentre al contrario la lignina non depolimerizzata risulta essere più alta. Confrontando i dati con la reazione in acqua (Entrata 2 Tabella 8.6), nei solventi organici i quantitativi di char sono più alti e la lignina non depolimerizzata risulta essere più bassa.

Tabella 8.7: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, N₂ 12,5 bar, 2 h, 230 °C

Entrata	Solvente	%O (wt%)	%C (wt%)	%UDL (wt%)
1	Acqua + 10 v/v% HCOOH (33 mL)	12,18%	34,78%	16,12%
2	iPrOH (30 mL)	10,98%	11,45%	44,99%

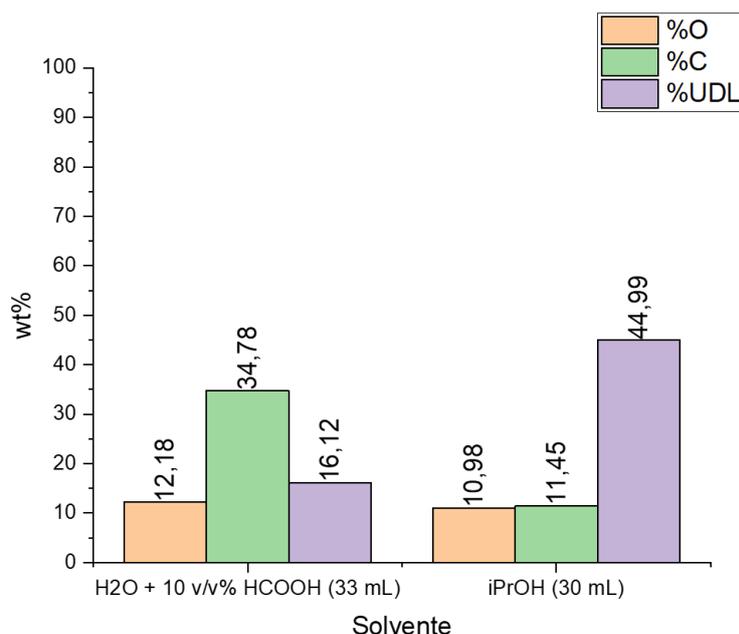


Figura 8.9: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, solvente 30 mL, N₂ 12,5 bar, 2 h, 230 °C

Per poter valutare l'efficacia del MoO_x/Al₂O₃ sulla depolimerizzazione riduttiva della lignina, sono state volte delle prove con un catalizzatore commerciale tipicamente utilizzato nelle reazioni di HYD (Ru/C), MoO_x/C e MoO_x/SiO₂ per valutare l'efficacia del supporto. I dati sono riportati in Tabella 8.8 e Figura 8.10. Osservando i valori di %O, MoO_x/C risulta essere il catalizzatore più efficiente (Entrata 4 Tabella 8.8). Con il catalizzatore MoO_x/Al₂O₃ si ottiene un valore di %O più alto rispetto al MoO_x/SiO₂ poiché la maggiore acidità del supporto Al₂O₃ favorisce la depolimerizzazione. Allo stesso tempo MoO_x/Al₂O₃ è più efficace anche del catalizzatore commerciale Ru/C. L'utilizzo dei catalizzatori riduce la formazione di char durante la depolimerizzazione e il valore risulta più basso si ottiene utilizzando come catalizzatore MoO_x/SiO₂. Il valore minimo di lignina non depolimerizzata si ha con l'utilizzo di Ru/C (22,04 wt%), mentre con il MoO_x/SiO₂ il quantitativo di lignina non depolimerizzata è il più alto.

Tabella 8.8: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, catalizzatore 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 2 h, 230 °C

Entrata	Catalizzatore	%O (wt%)	%C (wt%)	%UDL (wt%)
1	Bianco	24,28%	27,60%	26,44%
2	MoO _x /Al ₂ O ₃	29,21%	11,32%	31,49%
3	Ru/C	25,12%	15,50%	22,04%
4	MoO _x /C	37,52%	24,63%	29,86%
5	MoO _x /SiO ₂	21,02%	8,80%	54,54%

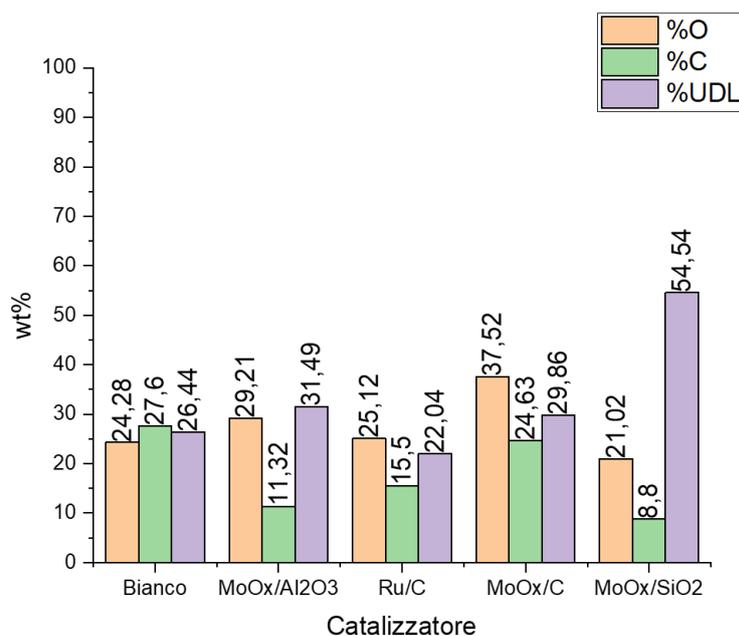


Figura 8.10: Valori di %O, %C e %UDL. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, catalizzatore 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 2 h, 230 °C

A parità di condizioni di reazione, sono state svolte delle prove con il supporto delle microonde utilizzando un altro tipo di lignina (Soda lignina). I risultati di %O delle prove in convenzionale e con il supporto delle microonde della Kraft lignina e della Soda lignina sono mostrate in Tabella 8.9 e in Figura 8.11. Il valore più alto di %O si ottiene dalla Kraft lignina depolimerizzata in convenzionale, e il suo valore diminuisce con il supporto delle microonde. Al contrario, per la Soda lignina il valore di %O aumenta utilizzando il supporto delle microonde.

Tabella 8.9: Valori di %O. Condizioni di reazione: lignina, MoO_x/Al₂O₃ 10 wt%, H₂O, H₂ 35 bar, 2 h, 230 °C

Entrata	Tipo di reazione	%O (wt%)	
		Kraft lignina	Soda lignina
1	Convenzionale	24,28%	14,94%
2	MW	17,18%	18,02%

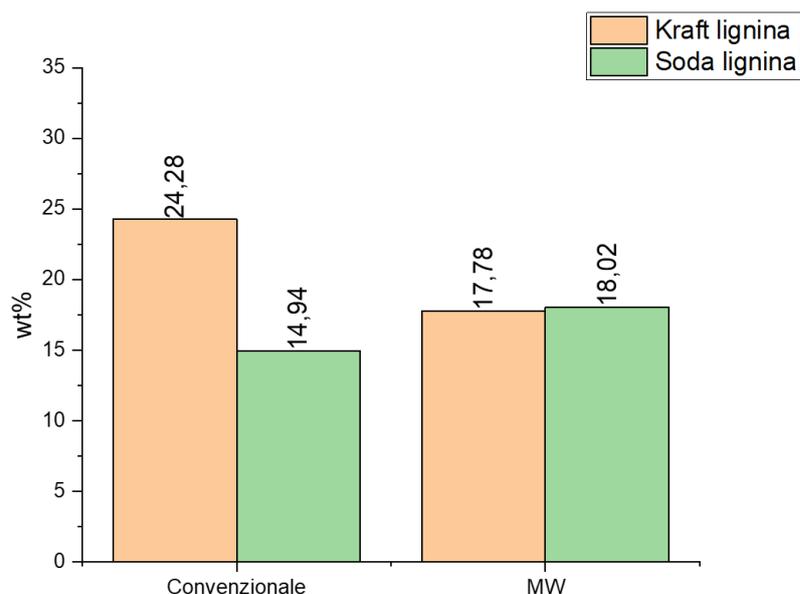


Figura 8.11: Valori di %O. Condizioni di reazione: lignina, MoO_x/Al₂O₃ 10 wt%, H₂O, H₂ 35 bar, 2 h, 230 °C

Sono state condotte delle prove con la Kraft lignina utilizzando come solvente di reazione una soluzione di acqua + 10 v/v% HCOOH, sia in convenzionale che in microonde. I risultati di %O sono mostrati in Tabella 8.10 e in Figura 8.12. Utilizzando acido formico come fonte di idrogeno, il valore di %O aumenta con il supporto delle microonde, mentre al contrario utilizzando H₂ il valore più alto si ottiene con la reazione in convenzionale.

Tabella 8.10: Valori di %O. Condizioni di reazione: Kraft lignina, MoO_x/Al₂O₃ 10 wt%, 2 h, 230 °C

Entrata	Tipo di reazione	%O (wt%)	
		H ₂ O 30 mL (H ₂ 35 bar)	H ₂ O + 10 v/v% HCOOH 33 mL (N ₂ 12,5 bar)
1	Convenzionale	24,28%	12,18%
2	MW	17,18%	37,07%

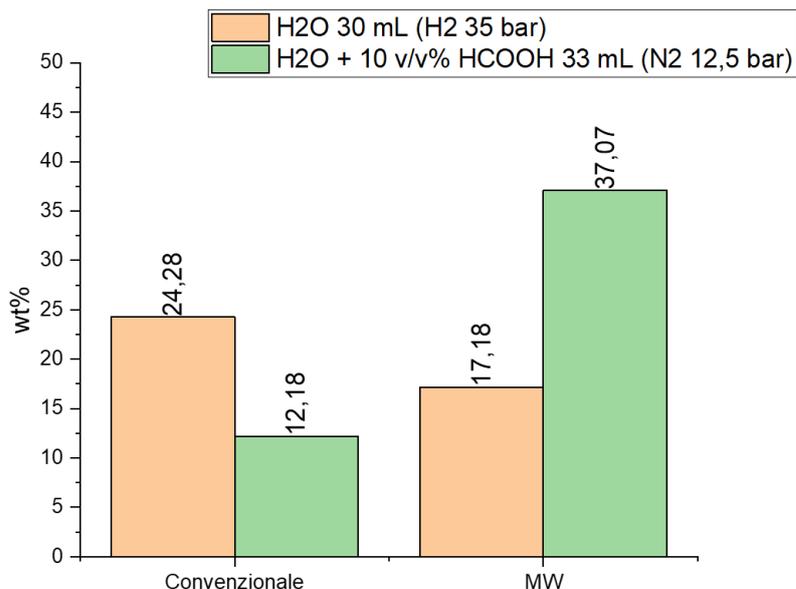


Figura 8.12: Valori di %O. Condizioni di reazione: Kraft lignina, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, 2 h, 230 °C

8.4.2. Analisi GC dei gas prodotti

Dall'analisi GC dei gas prodotti durante la reazione si ha produzione di CO₂ in quantità minima. La maggior parte del gas prodotto è composto dal gas con cui è stata condotta la reazione. Quindi la produzione di gas durante la reazione è trascurabile.

8.4.3. Analisi GC-MS dell'olio

In Appendice B Tabella B.1 è riportata la composizione dell'olio estratto dalla reazione per diversi rapporti catalizzatore/lignina. La composizione dei vari composti aromatici all'interno dell'olio non varia molto con il diverso rapporto MoO_x/Al₂O₃/Kraft lignina. Il composto aromatico più presente è il G, seguito dalla vanillina. In generale, il quantitativo di fenolo (Entrata 1 Tabella B.1) risulta essere basso.

In Appendice B Tabella B.2 è riportata la composizione dell'olio estratto dalla reazione variando i tempi di reazione. All'aumentare del tempo di reazione, la composizione dell'olio estratto rimane molto simile, con un piccolo aumento del G e una piccola riduzione dei composti aromatici a più alto peso molecolare.

In Appendice B Tabella B.3 è riportata la composizione dell'olio estratto dalla reazione variando la temperatura del sistema. Fino alla temperatura di 230 °C la composizione e i tipi di composti aromatici nell'olio estratto rimangono molto simili. Alla temperatura di 250 °C nell'olio sono presenti più tipi di composti aromatici, con la presenza di cresolo, propil-guaiacolo e dimetossi-fenil alcol, non presenti fino a 230 °C.

In Appendice B Tabella B.4 è riportata la composizione dell'olio estratto dalla reazione variando l'atmosfera del sistema. Variando il gas utilizzato durante la reazione, la composizione dell'olio rimane abbastanza simile. Si ha un piccolo incremento di guaiacil-acetone passando dall'azoto all'idrogeno (Entrata 9 Tabella B.4)

In Appendice B Tabella B.5 è riportata la composizione dell'olio estratto dalla reazione variando il solvente. Utilizzando come solvente di reazione una miscela di acqua + 10 v/v% HCOOH o iPrOH, la composizione dei composti aromatici nell'olio estratto varia rispetto alla reazione in sola acqua con N₂ (Appendice B Tabella B.4). In acqua + HCOOH diminuisce la presenza di G, con una maggiore presenza di composti aromatici a più alto peso molecolare.

Inoltre, si ha la presenza di alcol omovanillico, non presente nella reazione in sola acqua. Utilizzando iPrOH, si ha una maggiore presenza di composti aromatici a più basso peso molecolare e si ha la formazione di dimetossibenzene e dimetossifenil-1-propanolo, non presenti nella reazione in acqua.

In Appendice B Tabella B.6 è riportata la composizione dell'olio estratto dalla reazione variando il tipo di catalizzatore utilizzato. Analizzando i vari catalizzatori, la composizione dei composti aromatici nell'olio estratto risulta essere simile utilizzando $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ e MoO_x/C , mentre cambia con l'utilizzo di Ru/C . Per tutti i catalizzatori, il composto aromatico più abbondante è il G. Nel caso di $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ e MoO_x/C il valore varia da 70,451% al 73,300%, mentre con il Ru/C il valore scende a 42,590%. A differenza degli altri catalizzatori, l'olio estratto utilizzando Ru/C presenta un maggiore quantitativo di etilguaiacolo (21,934%).

8.5. Conclusioni

Il rapporto $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kraft}$ lignina con cui si ottiene il più alto valore di %O è 1:10 (29,21 wt%), con %C (11,32 wt%) e %UDL (31,49 wt%) non molto elevate. Quindi si è ottenuto il valore più alto di %O con la minor formazione di char.

Allungando i tempi di reazione, il valore di %O aumenta gradualmente, passando da 29,21 wt% in 2 h a 34,56 wt% in 6 h. Il motivo di tale andamento può essere ricondotto al basso quantitativo di idrogeno solubilizzato (0,684 mmol) rispetto al quantitativo stechiometrico necessario per la reazione (10,9/15,8 mmol), ed alla cinetica di reazione molto lenta. I calcoli della quantità di idrogeno disciolta in acqua e del quantitativo stechiometrico di idrogeno per la reazione sono illustrati in Appendice C.

La depolimerizzazione della lignina nei monomeri aromatici di cui è composta non avviene a basse temperature (≤ 200 °C si ottiene una resa di bio-oil pari a 7,02 wt%); aumentando la temperatura, la %O aumenta raggiungendo il valore massimo a 230 °C (34,56 wt%), per poi diminuire (21,02 wt% a 250 °C). Si può concludere che nelle condizioni sperimentali di questo lavoro basse temperature non sono sufficienti a favorire la rottura dei legami eteri $\beta\text{-O-4}$ e $\alpha\text{-O-4}$.

Confrontando l'utilizzo di H_2 e di N_2 in acqua, l'idrogeno influisce molto sul processo di depolimerizzazione poiché il valore di %O passa da 11,42 wt% con azoto a 34,56 wt% con idrogeno. Dunque, i dati confermano che nelle condizioni sperimentali di questo lavoro la lignina viene valorizzata per depolimerizzazione riduttiva e non con un processo HTL.

Utilizzando come donatori di idrogeno iPrOH e $\text{H}_2\text{O} + 10$ v/v% HCOOH (0,08 mol di HCOOH nella soluzione) in atmosfera di azoto, si ottengono valori simili di %O rispetto alla reazione in acqua alle stesse condizioni, ma con ridotti tempi di reazione. I valori di %O ottenuti sono 12,18 wt% ($\text{H}_2\text{O} + 10$ v/v% HCOOH) e 10,98 wt% (iPrOH) con un tempo di reazione pari a 2 h, mentre in sola acqua si ottiene un valore pari a 11,42 wt% in 6 h. Si può dunque concludere che utilizzando questi due solventi organici come fonte di idrogeno, i valori di %O sono simili, ma si ha la maggiore formazione di char con $\text{H}_2\text{O} + 10$ v/v% HCOOH e il maggiore quantitativo di lignina non depolimerizzata con iPrOH.

Il catalizzatore MoO_x/C risulta essere il più efficace, con un valore di %O pari a 37,52 wt%, probabilmente perché quando si utilizza un supporto al carbonio attivo il molibdeno è sottoforma di Mo^{6+} e queste specie sono facilmente ridotte dall' H_2 presente nella reazione, generando vacanze anioniche e altamente attive per la reazione di depolimerizzazione.² Il catalizzatore $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ risulta più efficace del catalizzatore commerciale Ru/C . Confrontando i supporti a parità di MoO_x , Al_2O_3 è più efficace di SiO_2 a causa della sua maggiore acidità.

A parità di condizioni di reazione, il valore più alto di %O per la Kraft lignina si ottiene con la reazione in convenzionale. Al contrario, per la Soda lignina il supporto delle microonde

aumenta il valore di %O. Probabilmente perché all'interno della Soda lignina ci sono un maggiore numero di legami polarizzabili e le microonde favoriscono la rottura di essi.

Confrontando H₂ e la soluzione di H₂O + 10 v/v% HCOOH come fonti donatori di idrogeno per la depolimerizzazione della Kraft lignina sia in convenzionale che con il supporto delle microonde, per il primo si ottiene il valore più alto di %O con la reazione in convenzionale; al contrario per la soluzione di H₂O + 10 v/v% HCOOH il valore più alto si ottiene con il supporto delle microonde. Questo può essere spiegato dal fatto che le microonde non solo favoriscono la rottura dei legami della lignina, ma favoriscono anche la produzione di idrogeno quando esso proviene da una solvente H-donor.

La composizione dei composti aromatici all'interno dell'olio estratto risulta simile nella maggior parte dei casi analizzati, con una grande abbondanza di G e vanillina. Il contenuto di fenolo risulta essere basso in tutte le condizioni di reazione.

Le alte temperature (250 °C) diminuiscono il quantitativo di G all'interno dell'olio e portano alla formazione di cresolo. La spiegazione può essere dovuta al fatto che la struttura della lignina è molto complessa e i legami al suo interno sono molto forti. Per questo motivo per poter rompere un maggior numero di legami e ottenere composti aromatici a più basso peso molecolare bisogna fornire al sistema molto calore.

Utilizzando come solvente H₂O + 10 v/v% HCOOH, il quantitativo di G e vanillina diminuisce drasticamente, favorendo la formazione di etil-guaiacolo e guaiacil-acetone. L'iPrOH favorisce la formazione di composti aromatici a più basso molecolare, con il quantitativo di G che diminuisce meno rispetto all'utilizzo di H₂O + 10 v/v% HCOOH, e si ha la presenza di dimetossibenzene. Utilizzando un solvente organico, l'idrogeno è già disciolto all'interno della miscela di reazione ed esso può svolgere il suo ruolo immediatamente, senza aspettare che esso passi dalla fase gassosa alla fase liquida. Probabilmente per questo motivo il numero di legami che vengono rotti è maggiore e si ottengono composti aromatici a più basso peso molecolare.

Il supporto dei catalizzatori a base di MoO_x non influisce sulla composizione dell'olio estratto. Confrontando i catalizzatori a base di MoO_x e Ru/C, con il Ru si ha una diminuzione del quantitativo di G e vanillina e un significativo aumento di propil-guaiacolo. Questo perché il MoO_x favorisce la reazioni di depolimerizzazione e la rottura di un numero maggiori di legami, con conseguente produzione di composti aromatici a più basso peso molecolare.

Bibliografia

1. Bajwa DS, Pourhashem G, Ullah AH, Bajwa SG. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. *Ind Crops Prod.* 2019;139(February):111526. doi:10.1016/j.indcrop.2019.111526
2. Ansaloni S, Russo N, Pirone R. Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenum-based catalysts: The effect of support and the nature of the active site. *Can J Chem Eng.* 2017;95(9):1730-1744. doi:10.1002/cjce.22819
3. Jing Y, Dong L, Guo Y, Liu X, Wang Y. Chemicals from Lignin: A Review of Catalytic Conversion Involving Hydrogen. *ChemSusChem.* 2020;13(17):4181-4198. doi:10.1002/cssc.201903174
4. Schutyser W, Renders T, Van Den Bosch S, Koelewijn SF, Beckham GT, Sels BF. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem Soc Rev.* 2018;47(3):852-908. doi:10.1039/c7cs00566k
5. Radotić K, Mičić M. Methods for Extraction and Purification of Lignin and Cellulose from Plant Tissues. Published online 2016:365-376. doi:10.1007/978-1-4939-3185-9_26
6. Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chemie - Int Ed.* 2005;44(22):3358-3393. doi:10.1002/anie.200460587
7. Zimbardi F. Recupero di Zuccheri da Residui Agricoli Sugar Recovery from Agricultural. 2016;(June). doi:10.13140/RG.2.1.1631.1285
8. Cheng C, Shen D, Gu S, Luo KH. State-of-the-art catalytic hydrogenolysis of lignin for the production of aromatic chemicals. *Catal Sci Technol.* 2018;8(24):6275-6296. doi:10.1039/c8cy00845k
9. Upton BM, Kasko AM. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chem Rev.* 2016;116(4):2275-2306. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00345
10. Li C, Zhao X, Wang A, Huber GW, Zhang T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem Rev.* 2015;115(21):11559-11624. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00155
11. Agarwal A, Rana M, Park JH. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. *Fuel Process Technol.* 2018;181(September 2018):115-132. doi:10.1016/j.fuproc.2018.09.017
12. Verma AM, Kishore N. A succinct review on upgrading of lignin-derived bio-oil model components. *Green Energy Technol.* 2018;(9789811071874):315-334. doi:10.1007/978-981-10-7188-1_14

13. Serrano L, Luque R, Sels Editors BF. *Topics in Current Chemistry Collections Lignin Chemistry.*; 2020. <http://www.springer.com/series/14181>
14. Kun D, Pukánszky B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *Eur Polym J.* 2017;93(December 2016):618-641. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035
15. Obst JR, Kirk TK. Isolation of lignin. *Methods Enzymol.* 1988;161(C):3-12. doi:10.1016/0076-6879(88)61003-2
16. Tyrone Ghampson I, Sepúlveda C, Garcia R, García Fierro JL, Escalona N, Desisto WJ. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol. *Appl Catal A Gen.* 2012;435-436:51-60. doi:10.1016/j.apcata.2012.05.039
17. Barta K, Warner GR, Beach ES, Anastas PT. Depolymerization of organosolv lignin to aromatic compounds over Cu-doped porous metal oxides. *Green Chem.* 2014;16(1):191-196. doi:10.1039/c3gc41184b
18. Warner G, Hansen TS, Riisager A, Beach ES, Barta K, Anastas PT. Depolymerization of organosolv lignin using doped porous metal oxides in supercritical methanol. *Bioresour Technol.* 2014;161:78-83. doi:10.1016/j.biortech.2014.02.092
19. Pang M, Liu C, Xia W, Muhler M, Liang C. Activated carbon supported molybdenum carbides as cheap and highly efficient catalyst in the selective hydrogenation of naphthalene to tetralin. *Green Chem.* 2012;14(5):1272-1276. doi:10.1039/c2gc35177c
20. Pérez Y, Fajardo M, Corma A. Highly selective palladium supported catalyst for hydrogenation of phenol in aqueous phase. *Catal Commun.* 2011;12(12):1071-1074. doi:10.1016/j.catcom.2011.03.026
21. Zhao C, Camaioni DM, Lercher JA. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes. *J Catal.* 2012;288:92-103. doi:10.1016/j.jcat.2012.01.005
22. Faix O, Meier D. Pyrolytic and hydrogenolytic degradation studies on lignocellulosics, pulps and lignins. *Holz als Roh- und Werkst.* 1989;47(2):67-72. doi:10.1007/BF02628617
23. Shu R, Long J, Yuan Z, et al. Efficient and product-controlled depolymerization of lignin oriented by metal chloride cooperated with Pd/C. *Bioresour Technol.* 2015;179:84-90. doi:10.1016/j.biortech.2014.12.021
24. Long J, Xu Y, Wang T, et al. Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination. *Appl Energy.* 2015;141:70-79. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.025
25. Kloekhorst A, Shen Y, Yie Y, Fang M, Heeres HJ. Catalytic hydrodeoxygenation and hydrocracking of Alcell® lignin in alcohol/formic acid mixtures using a Ru/C catalyst. *Biomass and Bioenergy.* 2015;80(0):147-161. doi:10.1016/j.biombioe.2015.04.039

26. Narani A, Chowdari RK, Cannilla C, et al. Efficient catalytic hydrotreatment of Kraft lignin to alkylphenolics using supported NiW and NiMo catalysts in supercritical methanol. *Green Chem.* 2015;17(11):5046-5057. doi:10.1039/c5gc01643f
27. Kim KH, Simmons BA, Singh S. Catalytic transfer hydrogenolysis of ionic liquid processed biorefinery lignin to phenolic compounds. *Green Chem.* 2017;19(1):215-224. doi:10.1039/c6gc02473d
28. Ma R, Hao W, Ma X, Tian Y, Li Y. Catalytic ethanolysis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured α -molybdenum carbide catalyst. *Angew Chemie - Int Ed.* 2014;53(28):7310-7315. doi:10.1002/anie.201402752
29. Ma R, Xu Y, Zhang X. Catalytic oxidation of biorefinery lignin to value-added chemicals to support sustainable biofuel production. *ChemSusChem.* 2015;8(1):24-51. doi:10.1002/cssc.201402503
30. Tarabanko VE, Petukhov D V., Selyutin GE. New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin. *Kinet Catal.* 2004;45(4):569-577. doi:10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5
31. Villar JC, Caperos A, García-Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. *Wood Sci Technol.* 2001;35(3):245-255. doi:10.1007/s002260100089
32. Rodrigues Pinto PC, Borges Da Silva EA, Rodrigues AE. Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(2):741-748. doi:10.1021/ie102132a
33. Fargues C, Mathias Á, Rodrigues A. Kinetics of Vanillin Production from Kraft Lignin Oxidation. *Ind Eng Chem Res.* 1996;35(1):28-36. doi:10.1021/ie950267k
34. Xiang Q, Lee YY. Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin. *Appl Biochem Biotechnol - Part A Enzym Eng Biotechnol.* 2001;91-93:71-80. doi:10.1385/ABAB:91-93:1-9:71
35. Wu G, Heitz M. Catalytic mechanism of Cu²⁺ and Fe³⁺ in alkaline O₂ oxidation of lignin. *J Wood Chem Technol.* 1995;15(2):189-202. doi:10.1080/02773819508009507
36. Sales FG, Abreu CAM, Pereira JAFR. Catalytic wet-air oxidation of lignin in a three-phase reactor with aromatic aldehyde production. *Brazilian J Chem Eng.* 2004;21(2):211-218. doi:10.1590/S0104-66322004000200010
37. Voitl T, Von Rohr PR. Oxidation of lignin using aqueous polyoxometalates in the presence of alcohols. *ChemSusChem.* 2008;1(8-9):763-769. doi:10.1002/cssc.200800050
38. Partenheimer W. The aerobic oxidative cleavage of lignin to produce hydroxyaromatic benzaldehydes and carboxylic acids via metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures. *Adv Synth Catal.* 2009;351(3):456-466. doi:10.1002/adsc.200800614

39. Deng W, Zhang H, Wu X, Li R, Zhang Q, Wang Y. Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO₂-supported Pd nanoparticles. *Green Chem.* 2015;17(11):5009-5018. doi:10.1039/c5gc01473e
40. Prado R, Brandt A, Erdocia X, Hallet J, Welton T, Labidi J. Lignin oxidation and depolymerisation in ionic liquids. *Green Chem.* 2016;18(3):834-841. doi:10.1039/c5gc01950h
41. De Gregorio GF, Prado R, Vriamont C, et al. Oxidative depolymerization of lignin using a novel polyoxometalate-protic ionic liquid system. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016;4(11):6031-6036. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01339
42. Xiang Q, Lee YY. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide. *Appl Biochem Biotechnol - Part A Enzym Eng Biotechnol.* 2000;84-86(May 1999):153-162. doi:10.1385/ABAB:84-86:1-9:153
43. Ma R, Guo M, Zhang X. Selective conversion of biorefinery lignin into dicarboxylic acids. *ChemSusChem.* 2014;7(2):412-415. doi:10.1002/cssc.201300964
44. Hasegawa I, Inoue Y, Muranaka Y, Yasukawa T, Mae K. Selective production of organic acids and depolymerization of lignin by hydrothermal oxidation with diluted hydrogen peroxide. *Energy and Fuels.* 2011;25(2):791-796. doi:10.1021/ef101477d
45. Katahira R, Mittal A, McKinney K, et al. Base-Catalyzed Depolymerization of Biorefinery Lignins. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016;4(3):1474-1486. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01451
46. Roberts VM, Stein V, Reiner T, Lemonidou A, Li X, Lercher JA. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chem - A Eur J.* 2011;17(21):5939-5948. doi:10.1002/chem.201002438
47. Beauchet R, Monteil-Rivera F, Lavoie JM. Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels). *Bioresour Technol.* 2012;121:328-334. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.061
48. Deuss PJ, Lancefield CS, Narani A, De Vries JG, Westwood NJ, Barta K. Phenolic acetals from lignins of varying compositions: Via iron(iii) triflate catalysed depolymerisation. *Green Chem.* 2017;19(12):2774-2782. doi:10.1039/c7gc00195a
49. Jastrzebski R, Constant S, Lancefield CS, Westwood NJ, Weckhuysen BM, Bruijninx PCA. Tandem catalytic depolymerization of lignin by water-tolerant Lewis acids and rhodium complexes. *ChemSusChem.* 2016;9(16):2074-2079. doi:10.1002/cssc.201600683
50. Zhang X, Zhang Q, Long J, et al. Phenolics Production through Catalytic Depolymerization of Alkali Lignin with Metal Chlorides. *BioResources.* 2014;9(2):3347-3360. doi:10.15376/biores.9.2.3347-3360
51. Onwudili JA, Williams PT. Catalytic depolymerization of alkali lignin in subcritical water: Influence of formic acid and Pd/C catalyst on the yields of liquid monomeric aromatic products. *Green Chem.* 2014;16(11):4740-4748. doi:10.1039/c4gc00854e

52. Kleinert M, Barth T. Towards a lignin-cellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel. *Energy and Fuels*. 2008;22(2):1371-1379. doi:10.1021/ef700631w
53. Deepa AK, Dhepe PL. Solid acid catalyzed depolymerization of lignin into value added aromatic monomers. *RSC Adv*. 2014;4(25):12625-12629. doi:10.1039/c3ra47818a
54. Yoshikawa T, Yagi T, Shinohara S, et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. *Fuel Process Technol*. 2013;108:69-75. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.003
55. Deepa AK, Dhepe PL. Lignin Depolymerization into Aromatic Monomers over Solid Acid Catalysts. *ACS Catal*. 2015;5(1):365-379. doi:10.1021/cs501371q
56. Güvenatam B, Heeres EHJ, Pidko EA, Hensen EJM. Lewis-acid catalyzed depolymerization of Protobind lignin in supercritical water and ethanol. *Catal Today*. 2016;259(Part 2):460-466. doi:10.1016/j.cattod.2015.03.041
57. Hepditch MM, Thring RW. Degradation of solvolysis lignin using Lewis acid catalysts. *Can J Chem Eng*. 2000;78(1):226-231. doi:10.1002/cjce.5450780129
58. Deuss PJ, Scott M, Tran F, Westwood NJ, De Vries JG, Barta K. Aromatic Monomers by in Situ Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed Depolymerization of Lignin. *J Am Chem Soc*. 2015;137(23):7456-7467. doi:10.1021/jacs.5b03693
59. Yong TLK, Yukihiro M. Kinetic analysis of guaiacol conversion in sub- and supercritical water. *Ind Eng Chem Res*. 2013;52(26):9048-9059. doi:10.1021/ie4009748
60. Kim JY, Park J, Kim UJ, Choi JW. Conversion of Lignin to Phenol-Rich Oil Fraction under Supercritical Alcohols in the Presence of Metal Catalysts. *Energy and Fuels*. 2015;29(8):5154-5163. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01055
61. Ye Y, Fan J, Chang J. Effect of reaction conditions on hydrothermal degradation of cornstalk lignin. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2012;94:190-195. doi:10.1016/j.jaap.2011.12.005
62. Gosselink RJA, Teunissen W, van Dam JEG, et al. Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals. *Bioresour Technol*. 2012;106:173-177. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.121
63. Piñkowska H, Wolak P, Złocińska A. Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water. *Chem Eng J*. 2012;187:410-414. doi:10.1016/j.cej.2012.01.092
64. Kim KH, Brown RC, Kieffer M, Bai X. Hydrogen-donor-assisted solvent liquefaction of lignin to short-chain alkylphenols using a micro reactor/gas chromatography system. *Energy and Fuels*. 2014;28(10):6429-6437. doi:10.1021/ef501678w
65. Liu C, Wang H, Karim AM, Sun J, Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem Soc Rev*. 2014;43(22):7594-7623. doi:10.1039/c3cs60414d

66. Patwardhan PR, Brown RC, Shanks BH. Understanding the fast pyrolysis of lignin. *ChemSusChem*. 2011;4(11):1629-1636. doi:10.1002/cssc.201100133
67. De Wild PJ, Huijgen WJJ, Heeres HJ. Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2012;93:95-103. doi:10.1016/j.jaap.2011.10.002
68. Milne TA, Soltys MN. Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1983;5(2):93-110. doi:10.1016/0165-2370(83)80017-5
69. Mullen CA, Boateng AA. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Process Technol*. 2010;91(11):1446-1458. doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.022
70. Ma Z, Troussard E, Van Bokhoven JA. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis. *Appl Catal A Gen*. 2012;423-424:130-136. doi:10.1016/j.apcata.2012.02.027
71. Ma Z, VanBokhoven JA. Deactivation and Regeneration of H-USY Zeolite during Lignin Catalytic Fast Pyrolysis. *ChemCatChem*. 2012;4(12):2036-2044. doi:10.1002/cctc.201200401
72. Wong SS, Shu R, Zhang J, Liu H, Yan N. Downstream processing of lignin derived feedstock into end products. *Chem Soc Rev*. 2020;49(15):5510-5560. doi:10.1039/d0cs00134a
73. Wang X, Rinaldi R. Bifunctional Ni catalysts for the one-pot conversion of Organosolv lignin into cycloalkanes. *Catal Today*. 2016;269:48-55. doi:10.1016/j.cattod.2015.11.047
74. Bjelić A, Grilc M, Likozar B. Catalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of lignin-derived model compound eugenol over Ru/C: Intrinsic microkinetics and transport phenomena. *Chem Eng J*. 2018;333(September 2017):240-259. doi:10.1016/j.cej.2017.09.135
75. Sirous-Rezaei P, Jae J, Ha JM, et al. Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a FeReO_x/ZrO₂ catalyst: Zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters. *Green Chem*. 2018;20(7):1472-1483. doi:10.1039/c7gc03823b
76. Ted Oyama S, Onkawa T, Takagaki A, et al. Production of Phenol and Cresol from Guaiacol on Nickel Phosphide Catalysts Supported on Acidic Supports. *Top Catal*. 2015;58(4-6):201-210. doi:10.1007/s11244-015-0361-5
77. Ma H, Li H, Zhao W, Li X, Long J. Production of oxygen-containing fuel from lignin bio-oil: Guaiacol as the model compound. *Energy Procedia*. 2019;158:370-375. doi:10.1016/j.egypro.2019.01.117
78. Xiang M, Wu D. Highly selective catalytic conversion of lignin-derived phenolic compounds to cycloalkanes over a hierarchically structured zeolite catalyst. *J Mater Sci*. 2019;54(4):2940-2959. doi:10.1007/s10853-018-3057-y

79. Laskar DD, Tucker MP, Chen X, Helms GL, Yang B. Noble-metal catalyzed hydrodeoxygenation of biomass-derived lignin to aromatic hydrocarbons. *Green Chem.* 2014;16(2):897-910. doi:10.1039/c3gc42041h
80. Yan N, Zhao C, Dyson PJ, Wang C, Liu LT, Kou Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem.* 2008;1(7):626-629. doi:10.1002/cssc.200800080
81. Zhang W, Chen J, Liu R, Wang S, Chen L, Li K. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *ACS Sustain Chem Eng.* 2014;2(4):683-691. doi:10.1021/sc400401n
82. Leal GF, Lima S, Graça I, et al. Design of Nickel Supported on Water-Tolerant Nb₂O₅ Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining. *iScience.* 2019;15:467-488. doi:10.1016/j.isci.2019.05.007
83. Wang H, Wang H, Kuhn E, Tucker MP, Yang B. Production of Jet Fuel-Range Hydrocarbons from Hydrodeoxygenation of Lignin over Super Lewis Acid Combined with Metal Catalysts. *ChemSusChem.* 2018;11(1):285-291. doi:10.1002/cssc.201701567
84. Cheng F, Brewer CE. Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017;72(January):673-722. doi:10.1016/j.rser.2017.01.030
85. Liu GH, Zong ZM, Liu ZQ, Liu FJ, Zhang YY, Wei XY. Solvent-controlled selective hydrodeoxygenation of bio-derived guaiacol to arenes or phenols over a biochar supported Co-doped MoO₂ catalyst. *Fuel Process Technol.* 2018;179(May):114-123. doi:10.1016/j.fuproc.2018.05.035
86. Bu Q, Lei H, Zacher AH, et al. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour Technol.* 2012;124:470-477. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.089
87. Jongerius AL, Jastrzebski R, Bruijninx PCA, Weckhuysen BM. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *J Catal.* 2012;285(1):315-323. doi:10.1016/j.jcat.2011.10.006
88. Luo Z, Zheng Z, Wang Y, Sun G, Jiang H, Zhao C. Hydrothermally stable Ru/HZSM-5-catalyzed selective hydrogenolysis of lignin-derived substituted phenols to bio-arenes in water. *Green Chem.* 2016;18(21):5845-5858. doi:10.1039/c6gc01971d
89. Otromke M, Theiss L, Wunsch A, Susdorf A, Aicher T. Selective and controllable purification of monomeric lignin model compounds via aqueous phase reforming. *Green Chem.* 2015;17(6):3621-3631. doi:10.1039/c5gc00410a
90. Wang M, Zhang X, Li H, Lu J, Liu M, Wang F. Carbon Modification of Nickel Catalyst for Depolymerization of Oxidized Lignin to Aromatics. *ACS Catal.* 2018;8(2):1614-1620. doi:10.1021/acscatal.7b03475

91. Deutsch KL, Shanks BH. Hydrodeoxygenation of lignin model compounds over a copper chromite catalyst. *Appl Catal A Gen.* 2012;447-448:144-150. doi:10.1016/j.apcata.2012.09.047
92. Gillet S, Aguedo M, Petitjean L, et al. Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chem.* 2017;19(18):4200-4233. doi:10.1039/c7gc01479a
93. Zhu X, Lobban LL, Mallinson RG, Resasco DE. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *J Catal.* 2011;281(1):21-29. doi:10.1016/j.jcat.2011.03.030
94. Hicks JC. Advances in C-O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production. *J Phys Chem Lett.* 2011;2(18):2280-2287. doi:10.1021/jz2007885
95. Žilková N, Bejblová M, Gil B, et al. The role of the zeolite channel architecture and acidity on the activity and selectivity in aromatic transformations: The effect of zeolite cages in SSZ-35 zeolite. *J Catal.* 2009;266(1):79-91. doi:10.1016/j.jcat.2009.05.017
96. Chang J, Danuthai T, Dewiyanti S, Wang C, Borgna A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported metal catalysts. *ChemCatChem.* 2013;5(10):3041-3049. doi:10.1002/cctc.201300096
97. Ponnusamy VK, Nguyen DD, Dharmaraja J, et al. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresour Technol.* 2019;271:462-472. doi:10.1016/j.biortech.2018.09.070
98. Ji J, Guo H, Li C, et al. Tungsten-Based Bimetallic Catalysts for Selective Cleavage of Lignin C–O Bonds. *ChemCatChem.* 2018;10(2):415-421. doi:10.1002/cctc.201701240
99. Ausavasukhi A, Huang Y, To AT, Sooknoi T, Resasco DE. Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts. *J Catal.* 2012;290:90-100. doi:10.1016/j.jcat.2012.03.003
100. Schutyser W, Van Den Bossche G, Raaffels A, et al. Selective Conversion of Lignin-Derivable 4-Alkylguaiacols to 4-Alkylcyclohexanols over Noble and Non-Noble-Metal Catalysts. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016;4(10):5336-5346. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01580
101. Ishikawa M, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. Demethoxylation of guaiacol and methoxybenzenes over carbon-supported Ru-Mn catalyst. *Appl Catal B Environ.* 2016;182:193-203. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.021
102. Wu H, Song J, Xie C, Wu C, Chen C, Han B. Efficient and Mild Transfer Hydrogenolytic Cleavage of Aromatic Ether Bonds in Lignin-Derived Compounds over Ru/C. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018;6(3):2872-2877. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02993
103. De Castro IBD, Graça I, Rodríguez-García L, Kennema M, Rinaldi R, Meemken F. Elucidating the reactivity of methoxyphenol positional isomers towards hydrogen-transfer reactions by ATR-IR spectroscopy of the liquid-solid interface of RANEY® Ni. *Catal Sci Technol.* 2018;8(12):3107-3114. doi:10.1039/c8cy00491a

104. Fache M, Boutevin B, Caillol S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016;4(1):35-46. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01344
105. Liu C, Wu S, Zhang H, Xiao R. Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals: A review. *Fuel Process Technol.* 2019;191(January):181-201. doi:10.1016/j.fuproc.2019.04.007
106. Wang Y, Sun S, Li F, Cao X, Sun R. Production of vanillin from lignin: The relationship between β -O-4 linkages and vanillin yield. *Ind Crops Prod.* 2018;116(February):116-121. doi:10.1016/j.indcrop.2018.02.043
107. Lin KYA, Lai HK, Chen ZY. Selective generation of vanillin from catalytic oxidation of a lignin model compound using ZIF-derived carbon-supported cobalt nanocomposite. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2017;78:337-343. doi:10.1016/j.jtice.2017.06.029
108. Zheng MW, Lai HK, Lin KYA. Valorization of Vanillyl Alcohol by Pigments: Prussian Blue Analogue as a Highly-Effective Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Vanillyl Alcohol to Vanillin. *Waste and Biomass Valorization.* 2019;10(10):2933-2942. doi:10.1007/s12649-018-0280-3
109. Tarabanko VE, Chelbina Y V., Kudryashev A V., Tarabanko N V. Separation of Vanillin and Syringaldehyde Produced from Lignins. *Sep Sci Technol.* 2013;48(1):127-132. doi:10.1080/01496395.2012.673671
110. Pan J, Fu J, Deng S, Lu X. Distribution coefficient of products from lignin oxidative degradation in organic-water systems. *Fuel Process Technol.* 2015;140:262-266. doi:10.1016/j.fuproc.2015.09.016
111. Meng Q, Fan H, Liu H, et al. Efficient Transformation of Anisole into Methylated Phenols over High-Silica HY Zeolites under Mild Conditions. *ChemCatChem.* 2015;7(18):2831-2835. doi:10.1002/cctc.201500479
112. Ma R, Cui K, Yang L, Ma X, Li Y. Selective catalytic conversion of guaiacol to phenols over a molybdenum carbide catalyst. *Chem Commun.* 2015;51(51):10299-10301. doi:10.1039/c5cc01900a
113. Song S, Zhang J, Yan N. Support effects in the de-methoxylation of lignin monomer 4-propylguaiacol over molybdenum-based catalysts. *Fuel Process Technol.* 2020;199(November 2019):106224. doi:10.1016/j.fuproc.2019.106224
114. Lancefield CS, Rashid GMM, Bouxin F, et al. Investigation of the Chemocatalytic and Biocatalytic Valorization of a Range of Different Lignin Preparations: The Importance of β -O-4 Content. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016;4(12):6921-6930. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01855
115. Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough MT, et al. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angew Chemie - Int Ed.* 2016;55(29):8164-8215. doi:10.1002/anie.201510351

116. Lange JP. Renewable Feedstocks: The Problem of Catalyst Deactivation and its Mitigation. *Angew Chemie - Int Ed.* 2015;54(45):13187-13197. doi:10.1002/anie.201503595
117. Huang X, Ouyang X, Hendriks BMS, et al. Selective production of mono-aromatics from lignocellulose over Pd/C catalyst: The influence of acid co-catalysts. *Faraday Discuss.* 2017;202:141-156. doi:10.1039/c7fd00039a
118. Das L, Kolar P, Sharma-Shivappa R. Heterogeneous catalytic oxidation of lignin into value-added chemicals. *Biofuels.* 2012;3(2):155-166. doi:10.4155/BFS.12.5
119. Gaspar AR, Gamelas JAF, Evtuguin D V., Pascoal Neto C. Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: A review. *Green Chem.* 2007;9(7):717-773. doi:10.1039/b607824a
120. Oregui Bengoechea M, Hertzberg A, Miletić N, Arias PL, Barth T. Simultaneous catalytic de-polymerization and hydrodeoxygenation of lignin in water/formic acid media with Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ as bifunctional catalysts. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2015;113:713-722. doi:10.1016/j.jaap.2015.04.020
121. Zakzeski J, Weckhuysen BM. Lignin solubilization and aqueous phase reforming for the production of aromatic chemicals and hydrogen. *ChemSusChem.* 2011;4(3):369-378. doi:10.1002/cssc.201000299
122. Wang X, Rinaldi R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with raney nickel and their implications for the conversion of lignin. *ChemSusChem.* 2012;5(8):1455-1466. doi:10.1002/cssc.201200040
123. Ouyang X, Huang X, Zhu Y, Qiu X. Ethanol-Enhanced Liquefaction of Lignin with Formic Acid as an in Situ Hydrogen Donor. *Energy and Fuels.* 2015;29(9):5835-5840. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01127
124. 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. *Polym Degrad Stab.* 2012;97(6):839-848. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.044
125. Earis P, Nugent N, Martinez-fresno M, et al. Energy & Environmental Science Energy & Environmental Science. *Energy.* 2009;(207890):3-10.
126. Toledano A, Serrano L, Labidi J, Pineda A, Balu AM, Luque R. Heterogeneously Catalysed Mild Hydrogenolytic Depolymerisation of Lignin Under Microwave Irradiation with Hydrogen-Donating Solvents. *ChemCatChem.* 2013;5(4):977-985. doi:10.1002/cctc.201200616
127. Zhu G, Jin D, Zhao L, Ouyang X, Chen C, Qiu X. Microwave-assisted selective cleavage of CA[sbnd]CB bond for lignin depolymerization. *Fuel Process Technol.* 2017;161:155-161. doi:10.1016/j.fuproc.2017.03.020
128. Xie W, Liang J, Morgan HM, et al. Ex-situ catalytic microwave pyrolysis of lignin over Co/ZSM-5 to upgrade bio-oil. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2018;132(March):163-170. doi:10.1016/j.jaap.2018.03.003

129. Yunpu W, Leilei D, Liangliang F, Shaoqi S, Yuhuan L, Roger R. Review of microwave-assisted lignin conversion for renewable fuels and chemicals. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2016;119:104-113. doi:10.1016/j.jaap.2016.03.011
130. Cebrián-García S, Balu AM, García A, Luque R. Sol-gel immobilisation of lipases: Towards active and stable biocatalysts for the esterification of valeric acid. *Molecules*. 2018;23(9). doi:10.3390/molecules23092283
131. Chen Y, Stark NM, Cai Z, Frihart CR, Lorenz LF, Ibach RE. Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties. *BioResources*. 2014;9(3):5488-5500. doi:10.15376/biores.9.3.5488-5500
132. Lima RB, Raza R, Qin H, Li J, Lindström ME, Zhu B. Direct lignin fuel cell for power generation. *RSC Adv*. 2013;3(15):5083-5089. doi:10.1039/c3ra23418e
133. Bakar WAWA, Ali R, Kadir AAA, Mokhtar WNAW. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Process Technol*. 2012;101:78-84. doi:10.1016/j.fuproc.2012.04.004
134. Singh SK, Nandeshwar K, Ekhe JD. Thermochemical lignin depolymerization and conversion to aromatics in subcritical methanol: Effects of catalytic conditions. *New J Chem*. 2016;40(4):3677-3685. doi:10.1039/c5nj02916c
135. Chen L, Xin J, Ni L, et al. Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems. *Green Chem*. 2016;18(8):2341-2352. doi:10.1039/c5gc03121d

Appendice A

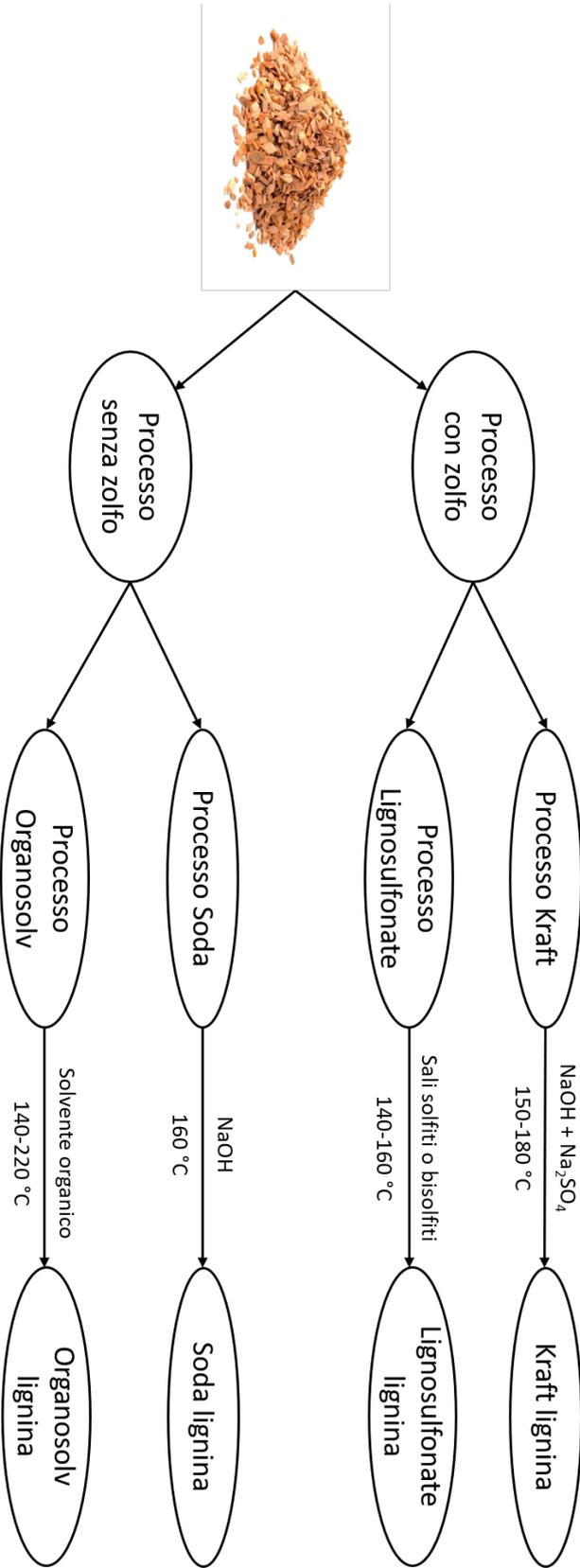


Figura A.1: Processi di isolamento della lignina

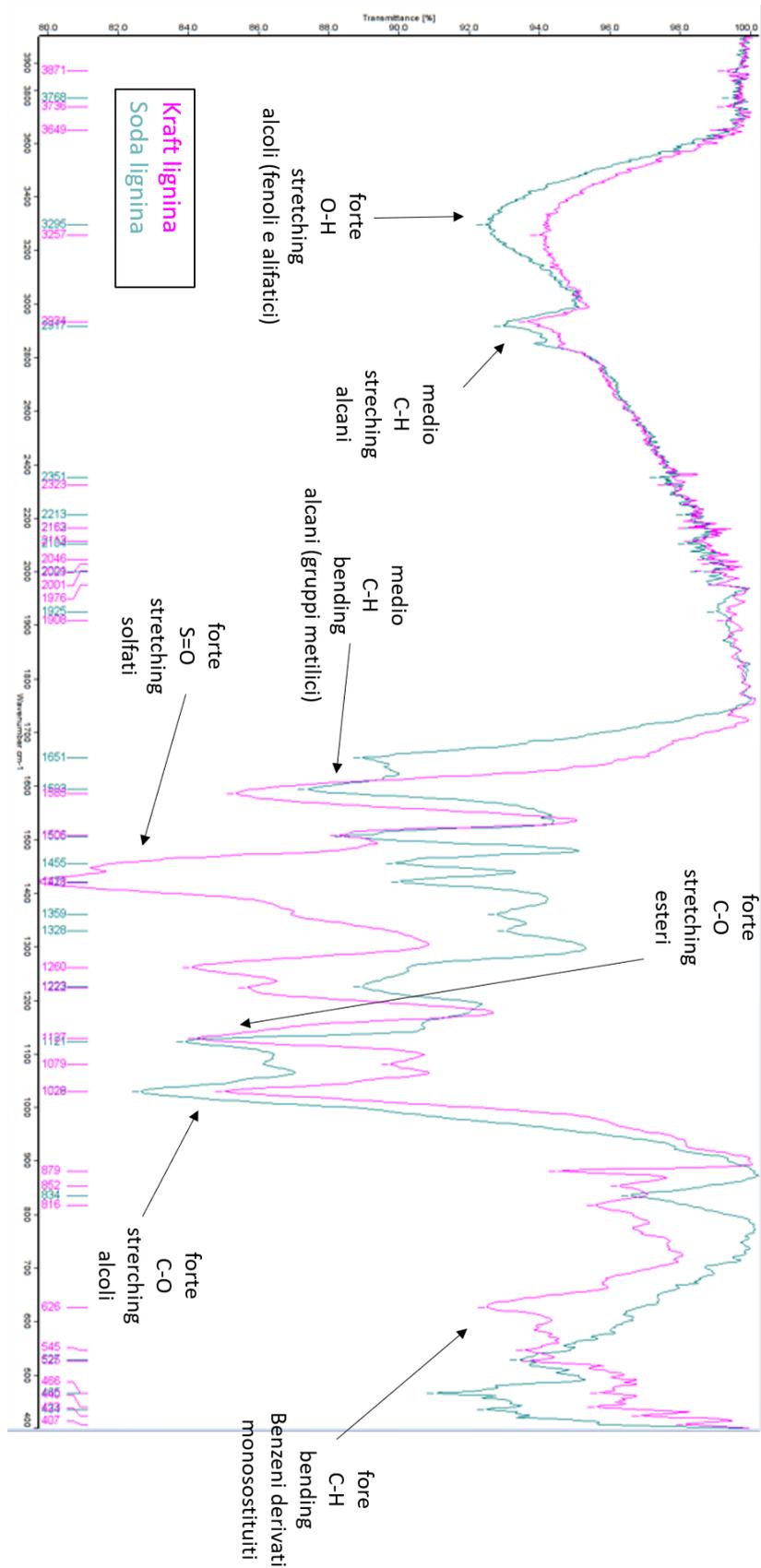


Figura A.2: Analisi FTIR della Kraft lignina (viola) e della Soda lignina (verde)

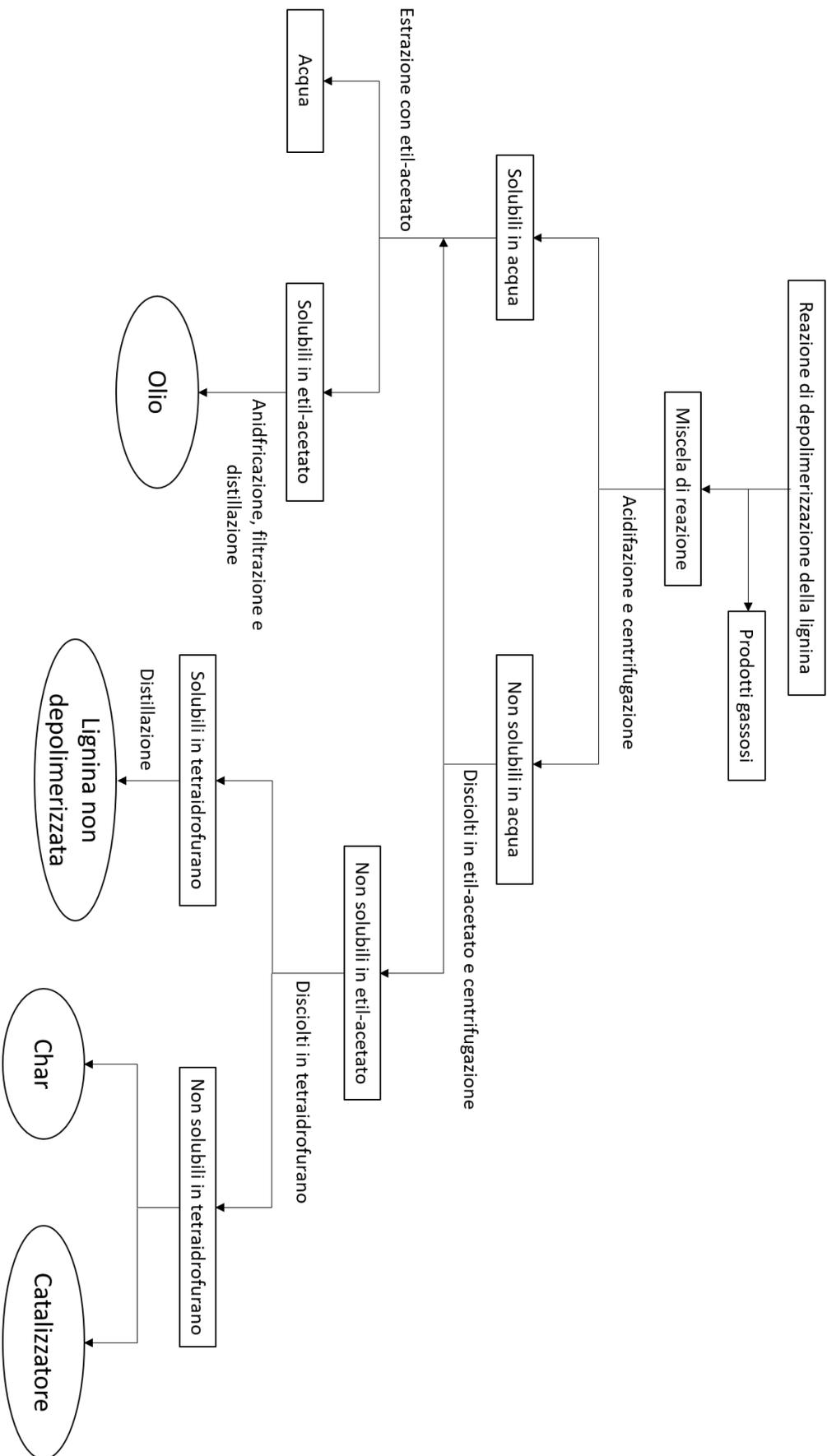


Figura A.3: Schema del processo di separazione utilizzando come solvente acqua deionizzata o la soluzione di acqua deionizzata + 10 v/v% HCOOH

Appendice B

In questa appendice sono mostrati le composizioni dell'olio estratto dal processo di depolimerizzazione analizzati con il GC-MS.

Tabella B.1: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 120 min, 230 °C

Entrata	Composto aromatico	MoO _x /Al ₂ O ₃ /Kraft lignina				
		Bianco	1:10	2:10	5:10	1:1
1	Fenolo	2,246%	2,960%	2,452%	2,017%	2,062%
2	Guaiacolo	66,796%	70,451%	69,673%	71,138%	66,187%
3	Cresolo	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
4	Etil-guaiacolo	3,215%	3,769%	2,573%	2,701%	3,287%
5	Siringolo	1,111%	3,207%	1,511%	0,702%	0,586%
6	Propil-guaiacolo	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
7	Vanillina	13,230%	8,063%	11,181%	10,499%	10,839%
8	Acetovanillone	5,975%	4,315%	4,598%	4,865%	4,929%
9	Guaiacil-acetone	3,990%	3,862%	3,932%	4,144%	6,814%
10	Dimetossi-fenil alcol	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
11	Acido omovanillico	3,112%	1,892%	3,577%	3,833%	5,296%
12	Acetosiringone	0,325%	1,482%	0,504%	0,101%	0,000%

Tabella B.2: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 230 °C

Entrata	Composto aromatico	Tempo di reazione (h)				
		2	3	4	5	6
1	Fenolo	2,960%	0,805%	2,556%	2,063%	2,249%
2	Guaiacolo	70,451%	62,836%	75,120%	77,031%	76,118%
3	Cresolo	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
4	Etil-guaiacolo	3,769%	1,854%	3,631%	3,580%	3,911%
5	Siringolo	3,207%	0,377%	0,736%	0,582%	3,469%
6	Propil-guaiacolo	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
7	Vanillina	8,063%	10,999%	7,631%	7,364%	6,450%
8	Acetovanillone	4,315%	6,417%	4,323%	4,001%	3,585%
9	Guaiacil-acetone	3,862%	7,055%	3,582%	3,534%	2,784%
10	Dimetossi-fenil alcol	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
11	Acido omovanillico	1,892%	9,656%	2,422%	1,845%	1,434%
12	Acetosiringone	1,482%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%

Tabella B.3: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 6 h

Entrata	Composto aromatico	Temperatura (°C)			
		180	200	230	250
1	Fenolo	2,214%	2,075%	2,249%	2,249%
2	Guaiacolo	66,281%	73,855%	76,118%	57,499%
3	Cresolo	0,000%	0,000%	0,000%	6,918%
4	Etil-guaiacolo	1,245%	1,041%	3,911%	7,013%
5	Siringolo	0,587%	0,415%	3,469%	0,308%
6	Propil-guaiacolo	0,000%	0,000%	0,000%	0,940%
7	Vanillina	16,943%	12,009%	6,450%	5,330%
8	Acetovanillone	5,583%	4,407%	3,585%	5,213%
9	Guaiacil-acetone	3,717%	3,892%	2,784%	5,590%
10	Dimetossi-fenil alcol	0,000%	0,000%	0,000%	0,519%
11	Acido omovanillico	2,936%	2,305%	1,434%	9,424%
12	Acetosiringone	0,495%	0,000%	0,000%	0,000%

Tabella B.4: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, H₂O 30 mL, 6 h, 230 °C

Entrata	Composto aromatico	Gas	
		H ₂ (35 bar)	N ₂ (12,5 bar)
1	Fenolo	2,249%	2,203%
2	Guaiacolo	76,118%	78,957%
3	Cresolo	0,000%	0,000%
4	Etil-guaiacolo	3,911%	3,287%
5	Siringolo	3,469%	0,410%
6	Propil-guaiacolo	0,000%	0,000%
7	Vanillina	6,450%	7,686%
8	Acetovanillone	3,585%	3,366%
9	Guaiacil-acetone	2,784%	1,903%
10	Dimetossi-fenil alcol	0,000%	0,000%
11	Acido omovanillico	1,434%	1,649%
12	Acetosiringone	0,000%	0,000%

Tabella B.5: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, MoO_x/Al₂O₃ 50 mg, 2 h, N₂ 12,5 bar, 230 °C

Entrata	Composto aromatico	Solvente	
		H ₂ O + 10 v/v% HCOOH	iPrOH
1	Fenolo	0,435%	1,961%
2	Guaiacolo	22,300%	55,763%
3	Cresolo	3,454%	6,663%
4	Dimetossibenzene	0,000%	10,357%
5	Etil-guaiacolo	8,250%	14,835%
6	Siringolo	7,197%	0,000%
7	Propil-guaiacolo	0,000%	5,285%
8	Vanillina	1,473%	0,000%
9	Acetovanillone	3,890%	0,000%
10	Guaiacil-acetone	10,555%	0,000%
11	Alcol omovanillico	23,668%	0,000%
12	Dimetossi-fenil alcol	0,000%	0,000%
13	Acido omovanillico	18,779%	2,594%
14	Dimetossifenil-1-propanolo	0,000%	2,543%
15	Acetosiringone	0,000%	0,000%

Tabella B.6: Analisi GC-MS dell'olio estratto. Condizioni di reazione: Kraft lignina 500 mg, catalizzatore 50 mg, H₂O 30 mL, H₂ 35 bar, 2 h

Entrata	Composto aromatico	Catalizzatore			
		MoO _x /Al ₂ O ₃	MoO _x /C	MoO _x /SiO ₂	Ru/C
1	Fenolo	2,960%	1,931%	1,028%	1,385%
2	Guaiacolo	70,451%	71,312%	73,300%	42,590%
3	Cresolo	0,000%	0,000%	2,587%	5,140%
4	Etil-guaiacolo	3,769%	2,796%	2,586%	21,394%
5	Siringolo	3,207%	0,507%	0,391%	0,235%
6	Propil-guaiacolo	0,000%	0,233%	0,363%	8,442%
7	Vanillina	8,063%	10,937%	9,547%	4,134%
8	Acetovanillone	4,315%	5,214%	4,224%	2,849%
9	Guaiacil-acetone	3,862%	3,578%	3,631%	6,589%
10	Dimetossi-fenil alcol	0,000%	0,000%	0,000%	3,149%
11	Acido omovanillico	1,892%	3,491%	2,342%	3,553%
12	Acetosiringone	1,482%	0,000%	0,000%	0,000%

Appendice C

In questa appendice sono illustrati i calcoli utilizzati per conoscere il quantitativo di idrogeno disciolto in acqua e il quantitativo di idrogeno stechiometrico richiesto per la reazione di depolimerizzazione.

Per il calcolo della solubilità dell'idrogeno si è utilizzata la legge di Henry (C.1).

$$C = K \cdot P \quad (C.1)$$

P (bar)

Il valore della costante di Henry K alla temperatura e alla pressione di reazione è pari a 0,00039 mol_{H2}/(kg_{H2O} bar). Il calcolo è stato svolto con l'equazione (C.2).

$$K = K^\circ \cdot \exp \left[\left(\frac{d(\ln K^\circ)}{d(1/T)} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293,15} \right) \right] \quad (C.2)$$

$$K^\circ = 0,00078 \frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{kg}_{H_2O} \text{ bar}}$$

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{d(1/T)} = 500 \text{ K}$$

$$T = 230 \text{ }^\circ\text{C} = 503,15 \text{ K}$$

Conoscendo la capacità del reattore (50 mL) e il quantitativo di acqua della reazione (30 mL), si è considerato un volume di idrogeno all'interno del reattore pari a 20 mL, alla temperatura iniziale di 230 °C e alla pressione di 35 bar. L'idrogeno è stato considerato come una gas perfetto e si è calcolato il valore di moli iniziali pari a 0,0287 mol. La densità dell'acqua a 230 °C è pari a 981,55 kg/m³ e con essa è stato calcolato il peso dell'acqua contenuta nel reattore, pari a 0,0294 kg. Il valore delle moli di H₂ disciolte in acqua all'equilibrio è stato calcolato tramite calcolo iterativo (Tabella C.1) utilizzando la (C.3).

$$n_{\text{disciolte}} = C \cdot \text{peso } H_2O \quad (C.3)$$

Tabella C.1: Calcolo iterativo delle moli di H₂ disciolte in acqua

P (bar)	C (mol/kg)	n_{disciolte} (mol)	n_{H2} (mol)
35	0,0138	0,000406	0,0238
59,2234	0,0233	0,000687	0,0280
58,6358	0,0230	0,000680	0,0280
58,6500	0,0231	0,000680	0,0280

Il numero di moli di H₂ disciolte in acqua è pari a 0,684 mmol.

Per calcolare le moli di H₂ stechiometrico necessarie per la depolimerizzazione si sono considerati dei composti modello che rappresentano i legami chimici presenti all'interno della struttura della lignina (Figura C.1)¹³⁵ e i cammini di reazione sono mostrati in Figura C.2. La composizione dei legami presenti nella struttura della lignina è mostrata in Tabella C.2.

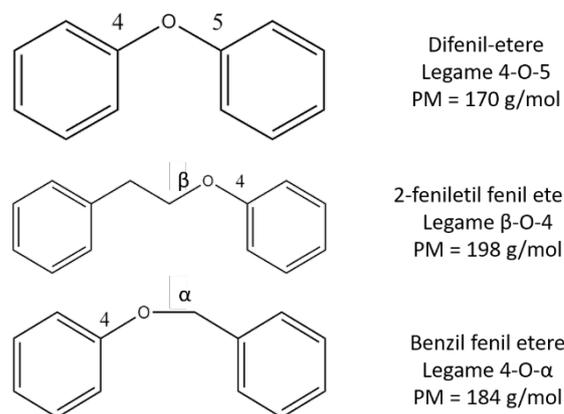


Figura C.1: Composti modello della struttura della lignina

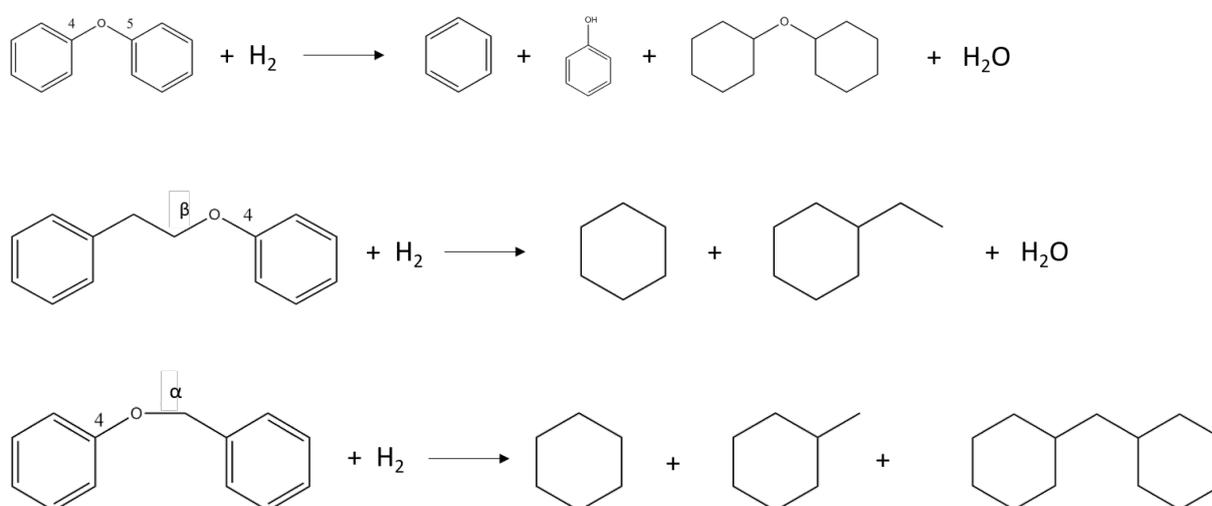


Figura C.2: Cammini di reazione di depolimerizzazione della lignina

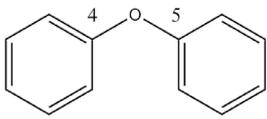
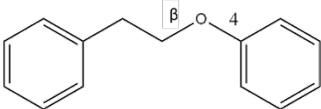
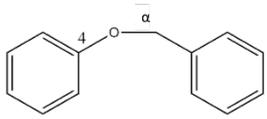
Tabella C.2: Composizione dei legami chimici nella struttura della lignina

Composto modello	Composizione (%)
	4-8%
	45-65%
	6-8%

I calcoli delle moli stechiometriche di H₂ necessarie per la depolimerizzazione della lignina sono stati svolti sui valori di composizione minima e massima dei legami presenti all'interno

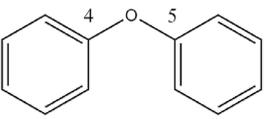
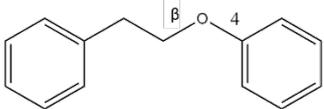
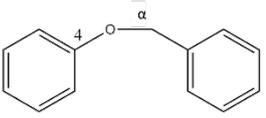
della struttura della lignina. Le quantità di moli stechiometriche di H₂ necessarie per la rottura dei legami sono mostrate in Tabella C.3.

Tabella C.3: Numero di mol di H₂ dal bilancio stechiometrico delle reazioni

Composto modello			n _{H2} (mol)
Struttura chimica	n (mol)	Peso (g)	
	2	340	2
	1	198	1
	14	2576	111

I risultati sono stati poi scalati al nostro caso di interesse, considerando un quantitativo di Kraft lignina pari a 500 mg e tenendo conto della composizione dei legami presenti al suo interno. I risultati sono mostrati in Tabella C.4.

Tabella C.4: Numero di mol di H₂ necessarie per la depolimerizzazione di 500 mg di Kraft lignina

	Composizione minima		Composizione massima	
	Peso (g)	n _{H2} (mol)	Peso (g)	n _{H2} (mol)
	0,02	4,71e-4	0,04	9,41e-4
	0,225	9,09e-3	0,325	1,31e-2
	0,03	1,29e3	0,04	1,72e-3

La quantità di moli di H₂ necessarie per la depolimerizzazione sono pari a 10,9 mmol e a 15,8 mmol, rispettivamente per la minima composizione e la massima composizione dei legami.

Ringraziamenti

A conclusione di questo elaborato desidero menzionare tutte le persone senza le quali questo lavoro di tesi non esisterebbe nemmeno.

Vorrei ringraziare il professor Bensaid per i consigli e l'aiuto fornitomi durante lo svolgimento del lavoro di tesi. Senza di Lei questo lavoro non avrebbe mai preso vita.

Un sentito grazie ad Elisa per il supporto costante, le dritte indispensabili e la sua complicità nella realizzazione di ogni capitolo della mia tesi.

Un ringraziamento speciale va alla mia "famiglia di Torino", Valeria, Daniele, Paolo, Mattia, Costantino, Giuseppe, Alessio, Gabriele e Maria Chiara. Grazie per essermi stati vicini nei momenti di gioia, ma soprattutto in quelli più difficili. Avete reso questo capitolo della mia vita davvero speciale.

Grazie ai miei amici di sempre, Giuseppe, Carmine, Fabrizio e Vincenzo. Grazie per volermi bene per quello che sono e per essere sempre al mio fianco, anche se ognuno ha intrapreso strade diverse per inseguire i propri obiettivi. Anche se lontani, siete sempre presenti. È difficile esprimere a parole il bene che vi voglio.

Un grazie affettuoso va a nonna Assunta, nonna Piera, zia Nina e zio Peppe, che non possono essere qui con me oggi, ma che da Lassù mi hanno guidato in questi anni. Spero di avervi resi orgogliosi di me.

Un grazie con tutto il cuore a nonno Peppe, a tutti gli zii e i cugini (non sto a nominarvi tutti perché siete tantissimi). Grazie per aver sempre fatto il tifo e aver avuto sempre un pensiero per me. Anche se lontani, il vostro supporto è stato fondamentale.

Il ringraziamento più grande va ai miei genitori e al mio fratellino Romano. Non so se riesco a trovare le parole giuste per ringraziarvi, però vorrei che questo mio traguardo raggiunto, per quanto possibile, fosse un premio anche per voi e per i sacrifici che avete fatto. Un infinito grazie per esserci sempre, per sostenermi, per avermi insegnato ciò che è "giusto" e ciò che non lo è. Senza di voi certamente non sarei la persona che sono. Grazie per i vostri consigli e per le vostre critiche che mi hanno fatto crescere.

Infine, permettetemi di ringraziare anche me stesso, o meglio la mia forza di volontà: ho faticato e sudato sui libri per molto tempo e se sono arrivato fin qui lo devo soprattutto a lei.