POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

DEPOLIMERIZZAZIONE RIDUTTIVA DELLA LIGNINA: STUDIO DI CATALIZZATORI BIFUNZIONALI A BASE DI MOLIBDENO



Relatori Prof. Samir Bensaid Prof. Raffaele Pirone

> **Candidato** Federico Tavella

Ottobre 2021

Sommario

INTRODUZIONE	4
1. ECONOMIA CIRCOLARE: VERSO LA SOSTENIBILITÀ	5
1.1 LE RIORAFFINERIE	7
1.1.1. Bioraffinerie di prima generazione	
1.1.2. Bioraffinerie di seconda generazione	
1.1.3. La produzione di bioetanolo	
1.1.4. La produzione di biodiesel	
2. LA BIOMASSA	
	11
2.1. LA BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA	
2.1.1. La centitosa 2.1.2 L'amicallulosa	
2.1.2. L'emicetuiosu 2.1.3 La lianina	
2.1.5. La agrimation 2.2. USI ENERGETICI	
2.2.1. Combustione diretta	
2.2.2. Pirolisi	
2.2.3. Gassificazione	
2.2.4. Depolimerizzazione ossidativa	
2.2.5. Depolimerizzazione riduttiva	
3 L'ESTRAZIONE DELLA LICNINA	19
3.1. LIGNINA KRAFT	
3.2. LIGNINA SODA	
3.3. LIGNINA LIGNOSULFONATA	
3.4. LIGNINA ORGANOSOLV	
4. I CATALIZZATORI NELLA DEPOLIMERIZZAZIONE	21
4.1. CATALISI OMOGENEA	
4.2. CATALISI ETEROGENEA	
4.3. CATALIZZATORI NANO-PARTICLES (NP)	23
5. SPERIMENTAZIONE	23
5.1 MATERIALISATI	24
5.1. MATERIALI USATI	
5.2.1. Analisi termogravimetrica (TGA)	
5.2.2. Riduzione a Temperatura Proarammata (TPR)	
5.2.3. Analisi dell'area superficiale	
5.2.5. Spettrometria raggi X	
5.3. METODI DI SINTESI	
5.3.1. Sintesi in convenzionale	
5.3.2. Sintesi in ultrasuoni	
5.3.3. Calcinazione	
5.4. REATTORE A MICROONDE	
6. RISULTATI	31
6.1. CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	
6.2. R ISULTATI DELLA DEPOLIMERIZZAZIONE DEL COMPOSTO MODELI	.0
6.2.1. Confronto tra i catalizzatori bimetallici a base di Mo	
6.2.2. Carico decrescente di Pd con impregnazione in ultrasuoni	
6.2.3. Riduzione del tempo di reazione e variazione del solvente	
CONCLUSIONI	
	50
	51
BIBLIOGRAFIA	52

Introduzione

Secondo i dati forniti dal National Center for Environmental Information (NCEI) la temperatura media del nostro pianeta nel mese di luglio 2021 è stata la più elevata mai registrata dal 1880 ad oggi [1]. L'aumento delle emissioni legate all'attività antropologica sono la prima causa del riscaldamento globale che si sta verificando in questi ultimi decenni ed in particolare modo, sono le emissioni dei così detti gas ad effetto serra come l'anidride carbonica (CO₂), il metano (CH₄), gli ossidi di azoto (NO_x), gli idrofluorocarburi (HFC) che sono stati catalogati come i principali responsabili. Si stima che circa l'80-85% del contributo dell'effetto serra sia dovuto a due soli gas: CO₂ e CH₄ [2]. Nel mondo vengono emesse circa 33 [Gt] di CO2 [3] e, nonostante le recenti decrescite in termini di emissione legate rispettivamente alla crisi economica del 2009 e all'attuale pandemia iniziata nel 2020, la tendenza generale delle emissioni è in crescita costante. L'International Energy Agency (IEA), ha pubblicato i dati relativi alle emissioni di CO₂ nel 2018, dividendole per settore: ne risulta che i primi tre settori più inquinanti sono, in ordine decrescente, quello della produzione di elettricità e calore, quello dei trasporti ed, infine, quello industriale. In particolare, all'interno del settore dei trasporti, quelli definiti "su strada" rappresentano ben il 16% delle emissioni totali di CO₂ [4]. Come viene mostrato anche dal grafico in Figura 1, appare evidente che i trasporti incidono notevolmente nel bilancio delle emissioni totali e, se si prendono in considerazione solo le emissioni da combustione di carburanti, la percentuale aumenta di due punti: in questo caso il settore dei trasporti su strada provoca emissioni per il 18% delle emissioni totali (Figura 2). In cima alla classifica troviamo sempre il settore della produzione di elettricità e calore [4].



Figura 1: Emissioni di CO₂ per settore nel 2018 dati tratti da [4] ed elaborati da me



Figura 2: Stima delle emissioni di CO2 da combustibili liquidi dati tratti da [4] ed elaborati da me

La necessità di ridurre le emissioni, unita a quella di gestire al meglio le risorse fossili, che per lo più sono limitate in quantità, sposta l'attenzione verso nuovi modelli economici. In quest'ottica, l'economia circolare prevede il riuso e riciclo di materiali al termine dei processi, in maniera da attuare strategie di sviluppo sostenibile dove l'impiego netto di materie prime sia al più nullo.

In questo contesto, la biomassa, oltre ad essere una risorsa rinnovabile, possiede caratteristiche strutturali tali da permetterle di essere utilizzata in sostituzione ai carburanti fossili e altri *chemicals* di origine petrolchimica. Inoltre, l'impatto ambientale può così essere notevolmente ridotto poiché la CO₂ emessa in ambiente dagli impianti che utilizzano biomassa, durante la ricrescita della biomassa viene sottratta nuovamente dall'ambiente e fissata tramite la fotosintesi: il bilancio ideale delle emissioni è quindi nullo. Ovviamente, va considerato che la biomassa necessita di processi di lavorazione aggiuntivi quali l'estrazione, la raffinazione e il suo trasporto che fanno sì che il bilancio totale sia negativo. Uno studio condotto in Svezia da B. Wahlund e colleghi ha evidenziato che l'ipotetica sostituzione del carbone di biomassa (pellet), presente in surplus all'interno dei confini nazionali, per la produzione di elettricità e calore possa portare ad una riduzione delle emissioni di CO₂ pari al 13% delle emissioni totali del paese [5]. Dall'utilizzo della biomassa si otterrebbero dei benefici economici dovuti al costo dei prodotti maggiormente competitivo rispetto a quello dei prodotti derivati dal petrolio poiché l'estrazione del così detto "petrolio facile" è pressoché finita e dei benefici sociali attraverso la valorizzazione di zone rurali e aree montagnose dove la presenza di biomassa è abbondante.

Negli ultimi anni l'evoluzione delle tecnologie mirate a studiare la struttura della biomassa e le reazioni chimiche necessarie a trasformarla in prodotti a più alto valore hanno permesso di fare enormi passi che si sono concretizzati nella costruzione di nuovi impianti di bioraffinazione: nel 2017, l'istituto di ricerca tedesco Nova-Institut assieme all'organizzazione no-profit Bio-based Industries Consortium (BIC) hanno localizzato ben 224 impianti di bioraffinazione sparsi per l'Europa, di cui 30 di essi trattano materiale lignocellulosico in ingresso per la produzione di *chemicals*, bio-combustibili, energia ed elettricità.

1. Economia Circolare: verso la sostenibilità

A partire dai primi anni 2000, si è definito un nuovo paradigma di crescita e sviluppo, incentrato sull'energia, l'efficienza e la sostenibilità. Di fatto, sta aumentando la consapevolezza riguardo ai problemi ambientali ed energetici a livello mondiale: l'economia circolare si impone di mantenere invariati nel tempo le quantità di materiali e di risorse utilizzabili per più tempo possibile, minimizzandone quindi gli sprechi [6]. L'obbiettivo è quello di creare un economia sostenibile,

abbattendo le emissioni di carbonio legate alle importazioni e alle estrazioni di materie prime non rinnovabili. Per valutare l'andamento di questo nuovo tipo di economia l'Unione Europea ha introdotto dei nuovi parametri che fossero il più rappresentativi possibile della situazione tra cui il tasso di quantità di materiale riciclato e reimmesso in commercio (CMU). Di seguito viene riportata la formula usata per il calcolo del tasso di uso circolare di materia:

$$CMU = \frac{U}{DMC+U} = \frac{RCV_R + EXP_w - IMP_w}{DMC + (RCV_R + EXP_w - IMP_w)}$$

Esportazioni ed importazioni sono alla base della globalizzazione: pertanto i materiali possono essere prodotti in un paese diverso da quello in cui vengono riciclati e la stessa cosa avviene per i materiali di scarto. Per dare risalto alla capacità dei singoli paesi di raccogliere e stoccare i rifiuti per un'eventuale riciclo, il CMU a nominatore tiene in considerazione la quantità di materiale di scarto recuperato per il riciclo (RCV_R) ed in aggiunta la quantità di rifiuti che sono stati stoccati ed esportati al fine di un loro riciclo (EXP_w) e sottratta la quantità di rifiuti importati per il loro riciclo (IMP_w). A denominatore invece, sarebbe opportuno considerare il consumo di materie grezze, ma questo dato non sempre è disponibile. Viene quindi considerato il consumo domestico di materie (DMU), in quanto si è notato che i due indicatori hanno andamenti proporzionali ed è quindi rappresentativo della quantità di materie consumate.



Figura 3: indicatori dell'evoluzione dell'economia circolare tratta da [6]

Come mostrato in Figura 3, la tendenza generale del CMU degli ultimi anni è in crescita costante; crescita che però non è dovuta all'aumento del materiale riciclato, bensì ad una diminuzione del DMC. In ottica di un riciclaggio e riuso dei prodotti vi è, quindi, molta strada da percorrere e questo si stima possa generare 700.000 nuovi posti di lavoro in Europa, oltre che dare un nuovo impulso all'economia [7].

In questo contesto, la lignina e la sua trasformazione e valorizzazione offre grandi margini di miglioramento anche a fine di processi come quello dell'industria cartiera: basti pensare che questo settore in Europea consuma 152 milioni di metri cubi di legno all'anno, dal quale viene estratta ed utilizzata la cellulosa e l'emicellulosa e di questa quantità di legno, di cui il 24,4% viene recuperato a sua volta da scarti delle segherie e dell'industria del legno. Di seguito in Figura 4 viene riportata una ripartizione delle tipologie di legno usate nella produzione cartaria in Europa. Si stima che

l'industria cartaria generi 50 milioni di tonnellate di lignina come sottoprodotto del processo: di questi, solo il 2% viene riutilizzato e reimmesso in processi di valorizzazione, mentre il restante 98% viene considerato come uno scarto, e quindi bruciato per il recupero di energia.



Figura 4: Aliquota del consumo di legno nel 2019 per specie in Europa [8]

1.1. Le bioraffinerie

L' IEA ha definito la bioraffinazione come "la trasformazione sostenibile della biomassa in uno spettro di prodotti ed energia commerciabili" [8]. L'approccio è simile a quello della raffinazione tradizionale del petrolio in carburanti, oli e sottoprodotti a valore aggiunto, con a differenza della materia di partenza, ovvero la biomassa. La nostra società è fortemente dipendente dal petrolio, che viene utilizzato per la produzione di tutta una serie di derivati utili alla produzione di beni quali le plastiche, i prodotti chimici per la cosmetica, solventi e soprattutto i tradizionali carburanti. Le bioraffinerie nascono per ridurre questo elevato consumo e le emissioni di CO_2 correlate.

L'Italia, rispetto agli altri paesi dell'Unione europea, è piuttosto attiva nella produzione di biocarburanti: nel 2019 l'aliquota si attesta pari al 4,1% del consumo energetico di carburanti tradizionali. La quota d'obbligo da raggiungere è fissata al 8%, ma la differenza con la quota effettiva raggiunta si spiega con i biocarburanti così detti "double counting", ovvero quelli prodotti a partire da materie prime non in competizione con la filiera alimentare, oltre che dalla possibilità per i soggetti obbligati di rimandare all'anno successivo la copertura di una parte della quota obbligata [9].

In Figura 5 è possibile osservare la ripartizione dei prodotti delle bioraffinerie e delle materie prime di partenza utilizzate. Le biomasse da rifiuti industriali contano circa il 13% delle materie prime totali. La ripartizione viene fatta anche qui su una base del contenuto energetico.

Il biocarburante principalmente prodotto è il biodiesel, per un'ovvia motivazione che è il primo carburante consumato in Europa.



Figura 6: Materie prime di partenza per la produzione di biocarburanti tratta da [9]

In Figura 6 vengono raffigurate le principali risorse utilizzate per produrre i biocarburanti: le materie prime sono piuttosto varie, ma possono essere raggruppate in tre macrocategorie: biomasse da coltivazione o da rifiuti di tipo industriale e urbano, olii ottenuti dalla spremitura di coltivazioni vegetali e grassi di origine animale. La prima risorsa sono proprio i grassi animali (27,6%), seguiti da oli alimentari (15,5%) e dall'olio di palma (14,4%) [9].

1.1.1. Bioraffinerie di prima generazione

Le bioraffinerie di prima generazione sono tutt'oggi le più diffuse nel mondo, principalmente mirate alla produzione di bioetanolo e biodiesel partendo da zucchero, amido, olio vegetale o grasso animale. Il principale vantaggio di questa tipologia impiantistica sta nell'elevato contenuto di zucchero o olio nella coltivazione di partenza e la sua facilità di trasformazione in biocarburante. Per contro, è stato sollevato un problema etico per l'utilizzo di cereali e piante che siano in competizione con la filiera alimentare: alla lunga, oltre che sottrarre spazio alle coltivazioni alimentari, il loro utilizzo come futuri biocarburanti ha un'influenza non indifferente anche sul prezzo, che si riverserebbe di conseguenza sulla filiera alimentare: si coltiverebbe prima per la produzione dei carburanti e poi per la catena alimentare. Inoltre, la coltivazione richiede una quantità notevole di risorse come acqua, fertilizzanti e processi di lavorazione che riducono il risparmio specifico di CO_2 per unità di biocarburante prodotto.

1.1.2. Bioraffinerie di seconda generazione

La seconda generazione di bioraffinerie ha come principale novità l'uso di biomassa lignocellulosica e coltivazioni che non appartengono alla filiera alimentare oppure ne sono degli scarti. In termini etici, non vi è più il problema conflittuale con la filiera alimentare e, inoltre, ha il grosso vantaggio di poter sfruttare tutta la biomassa della coltivazione, e non solo una sua parte come nel caso della precedente generazione. Ad esempio, il mais usato per la produzione di bioetanolo di prima generazione utilizza solo la granella che rappresenta poco meno del 50% del peso totale della pianta. Si avranno così degli scarti maggiori e per conseguenza un costo energetico specifico maggiore. Siccome le bioraffinerie di seconda generazione sfruttano tutta la biomassa, questo le permette di avere delle rese di coltivazione in [t/ha] decisamente superiori, e di conseguenza l'impatto ambientale si spalma su una quantità maggiore di biomassa risultando inferiore alla generazione precedente [11].

1.1.3. La produzione di bioetanolo

Le biomasse impiegate per la produzione di bioetanolo sono essenzialmente tutte quelle a base di carboidrati $(CH_2O)_n$. Nel caso della prima generazione, il processo si compone delle seguenti fasi:

- Pezzatura o macinazione: in questa fase la materia prima di partenza viene ridotta in una polvere grezza
- Liquefazione: viene aggiunta una quantità di acqua in rapporto con il peso e il tipo della materia. Il composto viene portato ad alte temperature per permettere la completa solubilizzazione.
- Saccarificazione: fatta mediante degli enzimi, quali la $\alpha e \beta$ -amilasi, che permettono di produrre gli zuccheri a partire dall'amido e glicogeno.
- Fermentazione: gli zuccheri (glucosio) contenuti nel composto subiscono un processo di fermentazione e vengono scomposti in etanolo.
- Distillazione: infine, il composto alcolico, non essendo puro ma in soluzione acquosa, viene semplicemente distillato per recuperare il solo etanolo.

Nel caso del processo di seconda generazione la materia prima di partenza risulta più complessa. La biomassa, ed in particolare la cellulosa e l'emicellulosa, deve essere trasformata in glucosio tramite idrolisi enzimatica. Questo passaggio può avvenire in due modi:

- Idrolisi chimica: basata sull'uso di acidi forti come acido solforico o acido cloridrico.
 L'impiego di acidi fa si che le componenti dell'impianto debbano resistere alla corrosione e rende necessaria la presenza di un impianto di depurazione dei reflui a valle del trattamento.
 Benché il processo di idrolisi sia semplice, le condizioni impiantistiche risultano più delicate.
- Idrolisi per via biologica: si basa sull'utilizzo di enzimi. Il processo risulta maggiormente complicato dalla necessità di pretrattare la biomassa per creare delle condizioni favorevoli agli enzimi. Ad esempio, il processo di steam exposure viene usato per rendere la cellulosa più accessibile agli enzimi.

Tuttavia, il bioetanolo prodotto da materiali lignocellulosici risulta economicamente poco competitivo, per via dell'elevato costo e della bassa resa del processo di idrolisi. Un aumento dell'efficienza potrebbe portare ad una produzione maggiore di bioetanolo e la lignina aumenterebbe come sottoprodotto [11].

1.1.4. La produzione di biodiesel

Gli impianti volti alla produzione di biodiesel sono decisamente i più diffusi in Europa, per via del maggiore consumo di carburante. Il biodiesel è un carburante costituito da esteri alchilici (metilici, etilici e propilici), di acidi grassi a lunga catena ma nella quasi totalità dei casi il carburante è composto da esteri metilici.

La principale reazione alla base di tale processo è la transesterificazione che permette di trasformare un alcol e un acido grasso nel suo rispettivo estere, co-producendo del glicerolo. Di seguito viene riportata la relazione generale della reazione: i prodotti di partenza sono il trigliceride generico, e il metanolo.

$RCOOR' + CH_3OH \cong RCOOCH_3 + R'OH$

È necessaria la presenza di un catalizzatore come l'idrossido di sodio (NaOH) e di un elevato rapporto molecolare metanolo/trigliceridi di circa 40:1.

L'olio vegetale è ottenibile direttamente dalla spremitura dei semi di piante oleaginose, ciononostante le sue caratteristiche non sono ottimali per essere utilizzato tal quale come carburante all'interno di un ciclo di combustione. In particolare, gli oli vegetali presentano una viscosità circa dieci volte maggiore rispetto al diesel, con un rischio elevato di deposito di residui carboniosi all'interno del motore. Inoltre, possiedono una bassa volatilità che rende necessarie temperature troppo elevate per l'innesco della combustione.

A seguito del processo di transesterificazione tuttavia, gli esteri ottenuti presentano caratteristiche fisiche più simili al diesel derivato dal petrolio. La viscosità rimane leggermente superiore al diesel e, per quanto riguarda la temperatura di flash point, essa si abbassa fino a 120°C circa. Sebbene il valore ottimale si aggiri tra i 60°C e 80°C. Tuttavia, valori di temperatura di flash point più elevati rendono paradossalmente i biodiesel più sicuri durante il trasporto e lo stoccaggio rispetto al diesel tradizionale [12].

Inoltre i carburanti derivanti da tale processo presentano i seguenti vantaggi:

- Un numero di cetano superiore al diesel di qualche punto: esso dipende dalla composizione chimiche del carburante e fa sì che il funzionamento del motore sia migliore con valori del numero di cetano crescenti. Viene calcolato su una scala da 0 a 100, dove il 100 è rappresentato dal esadecano ($C_{16}H_{34}$).
- Livelli di emissione inferiori: la combustione di biodiesel puro o in miscela con carburante tradizionale porta ad un abbattimento delle emissioni come CO, particolato, idrocarburi incombusti e solfati. Unico aumento registrato è quello relativo ai NO_x, che può essere aggirato tramite sistemi di abbattimento secondari.

2. La biomassa

La definizione della biomassa nel quadro legislativo italiano è stata ampliata dal decreto legislativo 28/2011, come da attuazione della direttiva Europea 2009/28/CE sulla promozione dell'uso di energia da fonti rinnovabili, e dove viene definita come "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani." [12] . Dalla sua definizione, si evince che la categoria delle biomasse sia molto vasta poiché spazia dalle coltivazioni agricole e forestali ai prodotti organici provenienti da allevamenti o attività antropologiche (come ad esempio i rifiuti organici). La definizione diventa più dettagliata nel caso si tratti di biomasse combustibili, ovvero tutte le biomasse che alimentano impianti di combustione. La specifica viene fatta ai sensi del decreto legislativo 152/2006 parte V.

Benché la biomassa sia definita come una risorsa rinnovabile, essa rimane una risorsa limitata in quanto richiede dei tempi di "rinnovamento" per crescere che dipendono dalla tipologia di biomassa e dalla sua stagionalità. Inoltre, tra tutte le fonti rinnovabili le biomasse sono le uniche a possedere una matrice organica carboniosa, il che le rende vantaggiose per la produzione di prodotti ad alto valore aggiunto, oltre che uno dei sistemi di accumulo dell'energia solare più sofisticato che permette di ridurre le emissioni in atmosfera.

2.1. La biomassa lignocellulosica

Vengono definite come biomasse lignocellulosiche le biomasse composte principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina le cui relative percentuali in peso su base secca variano a seconda della specie considerata (lignina 10-35%, emicellulosa 20-30% e cellulosa 40-50%) [13]. Questi tre polimeri sono intrecciati fra di loro a formare una matrice eterogenea.

In generale, le biomasse lignocellulosiche vengono divise in tre categorie [14]:

- Residui agricoli; possono provenire da varie coltivazioni come il mais, la bagassa, la canna da zucchero o ancora la paglia. Essendo scarti rientrano nelle colture di seconda generazione a tutti gli effetti, non creando competizione con la filiera alimentare.
- Residui forestali; provengono dalle potature delle foreste. Vi sono delle limitazioni sul loro uso per fini energetici dovute a fattori di sostenibilità per garantire che la velocità di abbattimento non sia superiore alla velocità di crescita. Un'ulteriore considerazione è che questi residui sono già usati in altri processi produttivi, contribuendo sulla velocità di abbattimento.
- Colture energetiche legnose ed erbacee; hanno la possibilità di crescere su terreni ostici e su terreni non adatti alla produzione di prodotti alimentari.



Figura 7: Struttura della biomassa lignocellulosica tratta da [14]

2.1.1. La cellulosa

La cellulosa, è il polimero presente in maggior quantità nella biomassa lignocellulosica. È un polisaccaride non ramificato, la cui principale unità è il glucosio, che tramite dei legami β -1,4-glicosidici, forma questa catena polimerica ad alto grado di polimerizzazione di circa 10.000 unità [13]. Queste lunghe catene sono legate tra di loro tramite interazioni di Van Der Waals, formando microfibrille, ordinate al punto che la struttura della catena risulta semicristallina; certe regioni, maggioritarie in numero, assumono un comportamento cristallino mentre in altre la struttura è amorfa. La presenza dei legami idrogeno tra le catene ne conferisce rigidità e idrofobicità. L'emicellulosa e la lignina ricoprono invece le microfibrille. La cellulosa può essere idrolizzata a semplici monomeri di glucosio per poi essere convertita in bioetanolo.



Figura 8: Struttura chimica del monomero della cellulosa tratto da [13]

2.1.2. L'emicellulosa

L'emicellulosa è il secondo polimero per abbondanza nella biomassa lignocellulosica. È un polisaccaride irregolare di circa 200 unità con peso molecolare inferiore rispetto alla cellulosa. I monosaccaridi di cui è composto appartengono ai gruppi dei pentosi come lo xilosio e arabinosio e degli esosi come il glucosio e il galattosio. Questi ultimi sono anche i prodotti di idrolisi dell'emicellulosa.

Proprio grazie al minor grado di polimerizzazione, l'emicellulosa risulta più facile da idrolizzare rispetto alla cellulosa [15].

2.1.3. La lignina

La lignina è l'unica fonte rinnovabile abbondante in natura composta da aromatici; proprio per questo motivo risulta di grande interesse per la produzione di composti chimici ad alto valore. La sua struttura e composizione varia a seconda della specie di biomassa di partenza oltre che a secondo del metodo di estrazione usato. Benché la lignina sia presente tra il 10% e il 35% in peso su base secca, rappresenta fino al 40% dell'energia totale immagazzinata nella biomassa [16]. Si trova tra le pareti cellulari delle fibre dove svolge una funzione strutturale, conferendo rigidità e durezza alla pianta, oltre che un ruolo di protezione contro batteri ed altri patogeni [17].

Dal punto di vista chimico, la lignina è un polimero amorfo tridimensionale nel quale è possibile identificare tre principali unità: guaiacolo (G), siringolo (S), e p-idrossifenile (H). L'unità monomerica principale è il fenil-propano, che lo si ritrova in ognuno dei tre monolignoli e le tre unità principali differiscono tra di loro dal numero di gruppi metossili: S ne ha due, G uno solo e H nessuno come mostrato in Figura 9.



Figura 9: Rappresentazione delle tre unità principali della lignina tratta da [16]

Tali unità sono interconnesse tra di loro attraverso una serie di legami eteri (C-O-C) e carboniocarbonio (C-C): tra questi, il più diffuso è il legame β -O-4 con una abbondanza del 43% circa per i legni teneri e del 63% circa per legni duri. A seguire troviamo il legame etere α -O-4, con abbondanza minore, pari a circa 8% in entrambe le tipologie di legno. I due legami sono simili, e differiscono per la posizione dell'atomo di carbonio della catena alifatica sulla quale ha luogo il legame: la prima lettera greca indica proprio la posizione dell'atomo di C lungo la catena del gruppo metossile, che varia appunto da α , $\beta \in \gamma$. Tra i legami C-C, oltre a quelli presenti lungo la catena e nella frazione aromatica, troviamo il legame β - β tra due carboni del gruppo metossile e quello 5-5 tra due carboni del gruppo aromatico. Lo studio delle reattività di tali legami è di vitale importanza per poter ottimizzare la reazione di depolimerizzazione del biopolimero ed ottenere aromatici di cui esso è composto. Infatti, la tipologia del legame influenza la reattività ed essendo il legame etere β -O-4 il più presente tra le unità monolignoliche, la buona riuscita del processo di depolimerizzazione passa proprio attraverso lo studio della scissione di questo determinato legame etere [16].

Di seguito, in Figura 10, è rappresentato un modello della struttura della lignina, che permette di mettere in evidenza le tre unità principali ed alcuni dei legami tra le tre unità.



Figura 10: Struttura chimica della lignina e le sue unità principali tratta da [16]

2.2. Usi energetici

I processi di trasformazione della biomassa (Figura 11) si suddividono in tre macro categorie che si differenziano essenzialmente per le condizioni di trasformazione, con il fine di ottenere un prodotto ad alta intensità energetica utilizzabile con maggiore facilità e versatilità nelle successive fasi di impiego.



Figura 11: I possibili processi di trasformazione della biomassa tratta da [19]

La conversione fisica non è nient'altro che la spremitura di biomassa ad alto contenuto di olio come la colza o il girasole. Il prodotto finale è un olio combustibile, composto da una miscela di esteri metilici degli acidi grassi che può essere utilizzato direttamente come carburante per motori diesel modificati, oppure subire un processo di transesterificazione per ottenere il rispettivo estere metilico, più simile al gasolio, e glicerina.

La conversione biologica attualmente è la più diffusa ed utilizzata per via della sua semplicità impiantistica: non richiede alte temperature e quindi nessun materiale particolare per la costruzione. Le biomasse utilizzate sono prevalentemente quelle ad alto contenuto zuccherino come la canna da zucchero o ad alto contenuto amidaceo come la granella di mais a seconda del processo. La fermentazione permette di trasformare gli zuccheri in etanolo, che nel 2014 è stato il biocarburante più prodotto nel mondo. Il processo di digestione invece sfrutta il lavoro di batteri che permettono di convertire la cellulosa in biogas composto da metano e anidride carbonica. I prodotti sono immessi nella rete del gas rispettando i parametri necessari, oppure bruciati per ottenere energia elettrica.

I processi termochimici sfruttano l'azione del calore per innescare e facilitare le reazioni chimiche necessarie alla trasformazione della materia in energia. All'interno di questa categoria si trova il tradizionale processo di combustione e i processi termo-chimici in grado di valorizzare i prodotti in uscita. Le biomasse più conformi a questi processi sono quelle con un rapporto C/N superiore a 30 e con un contenuto di umidità inferiore al 30%.

2.2.1. Combustione diretta

Il processo di combustione è il più antico processo energetico usato nella storia. L'obbiettivo del processo è quello di trasformare la biomassa in calore. Per essere efficiente richiede che la biomassa in ingresso abbia un contenuto di acqua basso: l'evaporazione del contenuto di umidità richiede circa 2,22 MJ/kg di acqua a fronte del potere calorifero inferiore medio della biomassa su basa secca di 17 MJ/kg di biomassa secca. La fase di essiccazione spesso viene eseguita sfruttando fonti di calore rinnovabili come quella solare oppure tramite calore di recupero laddove sia disponibile per rendere il processo economicamente sostenibile. Generalmente la prima soluzione rimane quella più diffusa e vantaggiosa.

Oltre alla produzione di calore, dai processi di combustione si ottengono prodotti di ossidazione della biomassa, e gas combusti quali CO₂, CO, NO_x (anche detti thermal NO_x dovuti alla presenza dell'azoto nell'aria) e SO₂ nel caso di presenta di zolfo nella biomassa di partenza. Le ceneri rappresentano un'ulteriore prodotto della combustione, la cui percentuale varia in un range molto ampio a seconda della specie di biomassa lignocellulosica e può arrivare fino al 17% in peso su base secca. Parte delle ceneri viene trattenuta in caldaia e una parte, le così dette *fly-ash*, si volatizzano assieme ai fumi per cui diventa indispensabile un sistema di abbattimento per non disperderle nell'atmosfera.

Generalmente gli impianti sfruttano il calore per surriscaldare il vapore e generare così potenza elettrica. Inoltre, tramite la co-generazione, si arriva a produrre calore per impianti residenziali o industriali.

In Italia, gli impianti attualmente in esercizio per la combustione della biomassa legnosa sono 61 ed arrivano a produrre 4 TWh all'anno di energia elettrica e 86 TWh all'anno di energia termica [18].

2.2.2. Pirolisi

La pirolisi è la decomposizione termica della biomassa in assenza, o quasi, di ossigeno. L'obbiettivo di questa trasformazione termo-chimica è la produzione di un bio-combustibile, prevalentemente in fase liquida, con una densità energetica maggiore rispetto a quella della biomassa di partenza. Quest'ultimo può essere bruciato per la produzione di energia con efficienze maggiori e senza le problematiche legate alla combustione. A seconda dei parametri del processo (il tempo di permanenza, la temperatura e il gradiente di temperatura) si ottengono diversi tipi di pirolisi a cui

corrispondono prodotti in percentuali variabili tra le tre seguenti fasi: la fase liquida composta di oli, la fase gassosa e una fase solida composta prevalentemente da char. Le combinazioni di condizioni di reazione sono numerose, ma ai loro estremi:

- La pirolisi lenta: con dei tempi di permanenza moderati che vanno dal minuto fino a qualche decina di minuti e temperature che non superano i 600 °C. Questo fa sì che il gradiente di temperatura (misurato in °C/s) non sia elevato. I prodotti sono ugualmente ripartiti in peso tra le tre fasi.
- La pirolisi veloce: la temperatura si aggira tra i 500 e 600 °C e i tempi di permanenza sono molto ridotti a quelle temperature ed inferiori al secondo. Al contrario in questo tipo di pirolisi si ottengono gradienti molto elevati che possono raggiungere le migliaia di gradi Celsius al secondo. Inoltre, gioca un ruolo fondamentale anche la pezzatura della biomassa: con dimensioni ridotte si ottiene uno scambio termico migliore che favorisce la resa in bio-olio. In questo tipo di pirolisi viene prodotta prevalentemente una fase liquida che prende il nome di tar e che può arrivare a rappresentare fino al 70% in peso della biomassa in ingresso.

Tra questi due processi, la pirolisi veloce è quello più promettente, poiché il bio-olio prodotto ha una densità energetica maggiore, è facilmente trasportabile e presenta una maggior stabilità nel tempo [19]. La composizione chimica del tar prodotto è molto variabile e dipende dal tipo di biomassa da cui si parte e dalle condizioni di reazione: i composti del bio-olio sono altamente ossigenati, e il suo contenuto rappresenta circa il 35% in peso [20]. I principali componenti sono rapresentati da idrossialdeidei, idrossichetonei, acidi carbossilici e fenoli. Facendo un paragone delle proprietà fisiche con gli idrocarburi tradizionali, i bio-oli ottenuti hanno un potere calorifero inferiore del 50%, dovuto proprio all'elevata quantità di ossigeno [21].

2.2.3. Gassificazione

Il processo di gassificazione permette di trasformare la biomassa solida in un combustibile gassoso. Si tratta di un processo di parziale ossidazione che avviene a temperature elevate, superiori a 1000°C, ed in presenza di una percentuale sotto-stechiometrica di un agente ossidante che tipicamente è l'aria ma può essere utilizzato anche del vapore. La presenza di ossigeno nella biomassa la rende più reattiva e permette di lavorare a condizioni di reazione più blande rispetto alla gassificazione del carbone ad esempio. Il gas prodotto, chiamato syngas, è una miscela di N₂, H₂, CO, CO₂ e CH₄ le cui percentuali in volume variano a seconda della tipologia del reattore, delle condizioni di reazione e della tipologia di biomassa impiegata: in Figura 12 vengono riportate le composizioni tipiche dei gas su base secca. L'elevato contenuto di azoto nel syngas e il potere calorifero piuttosto basso si riscontrano quando l'aria è utilizzata come agente ossidante; di fatto utilizzando invece vapore acqueo il contenuto di idrogeno aumenta così come il potere calorifero del syngas, fino a raggiungere valori di 15 MJ/Nm³ [22].

Component	[%]
H ₂	12–20
CO ₂	9–15
CH ₄	2–3
СО	17–22
N ₂	50–54
Heating value	5–5.9 MJ/m ³

Figura 12: Composizione tipica del syngas con gasificazione downdraft tratta da [22]

Il syngas può essere utilizzato nei motori a combustione interna per la produzione di energia con dei rendimenti dell'ordine del 35% [19], oppure trasformato in metano od idrogeno attraverso reazioni di water gas shift. Prima del suo utilizzo, l'azoto, che come detto in precedenza proviene principalmente dall'aria, viene separato in modo da purificare il syngas. Gli altri prodotti della gassificazione sebbene siano presenti in percentuali ridotte rispetto alla fase gassosa sono il char e il tar. La formazione di tar richiede una particolare gestione per evitare che danneggi il gassificatore tappando le uscite o finendo nelle turbine, poiché condensa facilmente causando cavitazione.

2.2.4. Depolimerizzazione ossidativa

Ad oggi l'unico composto prodotto su scala industriale dalla depolimerizzazione ossidativa della lignina è la vanillina, composto fenolico con un gruppo aldeidico usato principalmente nell'industria cosmetica e alimentare. I costi di produzione sono superiori a quelli della vanillina derivata dal petrolio e ne consegue che il suo mercato risulta piuttosto saturo, costringendo a ripensare ad altri impieghi per utilizzare questo composto prodotto da fonti rinnovabili come base per la produzione di biopolimeri [23], [24]. Negli ultimi decenni sono state esplorate diverse alternative per ottenere altri chemicals ad alto valore aggiunto a partire dalla biomassa. Il processo di depolimerizzazione ossidativa ha come obbiettivo quello di scindere i legami della biomassa in ambiente ossidativo (O₂, H₂O₂), tramite l'ausilio di catalizzatori in grado di migliorare la selettività verso la scissione di determinati legami, come quelli C-C oppure β -O-4 [24], [25]. I suoi prodotti sono vari e ovviamente dipendono dalle condizioni di reazione così come dalla biomassa di partenza e quindi dalla sua composizione chimica: aldeidi metossi-fenolici, acidi carbossilici e chetoni [26]. Albert e colleghi, hanno studiato un catalizzatore a base di poliossometallati (POM's) in grado di convertire la biomassa in acido formico. I POM's sono caratterizzati da più legami metallo-metallo, ed utilizzano dei metalli di transizione come il tungsteno, molibdeno, vanadio al loro stato di ossidazione maggiore. La reazione avviene con una contropressione di ossigeno a 20 bar, che rende l'ambiente ossidativo e si svolge in acqua per cui non pone dei limiti sul contenuto di umidità presente all'interno della biomassa. L'alta selettività del catalizzatore nei confronti dell'emicellulosa amorfa e della lignina permette la loro depolimerizzazione e successiva ossidazione in acido formico [27]. La cellulosa, invece è un coprodotto della reazione, ottenuto con un dispendio energetico nettamente inferiore rispetto ai tradizionali processi di idrolisi che permettono la separazione della cellulosa dalla biomassa. Questo risparmio energetico la rende un prodotto interessante per la filiera della produzione cartaria, ad esempio, o per la sua fermentazione in etanolo.

2.2.5. Depolimerizzazione riduttiva

La depolimerizzazione riduttiva mira a produrre un olio a basso peso molecolare, composto principalmente da monomeri fenolici. Il maggior vantaggio nel percorrere questa strategia di depolimerizzazione risiede nel lavorare a condizioni meno severe rispetto alla depolimerizzazione ossidativa (circa 200-300°C) oltre che avere la possibilità di ottenere prodotti fortemente deossigenati con un rapporto atomico C/H decisamente superiore e quindi con un valore aggiunto per la produzione di bio-oli. La struttura aromatica della lignina è un punto di partenza molto interessante per produrre dei biocarburanti e chemicals aromatici sotto forma di monomeri e dimeri. Anche questo processo mira a scindere dei legami specifici, ed in particolare quelli eteri tra le unità ripetitive (β -O-4 e α -O-4) e il gruppo idrossile sulle catene laterali. L'ambiente riducente è dato dalla presenza di H₂ e/o di un solvente donatore di idrogeno (*H-donor*) in aggiunta ad un catalizzatore redox per aumentare la selettività dei legami presenti tra le diverse unità della lignina. La lignina oltre che a subire il processo d'idrogenolisi dei suoi legami eteri, spesso viene ulteriormente idrodeossigenata portando alla formazione di idrocarburi aromatici o alifatici quali cicloalcani e cicloesani, aumentandone il valore commerciale [26], [28]. Parallelamente al processo di depolimerizzazione hanno luogo delle ripolimerizzazioni non desiderate dei frammenti e oligomeri della biomassa, che ne abbassano la resa finale in bio-olio: in questo senso il catalizzatore gioca un ruolo fondamentale anche nello stabilizzare i prodotti di depolimerizzazione.

I principali parametri che rivestono un ruolo chiave nell'ottimizzazione del processo di depolimerizzazione sono quattro: scelta del solvente, scelta del catalizzatore, temperatura e tempo di reazione.

2.2.5.1. Reductive Catalytic Fractionation (RCF)

La RCF è un processo emergente per la bioraffinazione, che prevede il frazionamento della biomassa seguito dalla depolimerizzazione della lignina: ciò permette di partire direttamente dalla biomassa lignocellulosica, dalla quale viene estratta la lignina. Quest'ultima è depolimerizzata e stabilizzata per ottenere dei composti a basso peso molecolare (Figura 13) [29]. Il catalizzatore redox permette di stabilizzare i monomeri finali, ed inoltre la simultanea estrazione e stabilizzazione permette di ottenere delle rese prossime ai valori limite [30]. La configurazione one pot, ovvero dove le reazioni avvengono nello stesso reattore presenta diversi limiti, come l'impossibilità di impostare condizioni diverse per la fase di estrazione e quella successiva di depolimerizzazione. Inoltre, lo studio di un processo in semi-continuo faciliterebbe una implementazione del processo su scala più grande. Le condizioni tipiche che si riscontrano in letteratura rientrano nella tabella riportata in Tabella 1. Il solvente utilizzato è spesso alcool o acqua o una miscela dei due, ed in concomitanza con un agente riducente (come H₂) [31], [32].



Figura 13: Schema della Reductive Catalytic Fractionation tratta da [29]

	Temperatura [°C]	Pressione [bar]	Tempo di residenza [h]
Valore minimo	180	5	2
Valore massimo	250	15	12

Tabella 1: Valori caratteristici dei parametri di reazione della RCF tratti da [30]

3. L'estrazione della lignina

Esistono diversi modi per estrarre la lignina dalla biomassa lignocellulosica, ed ad ognuno corrisponde un tipo di lignina diverso che prende il nome dal processo di estrazione. L'obbiettivo è quello di estrarla arrecando meno danni possibili alla sua struttura nativa, ovvero quella presente all'interno della matrice eterogenea. A questo scopo, benché non esistano evidenze scientifiche che correlino le proprietà della lignina con la predisposizione ad alte rese durante la depolimerizzazione, uno studio condotto da Phongpreecha e colleghi ha dimostrato una correlazione tra il contenuto dei legami eteri β -O-4 della lignina isolata e la resa in monomeri. La depolimerizzazione è stata effettuata con tre diversi metodi, verificando che un alto contenuto di legami eteri β -O-4 porta ad un aumento della resa in monomeri. In Figura 14 viene riportato il modello sviluppato da tale studio, mostrando come laddove il contenuto dei legami β -O-4 fosse minore, le rese in dimeri o prodotti a peso molecolare più elevato (trimeri) fossero favoriti con una diminuzione della resa [33]. Le strategie di estrazione della lignina assumono quindi notevole importanza per una sua futura valorizzazione nei processi di depolimerizzazione [34].



Figura 14: Modello di predizione dell'andamento della resa in funzione del contenuto di legami 6-O-4 tratta da [33]

3.1. Lignina Kraft

La lignina Kraft è prodotta tramite il trattamento delle fibre del legno con idrossido di sodio (NaOH) e solfato di sodio (Na₂SO₄) a temperature comprese tra 165-175 °C per 1-2 ore. Durante il riscaldamento, circa il 90% della lignina presente nella biomassa lignocellulosica si dissolve nella soluzione acquosa di idrossido di sodio e solfato di sodio. Quest'ultimo è un processo piuttosto diffuso a livello industriale e si stima che l'85% della produzione di lignina avvenga tramite esso [35]. La lignina Kraft presenta delle contaminazioni da zolfo che rendono difficile la sua valorizzazione poiché può avvelenare il catalizzatore nella successiva fase di depolimerizzazione [36]. Il processo Kraft risulta più efficace se la biomassa di partenza è legno duro rispetto al legno tenero, andando a frammentare principalmente i legami eteri β -O-4 e α -O-4. I pesi molecolari medi per le due tipologie di biomasse sono rispettivamente 3800 g/mol e 19800 g/mol [37].

3.2. Lignina Soda

Il processo Soda fu brevettato nel 1854 [38] e fu il primo metodo industriale di separazione della lignina: la biomassa viene trattata con una soluzione acquosa di idrossido di sodio, raggiungendo valori di pH più elevati rispetto al processo Kraft [34] e temperature nel range 140-160 °C. I legami eteri β -O-4 tra le varie unità della lignina vengono rotti, producendo una lignina con peso molecolare di circa 1000-3000 g/mol, valore nettamente inferiore agli altri processi. Inoltre questo tipo di lignina non presenta tracce di zolfo risultando relativamente pura [36].

3.3. Lignina lignosulfonata

In questo caso, l'estrazione della lignina avviene per mezzo degli anioni $HSO_3^- e SO_4^{2-}$ in un ambiente prevalentemente acido dove la principale reazione è la solfonazione dei legami α del carbonio che porta quindi alla rottura dei legami eteri α -O-4. La presenza di zolfo aumenta rispetto agli altri processi di estrazione e può arrivare fino all'8% [36]. Inoltre, solo una piccola parte dei legami β -O-4 reagisce durante il processo, dando luogo ad una lignina ad alto peso molecolare, dovuto certamente anche alla presenza dello zolfo [37]. Proprio per via della presenza di zolfo nei prodotti e dell'uso dell'acido solforico questo tipo di lignina non è ben vista dal punto di vista ambientale.

3.4. Lignina Organosolv

La lignina Organosolv viene disciolta in un solvente organico, generalmente etanolo; l'uso di catalizzatori acidi ne favorisce l'idrolisi [36]. La temperatura raggiunta dal processo Organosolv è leggermente superiore agli altri processi aggirandosi intorno ai 200°C. Tramite questo processo la lignina prodotta presenta un'elevata purità e dei contenuti di zolfo prossimi allo zero: queste caratteristiche la rendono una lignina ideale per la valorizzazione in ulteriori processi di bioraffinazione. Un'ulteriore punto forte del processo Organosolv è di riuscire a separare le tre componenti della biomassa: cellulosa, emicellulosa e lignina. Cellulosa ed emicellulosa possono essere sfruttate per la produzione di bioetanolo, come precedentemente discusso [35]. Il peso molecolare della lignina Organosolv è compreso tra i 500 g/mol e i 5000 g/mol e il principale svantaggio di questo processo di estrazione risiede nell'elevato costo di riciclaggio del solvente a termine del processo.

4. I catalizzatori nella depolimerizzazione

I catalizzatori giocano un ruolo fondamentale nella depolimerizzazione della lignina e la loro scelta deve tenere in considerazione due aspetti: la massimizzazione dell'attività catalitica e della selettività nelle condizioni alle quali si svolge la reazione e la ripolimerizzazione della lignina dovuta alla formazione di radicali e/o legami C-C attraverso reazioni di ricondensazione [39]. L'importanza del catalizzatore è quindi dovuta ai molteplici ruoli che svolge all'interno della reazione, in primis riducendo la severità delle condizioni di reazione soprattutto abbassando la temperatura oppure il tempo di reazione necessario, in secondo luogo migliora la resa in monomeri e/o la selettività verso determinati legami quali ad esempio i legami eteri ed infine aiuta a stabilizzare i monomeri prodotti evitando il fenomeno di ripolimerizzazione. L'impiego di condizioni troppo severe quali una T>300°C e tempi superiori alle 2 ore favoriscono le reazioni di ripolimerizzazione e portano ad una diminuzione della resa in monomeri [40].

L'uso di catalizzatori è uno dei dodici principi della cosiddetta chimica verde, che ha per obbiettivo quello di ridurre le reazioni chimiche aventi un impatto ambientale negativo [41]. I catalizzatori si dividono in due categorie: quelli omogenei e quelli eterogenei. La scelta del catalizzatore va sempre presa in funzione del solvente utilizzato nella reazione.

4.1. Catalisi omogenea

Un catalizzatore viene detto omogeneo se si trova nella stessa fase dei reagenti. Il principale vantaggio è quello di migliorare il contatto con quest'ultimi e presentare quindi un'elevata attività catalitica. Per contro, la loro separazione a fine reazione per un possibile riutilizzo risulta difficoltosa. Vengono utilizzati catalizzatori basici come sali minerali disciolti in soluzione acquosa (ad esempio NaOH, KOH e LiOH) per ottenere la depolimerizzazione in composti fenolici. In genere, la temperatura di reazione è elevata, superiore ai 300 °C, e la selettività verso determinati prodotti difficile da controllare [39], [42]. La chiave per il futuro di questa tecnica di depolimerizzazione consiste anche nel controllo della successiva condensazione dei monomeri fenolici [16]. In alternativa, l'uso di catalizzatori acidi fornisce l'idrogeno necessario per l'idrolisi dei legami β -O-4 e dei legami aromatici [42]. Anche in questo caso sono necessarie temperature piuttosto elevate che rendono il processo economicamente sfavorevole [39].

4.2. Catalisi eterogenea

Questa tipologia di catalizzatore non si trova nella stessa fase dei reagenti. Questo aspetto fa sì che da un lato la loro reattività sia inferiore rispetto ai catalizzatori omogenei mentre dall'altro offre il vantaggio di un recupero più facile a fine reazione. I catalizzatori eterogenei includono catalizzatori monometallici, bimetallici e catalizzatori bifunzionali. I catalizzatori monometallici sono in genere composti da metalli nobili come rutenio, palladio, platino, e quindi costosi dal punto di vista economico. Gli studi presenti in letteratura confermano la loro buona attività di idrogenazione, arrivando addirittura a trasformare i composti fenolici in cicloesani deidrogenando l'anello aromatico [43]. I catalizzatori bimetallici corrispondono ad una combinazione di due metalli tra cui cobalto, nickel, molibdeno oppure tungsteno. Il supporto è composto da vari ossidi come zirconia (ZrO₂) o titania (TiO₂) e permette di attivare le molecole ossigenate come la lignina. Il loro utilizzo su modelli composto della lignina come il guaiacolo ha riscontrato un aumento della selettività verso i legami C-O portando all'idrodeossigenazione dello stesso guaiacolo [44], [45]. Infine, i catalizzatori bifunzionali sono composti da un supporto acido ed un metallo e sono in grado di rompere i legami eteri e deossigenare in presenza di idrogeno o di un solvente H-donor [46]. In questo caso il supporto non svolge il solo compito di supportare fisicamente la fase attiva metallica ma aiuta l'idrogenazione dei prodotti grazie alla presenza di siti di Lewis sulla superficie. Di seguito in Figura 15 viene riportato il meccanismo di scissione dei legami della lignina: i solventi di partenza sono un generico alcol in alto e l'acido formico in basso che si riduce a CO₂ ed il processo mira proprio ai legami eteri della molecola della lignina.



Figura 15: Azione del solvente H-donor nella scissione dei legami della lignina tratta da [47]

L'allumina, grazie alla presenza di siti acidi di Lewis sulla superficie del supporto è in grado di svolgere questa doppia funzione attraendo a se i gruppi idrossili presenti sulle ramificazioni dei prodotti.

M = transition metal or bimetallic particle



Figura 16: Schema di idrogenazione di un composto aromatico su supporto acido e fase attiva bimetallica[46]

Come viene mostrato in Figura 16, la fase attiva metallica permette la scissione del composto aromatico e il supporto acido svolge la funzione di deidrossigenazione , ottenendo composti ad elevato rapporto C/H.

4.3. Catalizzatori Nano-Particles (NP)

I catalizzatori NP hanno una dimensione che va dai 10 ai 100 nm. Il loro impiego nelle reazioni porta a dei vantaggi quali l'aumento dell'attività catalitica presumibilmente dovuto all'aumento dell'area superficiale, l'aumento della selettività grazie alla composizione a guscio oppure bimetallica [48]. Benché siano catalizzatori eterogenei, il loro recupero può risultare difficile considerate le dimensioni piuttosto ridotte.

5. Sperimentazione

L'elaborato di laurea si focalizza sull'utilizzo di catalizzatori bifunzionali a base di molibdeno per la depolimerizzazione riduttiva della lignina. In particolare, i diversi catalizzatori che sono stati sintetizzati ed in seguito testati sono: xMo xFe/Al2O3, xMo xCu/Al2O3 e xMo xPd/Al2O3 oltre al solo xMo/Al2O3, dove con la lettera x viene definito il carico di metallo in percentuale rispetto al supporto. In tutti i casi il supporto è l'allumina, che oltre a presentare delle ottime proprietà per l'idrogenazione di composti aromatici grazie al carattere acido, possiede un'ottima stabilità termica. Come si è visto prima, la complessità chimica della lignina non la rende un composto ideale sul quale iniziare a studiare l'effetto dei catalizzatori e l'efficienza nella reazione di depolimerizzazione riduttiva. Per questo motivo la fase preliminare dello studio dell'efficienza del catalizzatore nel processo di depolimerizzazione della lignina si svolge su composti modello della lignina, ovvero composti che tendono ad avere uno o più tipi di legame simili a quelli che si ritrovano nella lignina. Il composto modello utilizzato in questo studio è il 4-benzilossi fenolo; come possiamo vedere nella Figura 17 sottostante, esso è caratterizzato dal legame etere β -O-4, il più diffuso nella struttura chimica della lignina e su cui si concentreranno le analisi.



Figura 17: Molecola del 4-benzilossi fenolo e del suo legame caratteristico

5.1. Materiali usati

In questa sezione vengono elencati brevemente i materiali utilizzati per lo studio. Per semplicità di lettura, nella tabella seguente vengono riportati i composti con annessi i produttori ed il loro utilizzo nel lavoro di tesi.

Composto	Formula chimica	Produttore	Utilizzo
Alumina	Al_2O_3	Sigma-Aldrich	Supporto
Nitrato di ferro idrato	FeN ₃ O ₉ .9H ₂ O	Sigma-Aldrich	Precursore del ferro
Nitrato di rame idrato	$Cu(NO_3)_2.xH_2O$	Sigma-Aldrich	Precursore del rame
Nitrato di palladio idrato	Pd(NO ₃) ₂ .xH ₂ O	Sigma-Aldrich	Precursore del palladio
Ammonio di molibdeno tetraidrato	(NH4)6M07O24. 4H2O	Sigma-Aldrich	Precursore del molibdeno
4-benzilossi fenolo	$C_{12}H_{12}O_2$	Sigma-Aldrich	Composto modello della lignina
Eptano	C7H16	Sigma-Aldrich	Solvente nelle reazioni di depolierizzazione
Isopropanolo	C_3H_8O	Sigma-Aldrich	Solvente nelle reazioni di depolierizzazione
Etanolo	C_2H_6O	Sigma-Aldrich	Solvente nelle reazioni di depolierizzazione
Idrogeno	H_2	-	Donatore di H nella reazione di depolimerizzazione

Tabella 2: Materiali utilizzati nel lavoro di tesi

5.2. Metodi di analisi

I metodi utilizzati per la caratterizzazione del supporto e dei catalizzatori sono principalmente quattro: analisi BET per la valutazione dell'area superficiale e dei pori, spettrometria Infrarossi (IR) per la caratterizzazione del supporto, analisi termogravimetrica (TGA) e la riduzione a temperatura programmata (TPR) ed infine l'analisi ai raggi X (XRD).

5.2.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi TGA sono state effettuate con il macchinario METTLER e hanno come obbiettivo principale di valutare la stabilità termica del campione. L'analisi si svolge in un range di temperatura crescente che va da quella ambiente fino a superare anche i 1000°C, e viene controllata tramite un gradiente imposto. Inoltre la scelta del flusso di gas crea un'atmosfera inerte se si utilizzano gas come argon, elio o azoto oppure si può scegliere un atmosfera ossidante utilizzando un flusso di aria oppure ossigeno puro. Il campione viene quindi scaldato secondo la rampa imposta e viene misurata la sua massa in funzione della temperatura. La perdita di massa è associata a reazioni chimiche come la combustione oppure la volatilizzazione di composti volatili come l'umidità o solventi.



Figura 18: Schema della fornace della TGA tratta da [47]

5.2.2. Riduzione a Temperatura Programmata (TPR)

Anche l'analisi TPR si svolge a temperatura controllata, in un atmosfera riduttiva sotto flusso di idrogeno. Viene misurato il consumo di idrogeno dovuto alla riduzione del campione ed esso viene riportato su di un grafico in funzione della temperatura nel quale i picchi sono associati ad un preciso processo di riduzione del campione. È anche possibile avere in ordinate l'intensità del segnale elettronico prodotto dal rilevatore in mV.

5.2.3. Analisi dell'area superficiale

Le analisi dell'area superficiale e della dimensione e volume dei pori sono state eseguite utilizzando il macchinario TRISTAR II 3200. L'analisi si svolge in azoto liquido per portare i campioni alla temperatura di 77 K e tramite la misura della pressione relativa p/p_0 viene calcolato l'assorbimento e desorbimento di un gas noto, nel nostro caso elio; la conseguente area superficiale si ricava tramite la correlazione di Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Inoltre, la tipologia di curva isoterma, disposta su di un grafico con in ascissa la pressione relativa e in ordinate la quantità di gas assorbito, fornisce informazioni sul tipo di adsorbimento/desorbimento che si verifica. Le diverse classificazioni IUPAC che corrispondono ad altrettante tipologie di assorbimento sono sei [49]:

- Tipo I: curva concava rispetto a p/p_0 è tipica di solidi microporosi (d<2 nm)
- Tipo II: curva tipica di solidi non porosi o macroporosi (d>50 nm). La lettera B indica il punto di pressione relativa dove si ha la saturazione del monostrato.

- Tipo III: andamento convesso rispetto a p/p_0 , è tipica di solidi non porosi dove non vi è la formazione del monostrato.
- Tipo IV: tipica di solidi mesoporosi, presenta una fase di adsorbimento di tipo II. Una volta che il monostrato è saturo, l'adsorbimento continua in multistrato. Presenta un ciclo di isteresi per via del quale il desorbimento si svolge a pressioni relative inferiori.
- Tipo V: curva non comune, indica deboli interazioni adsorbenti.
- Tipo VI: andamento tipico di adsorbimenti multistrato su una superficie non porosa.

Nel grafico sottostante vengono riassunte tutte le tipologie sopra elencate associandole con la rispettiva curva isotermica. Le più comuni nel caso dei catalizzatori bifunzionali saranno le curve con ciclo di isteresi di tipo IV.



Figura 19: Classificazione IUPAC delle tipologie di isoterme tratta da [49] con modifiche

Infine, la forma del ciclo di isteresi, caratteristici delle curve isoterme di tipo IV, fornisce delle indicazioni sulla forma dei pori del campione. Qui di seguito vengono associate le varie casistiche alla morfologia dei pori.



Figura 20: Tipologia di pori associata al ciclo di isteresi tratta dal corso di Catalisi per l'ambiente e l'energia del prof. Russo

5.2.4. Spettrometria infrarossi

Le analisi spettrometriche agli infrarossi sono state condotte con il macchinario BRUKER Tensor 27 IR, da una lunghezza d'onda minima di 400 cm⁻¹ fino a circa 4000 cm⁻¹. Il campione viene sottoposto alle radiazioni infrarossi: alcune saranno assorbite, mentre altre verranno trasmesse al rilevatore. Lo spettro risultante sarà così una sorta di impronta digitale in grado di riconoscere la presenza di determinate strutture chimiche del nostro campione.



Figura 21: Schema del funzionamento dello spettrometro IR

In particolare, le radiazioni IR inducono uno stato vibrazionale dei legami covalenti: più è elevata la loro polarità e più è intenso il picco dell'assorbimento. Questa caratterizzazione ci permette quindi di confermare, o escludere, la presenza di determinati gruppi funzionali ma presenta dei limiti nella caratterizzazione di tutti i tipi di legame e la composizione chimica del composto. Difatti, i legami non polari passeranno inosservati a questo tipo di analisi.

5.2.5. Spettrometria raggi X

Le analisi di spettrometria ai raggi X (XRD) consentono un ulteriore studio della struttura del solido ed una sua caratterizzazione superficiale: un fascio di radiazioni elettromagnetiche, con lunghezza d'onda compresa tra i 10⁻⁹ m e 10⁻¹² m vengono inviate sul campione. In genere la distanza interatomica si aggira intorno ai 10⁻¹⁰ m e l'onda elettromagnetica incidente sul campione avente una lunghezza d'onda comparabile subisce il fenomeno di diffrazione. Tramite la legge di Bragg, riportata di seguito, si correlano le interferenze costruttive tra raggi diffratti su piani paralleli nel caso dove la differenza del cammino è pari ad un numero intero di lunghezza d'onda:

$2 * d * \sin \theta = m * \lambda$

con m numero intero, d distanza tra i due piani, λ lunghezza d'onda della radiazione, θ angolo sul piano incidente.



Figura 22: Schema della legge di Bragg tratta da[50]



Figura 23: Schema di funzionamento dell'analisi XRD tratta da [51]

Il rivelatore così come il campione sono in movimento di rotazione per riuscire ad analizzare la struttura da tutte le angolature: i due si muovono con velocità angolari rispettive di 2 θ /min e θ /min.

5.3. Metodi di sintesi

La sintesi dei catalizzatori è stata eseguita tramite "wet impregnation" in due modi distinti : con una metodica in convenzionale e con un'impregnazione in ultrasuoni. In entrambi i casi, i precursori utilizzati sono stati li stessi, ed il loro rapporto con il supporto è stato calcolato in peso percentuale di metallo utilizzando i vari pesi molecolari (o densità nel caso di stato liquido) dei precursori e del metallo stesso secondo la seguente formula:

$$m_{Metallo} = x * m_{Supporto} = \frac{m_{precursore} * PM_{metallo}}{PM_{precursore}}$$

dove x rappresenta la percentuale in peso di metallo rispetto al supporto.

5.3.1. Sintesi in convenzionale

L'impregnazione così detta in convenzionale è stata eseguita a temperatura ambiente e utilizzando acqua come solvente in rapporto con il supporto 8mL per 1g; i reagenti sono stati inseriti in un vial con all'interno un'ancoretta magnetica per mantenerli perennemente sotto agitazione. Il tempo di impregnazione è di 4 ore ed una volta trascorso i catalizzatori sono stati disposti in un forno a circa 75°C per allontanare il solvente in eccesso.

5.3.2. Sintesi in ultrasuoni

La sintesi in ultrasuoni è stata condotta con il Rotovapor e l'utilizzo di un bagnetto ad ultrasuoni a frequenza costante di 40 KHz come illustrato dall'immagine sottostante. Il pallone con all'interno i reagenti è mantenuto in continua rotazione grazie all'azione del Rotovapor. La temperatura dell'acqua all'interno del bagnetto ad ultrasuoni è stata impostata a 60°C circa, per favorire l'evaporazione dell'acqua.



Figura 24: Foto del processo di sintesi dei catalizzatori con impregnazione in ultrasuoni

Inoltre, al Rotovapor è stata collegata una pompa per il vuoto, sempre con l'obbiettivo di depressurizzare il pallone e favorire l'allontanamento del solvente. Il tempo di impregnazione è di 1h. A fine reazione, il pallone viene riposto nel forno ad una temperatura di 75°C per un'ulteriore fase di asciugatura prima di essere calcinato.

5.3.3. Calcinazione

La calcinazione è stata eseguita alle stesse condizioni per entrambi i processi di sintesi. Uno studio realizzato da Chen e colleghi [52] ha messo in risalto come un'ulteriore calcinazione in un'atmosfera riducente non porti dei benefici sulla conversione della lignina. Come si vede in Figura 25, la percentuale di conversione in oli del catalizzatore ulteriormente calcinato in idrogeno (H-Mo/SEP) è nettamente inferiore rispetto al catalizzatore calcinato in aria (C-Mo/SEP).



Figura 25: Confronto della conversione per diverse calcinazioni tratta da [52]

Per questo motivo si è scelto di calcinare sotto flusso di azoto (N₂), ovvero in ambiente inerte a 400°C per 5h, in modo da ottenere uno stato di ossidazione del metallo basso e di non eseguire una ulteriore riduzione in H₂.

5.4. Reattore a microonde

Le reazioni svolte sul composto modello della lignina sono state effettuate in un reattore a microonde. Questa tecnologia sfrutta le vibrazioni delle molecole dipolari e degli ioni permettendo un riscaldamento migliore e più veloce all'interno del reattore e, quindi, porta ad un risparmio energetico.



Figura 26: Schema delle tipologie di riscaldamento per conduzione e microonde [53]

Le reazioni sono svolte nel reattore synthWAVE MICROWAVE SYNTHESIS SYSTEM Single Reaction Chamber. Le provette all'interno della camera di reazione vengono immerse in una soluzione di acqua e cloruro di sodio; la dissociazione degli ioni Na⁺ e Cl⁻ permette di aumentare l'efficacia del riscaldamento con microonde e di assicurare omogeneità nel riscaldamento di tutta la provetta. All'interno delle provette viene inserita un'ancoretta magnetica che permette di agitare il contenuto durante la reazione. Una volta decorso il tempo di reazione, il chiller velocizza il raffreddamento della camera di reazione.



Figura 27: Foto del reattore a microonde, unità di controllo e chiller utilizzati per le reazioni

A seguito della reazione, per l'analisi qualitativa dei prodotti di reazione, un campione di circa 1,5 ml è stato prelevato e filtrato tramite una siringa con filtro ed inserito nel Gas Cromatografo (GC). Il macchinario utilizzato è stato l'AGILENT TECHNOLOGIES 7890A GC SYSTEM con un rivelatore di spettrometria di massa (MS), basato sulla decomposizione dei composti per valutarne la composizione e l'abbondanza. Il campione iniettato entra in una colonna posta all'interno di un forno ed subisce una decomposizione mentre la attraversa. L'andamento della temperatura all'interno del forno viene impostato a priori ed al termine del passaggio in colonna, i vari composti del campione arrivano al rivelatore (MS) in grado di emettere un segnale elettronico proporzionale alla quantità di composto rilevato [54].

6. Risultati

In questa sezione verranno esposti i risultati ottenuti, partendo proprio dalle caratterizzazioni eseguite sui catalizzatori e finendo con i risultati delle reazioni di depolimerizzazione.

Sul solo supporto è stata condotta un analisi TGA, IR ed dell'area superficiale BET mentre invece i catalizzatori sono stati caratterizzati principalmente tramite analisi BET e XRD.

Per quanto riguarda le reazioni di depolimerizzazione, esse sono state svolte in un primo tempo alle stesse condizioni operative ovvero con tempo di reazione, temperatura, solvente ed atmosfera identici: sulla base dei risultati ottenuti sono state valutate le selettività e la percentuale di conversione. A seguito di questo confronto, si è cercato di valutare l'effetto del solvente così come una riduzione del tempo di reazione potesse apportare dei benefici.

6.1. Caratterizzazione dei catalizzatori

Lo studio del solo supporto dei vari catalizzatori è stato effettuato tramite analisi TGA. L'analisi è stata condotta con un flusso di aria di 50mL/min ed è stata impostata una rampa di riscaldamento pari a 10°C/min fino a raggiungere i 1000°C che sono mantenuti per ulteriori trenta minuti. Il risultato dell'analisi evidenzia come l'allumina sia un materiale termicamente molto stabile, ed in particolare la γ -allumina. La perdita di peso si aggira intorno al 9% del peso iniziale ed andando ad analizzare meglio questa perdita di peso, circa la metà è associata all'evaporazione dell'acqua e si ha fino ai 200°C. La restante perdita di peso, che si verifica a temperature decisamente superiori, è invece associata al cambiamento di fase dell'allumina che passa dalla fase γ -Al₂O₃ a quella α -Al₂O₃ e quindi alla rimozioni dei gruppi idrossili [55].



Figura 28: TGA dell'allumina fino a 1000°C sotto flusso di aria

La sua struttura mesoporosa, identificata tramite analisi BET grazie all'isteresi formata dalla curva isoterma, la rende un ottimo catalizzatore con un area superficiale specifica elevata pari a 159,12 m²/g. Qui di seguito viene riportata la curva isoterma di assorbimento/desorbimento relativa all'allumina.



Figura 29: Curva isoterma di adsorbimento e desorbimento dell'allumina

La forma del ciclo di isteresi indica che la forma dei pori del supporto è a "collo di bottiglia".

Il primo catalizzatore bifunzionale sintetizzato è composto da molibdeno su supporto di allumina sintetizzato tramite impregnazione in convenzionale e nominato 10Mo/Al₂O₃; la quantità di metallo iniziale è del 10% rispetto al suo supporto. Di seguito sono riportati le analisi EDS per la caratterizzazione della composizione (Figura 30): il carico di molibdeno si aggira intorno al 10% ed in prima approssimazione l'impregnazione sembra essere riuscita.

La	bel:M	io10-A	1203_	с												
kV:20.0 Tilt:0.0 Take-off:34.8 Det: SDD Apollo 40																
Res:142 Amp.T:12.80 FS:9402 Lsec:62 21-Apr-2021 08:52:06																
	A	.1														
							El	ement	t	Wt	olo		At	olo	_	
								ΟK		43.	64	5	9.7	71		
								AlK		47.	05	3	8.1	L7		
0							-	MoL Potal	1	9.		10	2.1	12 10		
							-	locar		.00.	00	τU	0.0	0		
\vdash																
		Мо														
	1 00	2 00	2 00	4 00	5 00	6 00	7 00	0.00	9 00	10.00	11 0	0 12	00	12 0	20	koV
	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	0.00	7.00	0.00	9.00	10.00	, 11.0	50 12	.00	13.0	0	ĸev

Figura 30: EDS catalizzatore 10Mo/Al2O3 con sintesi in convenzionale

L'analisi dell'area superficiale tramite BET è stata preceduta da un pretrattamento del campione a 120°C per 1h sotto flusso di azoto per allontanare eventuale umidità formatasi all'interno dei pori. La leggera diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore rispetto al solo supporto è dovuta al fatto

che l'ossido di molibdeno impregnatosi ha dimensioni decisamente più grandi. Per quello che riguarda il volume dei pori, il valore è diminuito: si può ipotizzare che l'impregnazione del molibdeno sia andata a tappare i pori dell'allumina.

Al_2O_3

BET Surface Area: 159,1218

Pore Volume BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width: 0.222330 cm³/g

Pore Size BJH Adsorption average pore width (4V/A): 49.708 Å 10 Mo/Al₂O₃ Convenzionale

BET Surface Area: 113.1741 m²

Pore Volume BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width: 0.157191 cm³/g

Pore Size BJH Adsorption average pore width (4V/A): 65.984 Å

Figura 31: Risultati analisi BET di Al₂O₃ e 10Mo/Al₂O₃ sintetizzato in convenzionale

Le immagini al microscopio elettronico (SEM) evidenziano come è avvenuta l'impregnazione del molibdeno sul supporto. I diversi ingrandimenti ci mostrano una dispersione piuttosto omogenea, perlomeno sulle porzioni di area inquadrate dal microscopio, e inoltre la pezzatura del molibdeno è dell'ordine di qualche μ m.



Figura 32: SEM catalizzatore 10Mo/Al₂O₃ in convenzionale con diversi zoom

Le analisi ai raggi X (XRD) hanno evidenziato il grado di ossidazione massimo dell'ossido di Mo impregnato su allumina a posteriori della calcinazione (Figura 33). In vista di un suo utilizzo in un processo riduttivo riduzione questo è un aspetto positivo.



Figura 33: Analisi XRD del catalizzatore Mo/Al₂O₃ e del solo supporto

In seguito, si è deciso di abbassare il carico della fase attiva del catalizzatore e di sintetizzare inoltre dei catalizzatori bimetallici bifunzionali: la riduzione del carico della fase attiva risulta essere un vantaggio dal punto di vista ambientale e del costo del catalizzatore. Inoltre, tramite lo studio di questi catalizzatori, è possibile valutare l'effetto sinergico di due fasi attive diverse composte da due metalli. I tre metalli utilizzati in combinazione con il molibdeno sono stati ferro, rame e palladio. Tra questi, il palladio è l'unico metallo nobile e la sua spiccata capacità di resa nelle depolimerizzazioni riduttive lo ha reso molto interessante [45], [56]. Un aspetto negativo è la sua abbondanza decisamente inferiore se paragonato con ferro e rame, ed il suo costo che risulta elevato laddove non vi sia un recupero del catalizzatore alla fine del processo. Il confronto tra le due diverse tipologie d'impregnazione (convenzionale e ultrasuoni) è stato eseguito anche su questi tre catalizzatori: di seguito vengono riportate le curve isoterme di adsorbimento e desorbimento per entrambe le tipologie. Quest'ultima strategia di impregnazione sembra aumentare l'area del ciclo di isteresi per tutti e tre i tipi di catalizzatori (Figura 34, Figura 35, Figura 36).



Figura 34: Confronto curva isoterma della sintesi in ultrasuoni e in convenzionale per il catalizzatore 1Mo1Cu/Al₂O₃



Figura 35: : Confronto curva isoterma della sintesi in ultrasuoni e in convenzionale per il catalizzatore 1Mo1Fe/Al₂O₃



Figura 36: : Confronto curva isoterma della sintesi in ultrasuoni e in convenzionale per il catalizzatore 1Mo1Pd/Al₂O₃

Discorso diverso, invece, va fatto per l'area superficiale specifica mostrata in Figura 37: il catalizzatore con rame ha registrato un aumento netto dell'area specifica superficiale mentre il catalizzatore con il palladio ha avuto un lieve aumento nonostante partisse già da valori molto alti di area superficiale nella versione di sintesi in convenzionale. Infine, trend contrario per il catalizzatore con ferro, che registra una diminuzione dell'area specifica.



Figura 37: Confronto dell'area specifica superficiale dei catalizzatori bifunzionali

I valori del volume dei pori (Figura 38) evidenzia un trend di aumento su tutti e tre i catalizzatori quando la sintesi si svolge in ultrasuoni. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che gli ultrasuoni aiutano l'impregnazione di particelle più piccole rispetto alla sintesi in convenzionale e così facendo i pori del supporto non vengono "tappati" dai metalli. Ovviamente si rendono necessarie ulteriori analisi, quali ad esempio SEM, per valutare la dispersione dei metalli sul supporto e la loro dimensione media.



Figura 38: Volume dei pori dei catalizzatori bifunzionali metodo BHJ

In Figura 39 vengono riportate le analisi dell'area superficiale svolte sul catalizzatore bifunzionale e bimetallico 1Mo 0,1Pd/Al₂O₃ sintetizzato con metodo di impregnazione in ultrasuoni: rispetto al precedente, si è optato per un ulteriore riduzione del carico di palladio (ora allo 0,1% in peso) per mantenere l'effetto benefico del palladio sulla reazione da un lato e ridurre il più possibile i quantitativi dall'altro lato.

Per confrontare l'effetto del molibdeno, la stessa sintesi di impregnazione è stata effettuata con solo palladio al 0,1% in peso su supporto di allumina. I tre valori di area superficiale sono pressoché uguali tra di loro e prossimi al valore del solo supporto: i quantitativi di carico molto fanno sì che il supporto sia predominante. Tuttavia, la riduzione del carico di palladio comporta un lieve aumento del valore di area superficiale confrontato con il catalizzatore 1Mo 1Pd/Al₂O₃.



Figura 39: Confronto dell'area specifica superficiale dei catalizzatori bimetallici e bifunzionali 1Mo1Pd/Al2O3 e 1Mo0,1Pd/Al2O3 e il catalizzatore bifunzionale 0,1Pd/Al2O3

6.2. Risultati della depolimerizzazione del composto modello

Le reazioni sono state svolte in un primo momento a 200°C per 2h in eptano e con una contropressione iniziale di idrogeno a 35 bar che svolge il ruolo di donatore di H. Il reagente è il 4-benzilossi fenolo e la proporzione catalizzatore/reagente è di 2:10 in peso per tutte le prove svolte (20 mg di catalizzatore e 100 mg di reagente). In seguito, è stato valutato il tempo di reazione, riducendolo a 0,5h mantenendo gli altri parametri di reazione costanti ed utilizzando il catalizzatore bifunzionale

bimetallico 1Mo 0,1Pd/Al2O3. Infine, alle medesime condizioni di reazione sono stati confrontati altri due solventi alcolici in grado di donare idrogeno quali l'isopropanolo e l'etanolo.

In Figura 40 vengono riportati i principali prodotti della reazione di depolimerizzazione del composto modello e nel riquadro rosso i prodotti indesiderati di ricondensazione laddove si verifichi il processo. I prodotti ottenuti saranno certamente una funzione del tipo di catalizzatore utilizzato durante la reazione: da qui se ne dedurrà una selettività nei confronti di determinati prodotti.



Figura 40: Prodotti della depolimerizzazione del 4-benzylossi fenolo

6.2.1. Confronto tra i catalizzatori bimetallici a base di Mo

A seguito delle reazioni, sono stati analizzati i prodotti e calcolata la percentuale di conversione: tramite questo parametro si valuta semplicemente la frazione di reagente che è stata depolimerizzata, indipendentemente dal fatto che una parte di monomeri può avere subito il processo di ricondensazione producendo così dimeri e trimeri (rappresentati nel rettangolo rosso della figura soprastante).

In Tabella 3 vengono riportati tutti i risultati ottenuti tramite l'integrazione delle analisi al GC-MS: da questi risultati è così possibile valutare la selettività dei vari catalizzatori verso determinati prodotti di reazione e calcolare inoltre una percentuale di conversione del reagente.

Catalizzatore		PRODOTTI DI REAZIONE a 200°C, 2h, in eptano con H_2 a 35 bar									
	Toluene	Benzaldeide	Alcol benzilico	Benzil metiletere	Idrochinone	4-benzilossi fenolo	2,6- diidrossi difenilmetano	4-idrossi difenilmetano	1,4-dibenzil idrochinone	% di CONVERSIONE	
Bianco	-	-	-	-	-	100%	-	-	-	0%	
10Mo/Al ₂ O ₃ US	2,3%	13,2%	14%	-	-	20%	11%	-	39%	80%	

10Mo/Al ₂ O ₃ Convenzionale	25,6%	7,6%	9,8%	-	-	43%	-	-	14%	57%
1Mo 1Cu/Al ₂ O ₃ US	-	40%	16%	-	-	31%	-	-	13%	69%
1Mo 1Fe/Al ₂ O ₃ US	5,4%	44,8%	12%	-	-	32%	-	-	5,4%	68%
1Mo 1Pd/Al ₂ O ₃ US	98%	-	-	-	-	2%	Tracce	-	-	98%
1Mo 1Cu/Al ₂ O ₃ Convenzionale	2,9%	40,8%	17,5%	-	-	38,8	-	-	-	62,2%
1Mo 1Fe/Al ₂ O ₃ Convenzionale	5%	39,9%	18,9%	-	-	36,2%	-	-	-	63,8%
1Mo1Pd/Al ₂ O ₃ Convenzionale	99,4%	0,25%	0,3%	-	-	Tracce	-	-	-	99,4%
1Mo0,1Pd/Al ₂ O ₃ US	97,3%	-	-	-	1,7%	1%	-	-	-	99%

Tabella 3: Risultati della depolimerizzazione in reattore a microonde in eptano, 200°C, 2h, con contropressione iniziale di H₂

La prima considerazione che può essere dedotta dai risultati in Tabella 3 è che l'utilizzo di un catalizzatore si rende effettivamente necessario poiché senza si ottiene una conversione di reagente nulla, perlomeno se la depolimerizzazione si svolge a condizioni operative così blande.

Mettendo a confronto i risultati delle depolimerizzazioni dei due catalizzatori con molibdeno al 10% su supporto di allumina, si nota un netto miglioramento della percentuale di conversione con il metodo di sintesi in ultrasuoni (Figura 41).



Figura 41: Confronto tra i risultati dei due metodi di sintesi del catalizzatore 10Mo/Al2O3

Se si guarda invece la selettività dei prodotti, il catalizzatore impregnato in convenzionale risulta migliore per la produzione di monomeri quali toluene con una frequenza di 25%, benzaldeide e alcol

benzilico. La reazione di depolimerizzazione con catalizzatore sintetizzato in ultrasuoni tende a lasciare ricondensare di più i suoi prodotti ottenendo dimeri e soprattutto il trimero 1,4dibenzil idrochinone. Di seguito in Figura 42 si riporta il grafico della percentuale di prodotti per le due reazioni.



Figura 42: Confronto della selettività per il catalizzatore 10Mo/Al₂O₃ in eptano, 2h, 200°C e con H₂ a 35 bar

Considerando l'abbassamento del carico complessivo di metallo rispetto al catalizzatore $10Mo/Al_2O_3$, le differenze non sono così eclatanti: tutti e tre i catalizzatori bimetallici e bifunzionali presentano percentuali di conversione buone.

Inoltre, lo stesso trend di crescita della percentuale di conversione passando dal metodo di impregnazione in convenzionale a quello in ultrasuoni lo si ottiene anche tra i catalizzatori bimetallici e bifunzionali con carico al 1% (Figura 43): la coppia Mo-Cu presenta un aumento di 4 punti percentuali mentre la coppia di metalli Mo-Fe aumenta di 8 punti percentuali. Solo il catalizzatore Mo-Pd ha mostrato un lieve calo della conversione ma con degli ottimi risultati in entrambe le tipologie di sintesi, confermandosi a valori di conversione pressoché massimi: la presenza, anche in quantità ridotte, di palladio è un ottimo booster della reazione e presenta una forte selettività verso il toluene, prodotto principale con il 99,4%. Per quanto riguarda la selettività dei catalizzatori 1Mo1Fe/Al₂O₃ e 1Mo1Cu/Al₂O₃ essa è maggiore verso la benzaldeide (rispettivamente 44,8% e 40%) ed il rispettivo alcol benzilico prodotto tramite un idrogenazione del gruppo carbonilico (rispettivamente 12% e 16%)



Figura 43: Confronto della conversione dei catalizzatori bimetallici bifunzionali al 1%

Confrontando la selettività dei due metodi di sintesi si nota che per i catalizzatori con impregnazione in ultrasuoni si ottiene una riduzione della selettività verso monomeri per via del fenomeno di ricondensazione: esso è tanto più evidente con i catalizzatori 1Mo 1Fe/Al₂O₃ e 1Mo 1Cu/Al₂O₃, portando alla formazione di trimeri.



Figura 44: Confronto della selettività tra l'impregnazione in convenzionale e in ultrasuoni per il catalizzatore 1Mo 1Fe/Al2O3



Figura 45: Confronto della selettività tra l'impregnazione in convenzionale e in ultrasuoni per il catalizzatore 1Mo 1Cu/Al2O3



Figura 46: Confronto della selettività tra l'impregnazione in convenzionale e in ultrasuoni per il catalizzatore 1Mo 1Pd/Al2O3

Quindi, se da un lato è vero che il metodo in ultrasuoni ci permette di ottenere una percentuale di conversione migliore rispetto al metodo di impregnazione in convenzionale, è bene tenere in considerazione che la selettività verso monomeri come toluene, benzaldeide e alcol benzilico diminuisce a scapito di dimeri e trimeri soprattutto nei prodotti della reazione con i catalizzatori 1Mo 1Cu/Al₂O₃ e 1Mo 1Fe/Al₂O₃ dove troviamo il 1,4-dibenzilossi benzene, utilizzato ad esempio come *chemical* intermedio nell'industria cosmetica per la produzione di maschere. Invece la presenza di Pd, ed in particolare con il metodo di impregnazione in convenzionale, è in grado di produrre principalmente toluene, richiesto come additivo nel gasolio per aumentare il numero di ottano oltre che come sostituto del benzene in vari processi industriali (vernici, oli).

PRODOTTI DI REAZIONE a 200°C, 2h, in eptano con H₂ a 35 bar Catalizzatore **3-hexenyl benzene Tetra idrochinone** CONVERSIONE 4-benzilossi fenolo Con metodo di Acido benzoico 2,6- diidrossi lifenilmetano difenilmetano cicloesanone 4-idrossi p-idrossi impregnazione **Foluene** % di in ultrasuoni 1Mo 98% 2% 98% tracce $1Pd/Al_2O_3$ 1Mo 88,7% 0,7% 1% 8% 2,6% 97,4% $0,1Pd/Al_2O_3$

6.2.2. Carico decrescente di Pd con impregnazione in ultrasuoni

Tabella 4: Prodotti della depolimerizzazione con carico di Pd decrescente

Visti gli ottimi risultati dell'effetto sinergico dei metalli Pd e Mo su allumina, in un primo tempo è stato provato ad abbassare il carico di Pd nel catalizzatore al 0,1%: la riduzione si traduce con un minor costo del catalizzatore e di un impatto ambientale minore. I catalizzatori sono stati sintetizzati esclusivamente con il metodo di impregnazione in ultrasuoni con l'obbiettivo di favorire la conversione, come si è visto in precedenza, poiché con l'utilizzo di Pd la percentuale di ricondensazione nei prodotti era minima.



Figura 47: Confronto della percentuale di conversione per un carico decrescente di Pd (in ultrasuoni)

6.2.3. Riduzione del tempo di reazione e variazione del solvente

Infine, sono state svolte delle reazioni variando la scelta del solvente ed il tempo di reazione con il catalizzatore 1Mo 0,1Pd/Al₂O₃: i tre diversi solventi utilizzati sono eptano, etanolo ed isopropanolo sempre con una contropressione iniziale di H₂ a 35 bar e ad una temperatura di 200°C. Etanolo ed isopropanolo svolgono anche loro un ruolo di donatori di H₂ all'interno della reazione grazie al gruppo idrossile presente in entrambe le molecole. Il tempo di reazione è stato così ridotto a 0,5 h,

grazie anche all'utilizzo delle microonde come sistema di risaldamento, e si andrà a valutare così un trend di risparmio energetico da un lato e di quanto sia avanzata la depolimerizzazione del composto modello dall'altra.



Figura 48: Confronto tra diversi solventi, reazione avvenuta a 200°C, 0,5h con H₂ iniziale a 35 bar

Come si evince dal grafico in Figura 48, l'eptano risulta essere di gran lunga il miglior solvente per queste condizioni di reazione e per il catalizzatore 1Mo 0,1Pd/Al₂O₃. Andando ad analizzare i prodotti delle reazioni, riassunti in Figura 49, anche in questo caso, l'eptano risulta avere una selettività maggiore rispetto agli altri solventi testati nei confronti del toluene. Inoltre si ottengono in quantità ridotte prodotti quali cicloesani, che indicano che vi è stato un processo di deidrogenazione della catena aromatica e che rappresentano un valore aggiunto nel caso di valorizzazione dei prodotti come bio-fuels.



Figura 49: Percentuali di prodotti di reazione per i tre solventi testati

Infine, concentrandoci unicamente sulla riduzione del tempo di reazione, si osserva inevitabilmente un calo della percentuale di conversione che si ferma al 65% dopo soli 30 minuti. Tuttavia, va considerato anche che la riduzione di tempo comporta un risparmio di energia per il solo riscaldamento del reattore pari a circa 3900 kJ, ovvero del 65% circa e, che se lo si rapporta al peso di reagente si ottiene un risparmio di 10,8 MWh/kg. Ipoteticamente, impiegando la stessa quantità di energia, la quantità di prodotti della reazione di depolimerizzazione del composto modello svolta con un tempo di reazione di 0,5h sarebbero maggiori a quelli della reazione svolta in 2h. Ovviamente i dati fanno riferimento ad un processo di scala sperimentale svolto in laboratorio, e le considerazioni da tenere a mente e che possono influenzare i costi energetici del processo su scala industriale sono molteplici.



Figura 50: Percentuale di conversione ed energia consumata per una riduzione del tempo di reazione con catalizzatore 1Mo0,1Pd/Al₂O₃

Conclusioni

L'utilizzo della lignina e la sua trasformazione in prodotti a valore aggiunto rappresenta un'ottima opportunità per ridurre la dipendenza dalle fonti fossili e ridurre anche le emissioni di CO_2 : è abbondante in natura e la si trova anche come scarto di processi industriali, ed è l'unica risorsa rinnovabile che contiene composti aromatici. La depolimerizzazione riduttiva ci permette di ottenere composti aromatici utilizzabili come *chemicals* o biocombustibili: essa necessita di un catalizzatore in grado di scindere determinati legami e idrodeossigenare i prodotti intermedi della scissione.

Lo studio della depolimerizzazione riduttiva del composto modello 4-benzilossi fenolo e dei catalizzatori utilizzati ha prodotto i seguenti risultati. La sintesi dei catalizzatori con metodo di impregnazione in ultrasuoni risulta aumentare l'area superficiale così come il ciclo di isteresi della curva isoterma, ed i catalizzatori risultano quindi avere un'attività catalitica maggiore. L'utilizzo degli ultrasuoni fa sì che la dimensione delle particelle sia inferiore al metodo di impregnazione in convenzionale; per avere una conferma di questo fatto servirebbe svolgere un'analisi al microscopio elettronico sui campioni per valutare effettivamente la dimensione dei metalli impregnati e la loro dispersione. Inoltre si è notato come li stessi catalizzatori migliorino la percentuale di conversione nella reazione svolte in eptano a 200°C, per 2h con una contropressione iniziale di H₂ di 35 bar: il catalizzatore 10Mo/Al₂O₃ è passato da una conversione di 58% a 79%, mentre i catalizzatore bimetallici Mo/Fe e Mo/Cu con carico al 1% sono arrivati a sfiorare il 70%. L'utilizzo del Pd come fase attiva della depolimerizzazione ha dato risultati ottimi di conversione, addirittura sfiorando il 100% nonostante un carico ridotto (1%): il suo effetto benefico nella idrodeosigenazione di composti aromatici è oramai noto in letteratura ma i problemi di estrazione così come i costi non lo rendono un candidato ideale per svolgere reazioni su scala industriale a meno di un suo recupero alla fine del processo di depolimerizzazione. Per contro, i catalizzatori sintetizzati in ultrasuoni rispetto ai loro simili sintetizzati con metodo di impregnazione in convenzionale, risultano meno selettivi nei confronti dei monomeri presentando una percentuale maggiore di dimeri e trimeri dovuti al fenomeno di ricondensazione. Ciò non deve essere visto come un punto debole bensì a seconda dei prodotti che si vogliono ottenere si potrà decidere di optare per un tipo di sintesi piuttosto che l'atro: se l'obbiettivo è quello di produrre biocombustibili i catalizzatori impregnati in convenzionale saranno la scelta più adeguata mentre l'altra tipologia di sintesi di catalizzatori risulta più efficiente per la produzione di chemicals a valore aggiunto utilizzati nell'industria cosmetica ad esempio ed ha rese di conversione maggiori.

La riduzione del carico di Pd allo 0,1% sul catalizzatore bifunzionale a base di Mo sintetizzato con l'aiuto degli ultrasuoni, in condizioni di reazione identiche, a sorpresa ha ottenuto risultati leggermente inferiori ma prossimi al catalizzatore 1Mo1Pd/Al₂O₃. Tuttavia, la selettività verso il toluene rimane decisamente maggiore per il catalizzatore con quantitativi di Pd maggiori: la presenza del Pd permette una deidrossigenazione più efficace del 4-benzilossi fenolo, non permettendo la formazione di una catena alifatica come nel caso del catalizzatore 1Mo0,1Pd/Al₂O₃ con la formazione di 1-benzil 3-esene tra i prodotti (8%). Inoltre, riducendo il tempo di reazione a 0,5h, e mantenendo la medesima temperatura operativa così come solvente e contropressione iniziale di H₂ a 35 bar, si è ottenuta una conversione del 65% del reagente. Il tempo di reazione chiaramente influenza l'avanzamento della depolimerizzazione, ma una tale riduzione ha permesso un risparmio di energia consumata del solo reattore del 65%, a fronte della riduzione della conversione del 34%. L'attività catalitica di idrodeossigenazione di questo catalizzatore risulta essere buona anche su tempi brevi sul composto modello. Le valutazione di tipo energetico della reazione su scala industriale tengono conto di molteplici fattori, ma un ottimizzazione dell'avanzamento della reazione in confronto all'energia spesa potrà di sicuro essere valuta.

Infine, per quanto riguarda l'utilizzo del solvente, l'eptano si è dimostrato di gran lunga il migliore a confronto dell'isopropanolo e dell'etanolo. Benché questi ultimi due siano utilizzati nelle reazioni di depolimerizzazione per il loro ruolo di *H-donor* con il catalizzatore bimetallico bifunzionale a base di Mo non hanno portato i risultati sperati.

La maggior complessità della struttura della lignina richiede ulteriori studi per valutare l'efficacia del catalizzatore bifunzionale bimetallico a base di Mo così come un'ottimizzazione della reazione nei parametri del tempo, temperatura e scelta del solvente.

Indice delle figure

Figura 1: Emissioni di CO ₂ per settore nel 2018 dati tratti da [4] ed elaborati da me	4
Figura 2: Stima delle emissioni di CO2 da combustibili liquidi dati tratti da [4] ed elaborati da me	÷.5
Figura 3: indicatori dell'evoluzione dell'economia circolare tratta da [6]	6
Figura 4: Aliquota del consumo di legno nel 2019 per specie in Europa [8]	7
Figura 5: Consumo di biocarburanti in Italia nel 2019 tratta da[9]	8
Figura 6: Materie prime di partenza per la produzione di biocarburanti tratta da [9]	8
Figura 7: Struttura della biomassa lignocellulosica tratta da [14]	.12
Figura 8: Struttura chimica del monomero della cellulosa tratto da [13]	.12
Figura 9: Rappresentazione delle tre unità principali della lignina tratta da [16]	.13
Figura 10: Struttura chimica della lignina e le sue unità principali tratta da [16]	.14
Figura 11: I possibili processi di trasformazione della biomassa tratta da [19]	.14
Figura 12: Composizione tipica del syngas con gasificazione downdraft tratta da [22]	.17
Figura 13: Schema della Reductive Catalytic Fractionation tratta da [29]	. 19
Figura 14: Modello di predizione dell'andamento della resa in funzione del contenuto di legami ß	5-
O-4 tratta da [33]	.20
Figura 15: Azione del solvente H-donor nella scissione dei legami della lignina tratta da [47]	.22
Figura 16: Schema di idrogenazione di un composto aromatico su supporto acido e fase attiva	
bimetallica[46]	.23
Figura 17: Molecola del 4-benzilossi fenolo e del suo legame caratteristico	.24
Figura 18: Schema della fornace della TGA tratta da [47]	.25
Figura 19: Classificazione IUPAC delle tipologie di isoterme tratta da [49] con modifiche	.26
Figura 20: Tipologia di pori associata al ciclo di isteresi tratta dal corso di Catalisi per l'ambiente	e
l'energia del prof. Russo	.26
Figura 21: Schema del funzionamento dello spettrometro IR	.27
Figura 22: Schema della legge di Bragg tratta da[50]	.28
Figura 23: Schema di funzionamento dell'analisi XRD tratta da [51]	.28
Figura 24: Foto del processo di sintesi dei catalizzatori con impregnazione in ultrasuoni	.29
Figura 25: Confronto della conversione per diverse calcinazioni tratta da [52]	.30
Figura 26: Schema delle tipologie di riscaldamento per conduzione e microonde [53]	.30
Figura 27: Foto del reattore a microonde, unità di controllo e chiller utilizzati per le reazioni	.31
Figura 28: TGA dell'allumina fino a 1000°C sotto flusso di aria	.32
Figura 29: Curva isoterma di adsorbimento e desorbimento dell'allumina	.33
Figura 30: EDS catalizzatore 10Mo/A12O3 con sintesi in convenzionale	.33
Figura 31: Risultati analisi BET di Al ₂ O ₃ e 10Mo/Al ₂ O ₃ sintetizzato in convenzionale	.34
Figura 32: SEM catalizzatore 10Mo/Al ₂ O ₃ in convenzionale con diversi zoom	.34
Figura 33: Analisi XRD del catalizzatore Mo/Al ₂ O ₃ e del solo supporto	.35
Figura 34: Confronto curva isoterma della sintesi in ultrasuoni e in convenzionale per il	
catalizzatore 1Mo1Cu/Al ₂ O ₃	.36
Figura 35: : Confronto curva isoterma della sintesi in ultrasuoni e in convenzionale per il	
catalizzatore 1Mo1Fe/Al ₂ O ₃	.36
Figura 36: : Confronto curva isoterma della sintesi in ultrasuoni e in convenzionale per il	
catalizzatore 1Mo1Pd/Al ₂ O ₃	.37
Figura 37: Confronto dell'area specifica superficiale dei catalizzatori bifunzionali	.37
Figura 38: Volume dei pori dei catalizzatori bifunzionali metodo BHJ	.38
Figura 39: Confronto dell'area specifica superficiale dei catalizzatori bimetallici e bifunzionali	
1Mo1Pd/Al2O3 e 1Mo0,1Pd/Al2O3 e il catalizzatore bifunzionale 0,1Pd/Al2O3	.38
Figura 40: Prodotti della depolimerizzazione del 4-benzylossi fenolo	. 39
Figura 41: Confronto tra i risultati dei due metodi di sintesi del catalizzatore 10Mo/Al2O3	.40
Figura 42: Confronto della selettività per il catalizzatore 10Mo/Al ₂ O ₃ in eptano, 2h, 200°C e con	H_2
a 35 bar	.41

Figura 43: Confronto della conversione dei catalizzatori bimetallici bifunzionali al 1%	42
Figura 44: Confronto della selettivita tra l'impregnazione in convenzionale e in ultrasuoni per il catalizzatore 1Mo 1Fe/Al2O3	42
Figura 45: Confronto della selettività tra l'impregnazione in convenzionale e in ultrasuoni per il catalizzatore 1Mo 1Cu/Al2O3	43
Figura 46: Confronto della selettività tra l'impregnazione in convenzionale e in ultrasuoni per il catalizzatore 1Mo 1Pd/Al2O3	43
Figura 47: Confronto della percentuale di conversione per un carico decrescente di Pd (in ultrasuoni)	44
Figura 48: Confronto tra diversi solventi, reazione avvenuta a 200°C, 0,5h con H ₂ iniziale a 35 bar	r 45
Figura 49: Percentuali di prodotti di reazione per i tre solventi testati	46
reazione con catalizzatore 1Mo0,1Pd/Al ₂ O ₃	47

Indice delle tabelle

Tabella 1: Valori caratteristici dei parametri di reazione della RCF tratti da [30]	.19
Tabella 2: Materiali utilizzati nel lavoro di tesi	.24
Tabella 3: Risultati della depolimerizzazione in reattore a microonde in eptano, 200°C, 2h, con	
contropressione iniziale di H ₂	.40
Tabella 4: Prodotti della depolimerizzazione con carico di Pd decrescente	.44

Bibliografia

- [1] National Center of Environmental Information, "Assessing the Global Climate in July 2021," Aug. 19, 2021.
- [2] R. Tuckett, "Greenhouse gases," in *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2019, pp. 362–372. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4.
- [3] I. Energy Agency, "Review 2021 Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO 2 emissions in 2021 Global Energy," 2021. [Online]. Available: www.iea.org/t&c/
- [4] IEA, "CO2 Emissions from Fuel Combustion: Overview," Paris, 2020.
- B. Wahlund, J. Yan, and M. Westermark, "Increasing biomass utilisation in energy systems: A comparative study of CO2 reduction and cost for different bioenergy processing options," *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, no. 6, pp. 531–544, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.biombioe.2003.09.003.
- [6] European Commission. Statistical Office of the European Union., *Circular material use rate : calculation method : 2018 edition.*
- [7] Parlamento Europeo, "Economia circolare: definizione, importanza e vantaggi," Feb. 16, 2021.
- [8] A. Geoff Bell *et al.*, "IEA BIOENERGY Task42 BIOREFINING Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food & feed ingredients, products (chemicals, materials) and energy (fuels, power, heat) The Netherlands (coordinator) Electronic copies," 2014. [Online]. Available: www.IEA-Bioenergy.Task42-Biorefineries.com
- [9] Gestore Servizi Energetici, "Rapporto delle attività 2020," 2020.
- [10] S. Bello, I. Salim, G. Feijoo, and M. T. Moreira, "Inventory review and environmental evaluation of first- and second-generation sugars through life cycle assessment", doi: 10.1007/s11356-021-12405-y/Published.
- [11] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresource Technology*, vol. 83, no. 1, pp. 1–11, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- [12] Ministero dell'Economia e delle Finanze, "Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana," 2011.
- P. Bajpai, "SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE GREEN CHEMISTRY FOR SUSTAINABILITY Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production."
 [Online]. Available: http://www.springer.com/series/10045
- [14] K. Ullah, V. Kumar Sharma, S. Dhingra, G. Braccio, M. Ahmad, and S. Sofia, "Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51. Elsevier Ltd, pp. 682–698, Jul. 20, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2015.06.044.
- [15] H. Chen, "Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose", doi: 10.1007/978-94-007-6898-7_2.
- [16] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, and T. Zhang, "Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 21. American Chemical Society, pp. 11559–11624, Nov. 11, 2015. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- [17] J. U. Hernández-Beltrán, I. O. Hernández-De Lira, M. M. Cruz-Santos, A. Saucedo-Luevanos, F. Hernández-Terán, and N. Balagurusamy, "Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: Current state, challenges, and opportunities," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, no. 18. MDPI AG, Sep. 01, 2019. doi: 10.3390/app9183721.
- [18] Ricerca sul Sistema Energetico, "Energia dalle biomasse legnose," 2019.
- [19] G. Candolo, "economia e politica agraria agronomica 4/2005 Biomasse vegetali: i possibili processi di conversione energetica."

- [20] S. Czernik and A. v. Bridgwater, "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil," *Energy and Fuels*, vol. 18, no. 2, pp. 590–598, Mar. 2004, doi: 10.1021/ef034067u.
- [21] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3. pp. 848–889, May 2006. doi: 10.1021/ef0502397.
- [22] M. Puig-Arnavat, J. C. Bruno, and A. Coronas, "Review and analysis of biomass gasification models," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 9. pp. 2841–2851, 2010. doi: 10.1016/j.rser.2010.07.030.
- [23] M. Fache, B. Boutevin, and S. Caillol, "Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical," ACS Sustainable Chemistry and Engineering, vol. 4, no. 1, pp. 35– 46, Jan. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01344.
- [24] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, and S. Caillol, "New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets," *European Polymer Journal*, vol. 67, pp. 527–538, May 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.011.
- [25] X. Liu, F. P. Bouxin, J. Fan, V. L. Budarin, C. Hu, and J. H. Clark, "Recent Advances in the Catalytic Depolymerization of Lignin towards Phenolic Chemicals: A Review," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 17. Wiley-VCH Verlag, pp. 4296–4317, Sep. 07, 2020. doi: 10.1002/cssc.202001213.
- [26] J. M. Ha *et al.*, "Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 111, pp. 422–441, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.05.034.
- [27] J. Albert, "Selective oxidation of lignocellulosic biomass to formic acid and high-grade cellulose using tailor-made polyoxometalate catalysts," *Faraday Discussions*, vol. 202, pp. 99–109, 2017, doi: 10.1039/c7fd00047b.
- [28] C. Chio, M. Sain, and W. Qin, "Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 107. Elsevier Ltd, pp. 232–249, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2019.03.008.
- [29] T. Renders, G. van den Bossche, T. Vangeel, K. van Aelst, and B. Sels, "Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 56. Elsevier Ltd, pp. 193–201, Apr. 01, 2019. doi: 10.1016/j.copbio.2018.12.005.
- [30] E. M. Anderson *et al.*, "Flowthrough Reductive Catalytic Fractionation of Biomass HIGHLIGHTS Flowthrough studies allowed the observation of biomass extraction intermediates Dual-bed reactor design allowed for the decoupling of solvolysis."
- [31] T. Renders *et al.*, "Synergetic Effects of Alcohol/Water Mixing on the Catalytic Reductive Fractionation of Poplar Wood," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, no. 12, pp. 6894–6904, Dec. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01844.
- [32] W. Schutyser *et al.*, "Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 11, pp. 5035–5045, 2015, doi: 10.1039/c5gc01442e.
- [33] T. Phongpreecha *et al.*, "Predicting lignin depolymerization yields from quantifiable properties using fractionated biorefinery lignins," *Green Chemistry*, vol. 19, no. 21, pp. 5131–5143, 2017, doi: 10.1039/c7gc02023f.
- [34] V. Patil, S. Adhikari, P. Cross, and H. Jahromi, "Progress in the solvent depolymerization of lignin," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 133. Elsevier Ltd, Nov. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2020.110359.
- [35] M. v Galkin and J. S. M. Samec, "Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: A fundamental platform for a future biorefinery."
- [36] S. Gillet *et al.*, "Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry," *Green Chemistry*, vol. 19, no. 18. Royal Society of Chemistry, pp. 4200–4233, 2017. doi: 10.1039/c7gc01479a.

- [37] D. Kun and B. Pukánszky, "Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications," *European Polymer Journal*, vol. 93. Elsevier Ltd, pp. 618–641, Aug. 01, 2017. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035.
- [38] C. Watt and H. ' Burgess, "Improvement in the manufacture of paper from wood," US 11343 A, 1854
- [39] I. Z. Awan, N. Tanchoux, F. Quignard, S. Albonetti, F. Cavani, and F. di Renzo, "Heterogeneous Catalysis as a Tool for Production of Aromatic Compounds from Lignin," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 178, Elsevier Inc., 2019, pp. 257–275. doi: 10.1016/B978-0-444-64127-4.00013-6.
- [40] X. Erdocia, R. Prado, M. Á. Corcuera, and J. Labidi, "Influence of reaction conditions on lignin hydrothermal treatment," *Frontiers in Energy Research*, vol. 2, no. APR, 2014, doi: 10.3389/fenrg.2014.00013.
- [41] P. K. Tandon, S. Bahadur Singh, and P. Kumar Tandon, "Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst," 2014. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/284727255
- [42] H. Wang, M. Tucker, and Y. Ji, "Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 2013, pp. 1–9, Jul. 2013, doi: 10.1155/2013/838645.
- [43] D. Bourbiaux, J. Pu, F. Rataboul, L. Djakovitch, C. Geantet, and D. Laurenti, "Reductive or oxidative catalytic lignin depolymerization: An overview of recent advances," *Catalysis Today*, vol. 373, pp. 24–37, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2021.03.027.
- [44] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, and C. Geantet, "Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, no. 3–4, pp. 246–255, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.031.
- [45] J. Zhang, Y. Cai, G. Lu, and C. Cai, "Facile and selective hydrogenolysis of β-O-4 linkages in lignin catalyzed by Pd–Ni bimetallic nanoparticles supported on ZrO 2," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 23, 2016, doi: 10.1039/C6GC02265K.
- [46] A. M. Robinson, J. E. Hensley, and J. W. Medlin, "Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review," ACS Catalysis, vol. 6, no. 8, Aug. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00923.
- [47] J. Zhang, "Catalytic transfer hydrogenolysis as an efficient route in cleavage of lignin and model compounds," *Green Energy & Environment*, vol. 3, no. 4, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.gee.2018.08.001.
- [48] P. K. Tandon, S. Bahadur Singh, and P. Kumar Tandon, "Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst," 2014. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/284727255
- [49] S. Brunauer and P. Hugh Emmett, "Introduction *π* BET Gas adsorption or Nitrogen adsorption."
- [50] J. Epp, "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [51] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 6. Wiley-Liss Inc., pp. 1255–1266, Jun. 01, 2020. doi: 10.1002/cjce.23747.
- [52] M. Chen *et al.*, "Effect of Reduction Treatments of Mo/Sepiolite Catalyst on Lignin Depolymerization under Supercritical Ethanol," *Energy and Fuels*, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b04533.
- [53] CEM company, "Microwave Heating Mechanism and Theory."
- [54] A. Technologies, "Agilent Technologies Agilent 7890A Gascromatografo Guida operativa."

- [55] T. S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. Brem, and K. Seshan, "Conversion of lignocellulosic biomass to green fuel oil over sodium based catalysts," *Bioresource Technology*, vol. 142, pp. 353–360, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.023.
- [56] M. v. Galkin, S. Sawadjoon, V. Rohde, M. Dawange, and J. S. M. Samec, "Mild heterogeneous palladium-catalyzed cleavage of β-o-4'-ether linkages of lignin model compounds and native lignin in air," *ChemCatChem*, vol. 6, no. 1, pp. 179–184, Jan. 2014, doi: 10.1002/cctc.201300540.