

F. ZIMBARDI

Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili
Sezione Supporto Tecnico Strategico
Centro Ricerche Trisaia, Matera

**M. MORGANA, E. VIOLA, N. CERONE
A. ROMANELLI, V. VALERIO**

Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili
Divisione Bioenergia, Bioraffineria, Chimica Verde
Centro Ricerche Trisaia, Matera

CONVERSIONE DI LIGNINA ORGANOSOLV IN FENOLI MEDIANTE L'USO DEL CATALIZZATORE NICKEL RANEY

RT/2021/5/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

F. ZIMBARDI

Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili
Sezione Supporto Tecnico Strategico
Centro Ricerche Trisaia, Matera

M. MORGANA, E. VIOLA, N. CERONE
A. ROMANELLI, V. VALERIO

Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili
Divisione Bioenergia, Bioraffineria, Chimica Verde
Centro Ricerche Trisaia, Matera

CONVERSIONE DI LIGNINA ORGANOSOLV IN FENOLI MEDIANTE L'USO DEL CATALIZZATORE NICKEL RANEY

RT/2021/5/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

CONVERSIONE DI LIGNINA ORGANOSOLV IN FENOLI MEDIANTE L'USO DEL CATALIZZATORE NICKEL RANEY

F. Zimbardi, M. Morgana, E. Viola, N. Cerone, A. Romanelli, V. Valerio

Riassunto

L'impiego della biomassa lignocellulosica, per ottenere biomateriali, biocarburanti e sostanze chimiche, produce una grande quantità di lignina come sottoprodotto. La disponibilità a livello industriale è di circa 100 Mt/a, per un valore che si stima possa superare i 900 M\$ entro il 2025. La valorizzazione della lignina in sostanze chimiche richiede lo sviluppo di processi di conversione maggiormente efficienti. Questo è uno degli obiettivi del progetto "Biofuels Research Infrastructure for Sharing Knowledge II", BRISK II [1]), finanziato dalla EC all'interno del programma H2020, e nel cui contesto ENEA ha effettuato le attività riportate di seguito.

In questo lavoro è stato eseguito l'idrocracking della lignina utilizzando il catalizzatore Nickel Raney. La lignina è stata isolata da legno di eucalipto mediante un processo detto "Organosolv" a base di solventi organici, in questo caso il solvente utilizzato è il butanolo che a sua volta può essere prodotto per via fermentativa. La lignina è stata isolata dal pretrattamento della biomassa a 170 °C per 1 ora, utilizzando una soluzione acquosa allo 0,4% di acido ossalico e 1-butanolo. La fase organica separatasi alla fine del processo e contenente lignina è stata utilizzata nei test d'idrogenazione. La conversione della lignina è stata realizzata in un reattore di Parr® da 0,3 l provvisto di agitatore interno e controllo della temperatura. Il reattore è stato pressurizzato a 5 bar con idrogeno a temperatura ambiente, quindi la temperatura è stata portata a elevata temperatura (260-300 °C) e mantenuta per 30-90 minuti, combinando i parametri secondo un disegno sperimentale (DOE). La fase liquida organica, prodotta a fine reazione, è stata analizzata mediante GC-MS per determinare i frammenti a basso peso molecolare. In condizioni ottimizzate, il 9% della lignina è stato convertito in monomeri. La Gel Permeation Chromatography (GPC) è stata utilizzata per determinare la distribuzione delle dimensioni molecolari prima e dopo l'idrogenazione. Durante le prove sono stati prodotti anche CO_x e idrocarburi C1-C3 quantificati mediante analisi CG della fase gassosa all'interno del reattore a fine test.

Parole chiave: lignina; organosolv; catalisi, idrogeno.

Abstract

The use of lignocellulosic biomass to obtain pulp paper, biofuels and chemicals produces a large amount of lignin as a by-product. Industrial availability is around 100 Mt / y for a value that is estimated to exceed \$ 900 million by 2025. The upgrading of lignin into chemicals requires the development of more efficient conversion processes. This is one of the objectives of the "Biofuels Research Infrastructure for Sharing Knowledge II (BRISK II) project, funded by the EC within the H2020 program and in the context of which ENEA has carried out the following activities.

The hydrocracking of organosolv lignin was performed by using Nickel Raney catalyst. Organosolv lignin was obtained from the pretreatment of eucalyptus wood at 170° C for 1h by using 1/100/100 (w/v/v) ratios biomass/oxalic acid solution (0,4% w/w)/1-butanol. The obtained organic phase of lignin in 1-butanol was used in hydrogenation tests. The conversion of lignin was carried out with a batch reactor equipped with a 0.3 l vessel with internal stirrer and heat control. The reactor was pressurized at 5 bar with hydrogen at room temperature, then the temperature was raised in the range 260-300 °C and kept for 30-90 min, combining the parameters by an experimental design (DOE). The organic liquid phase, obtained at the end of the reaction, was analyzed by GC-MS to determine low molecular weight fragments. Lignin conversion into monomers reached the 9 wt% at optimized conditions. The GPC (Gel Permeation Chromatography) was used to determine molecular size distribution before and after the hydrogenation. During the tests CO_x and C1-C3 hydrocarbons were produced at low percentage, they were quantified by CG in the stream flowing from the batch reactor when it was depressurized at room conditions.

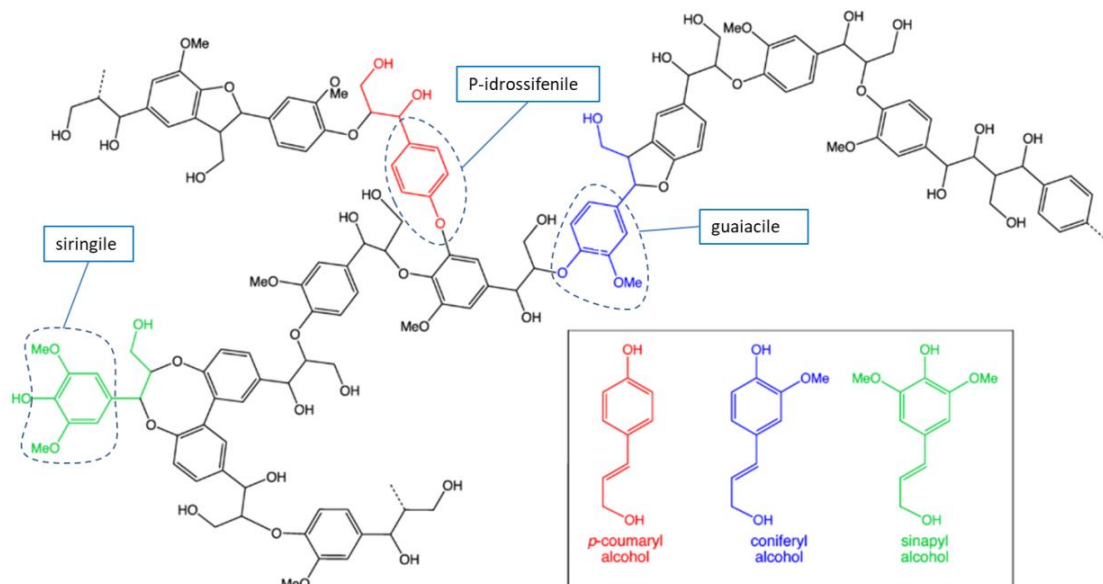
Keywords: lignin, organosolv, catalytic conversion, hydrogen.

1. RIASSUNTO	4
2. ABSTRACT.....	5
3. INTRODUZIONE	7
4. METODI.....	12
4.1 PREPARATIVA.....	12
4.2 METODI ANALITICI.....	14
4.3 DISEGNO SPERIMENTALE	14
5. RISULTATI.....	16
5.1 RISPOSTA 1: DIPHENYLMETHANE 4-ETHYL.....	17
5.2 RISPOSTA 2: 2,4-DIMETHYL-3-(METHOXYCARBONYL)-5-ETHYLFURAN.....	20
5.3 RISPOSTA 3: 1,2,3-TRIMETHOXY BENZENE.....	22
5.4 RISPOSTA 4: MONOMERI TOTALI.....	24
5.5 RISPOSTA 5: MOLECOLE DERIVATE DAL SOLVENTE.....	26
5.6 OTTIMIZZAZIONE	27
5.7 ANALISI DEI GAS.....	30
5.8 ANALISI HPLC – GPC	31
5.9 ANALISI CINETICA	33
6. CONCLUSIONI.....	37
7. RIFERIMENTI	37

3. INTRODUZIONE

Le biomasse vegetali del tipo lignocellulosico sono comunemente percepite come l'origine del legno e della carta, ma possono essere anche la fonte primaria e sostenibile di biomateriali, combustibili e prodotti chimici. La conversione della frazione di carboidrati in biocarburanti mediante processi biologici è processo ormai ben consolidato, anche se dal punto di vista commerciale non ha raggiunto la piena diffusione [2, 3, 4, 5]. Per quanto riguarda invece la trasformazione della lignina in prodotti ad alto valore aggiunto, ci sono maggiori difficoltà tecniche dovute alla sua particolare struttura.

La lignina è un complesso polimero tridimensionale, non regolare, con caratteristiche specifiche derivanti dalla fonte vegetale di provenienza [6], può essere approssimativamente modellizzata con una serie di unità fenilpropanoidi metossilate di vario tipo. La biosintesi della lignina parte dalla polimerizzazione deidrogenativa, per via enzimatica, di tre precursori: alcool p-cumarilico, alcool coniferilico ed alcool sinapilico (Figura 1). Dopo la cellulosa è il costituente principale dei vegetali poiché ne rappresenta il 10-30% della massa, in dipendenza della specie. La sua principale funzione consiste nel tener unite, come un collante esterno, le fibre di cellulosa conferendo compattezza e resistenza alla pianta. La composizione aromatica conferisce alla pianta un'importante protezione contro insetti, e agenti patogeni quali i funghi, ed anche alla luce ultravioletta che può rompere i legami chimici dei carboidrati.



fonte: [Lignin: from Wikimedia Commons](#)

Figura 1: Struttura chimica della lignina.

Il peso molecolare della lignina nativa è difficile da determinare, poiché il processo di estrazione può provocare variazioni o indurre riarrangiamenti della struttura originaria. Solitamente, la lignina è classificata in: lignina *softwood*, quando prevale l'alcool coniferilico, in lignina *hardwood*, quando predominano l'alcool coniferilico e sinapilico e in lignina *grass* quando contiene quantità significative di derivati di alcool *p*-cumarilico. I legami di tipo etereo tengono unite le unità aromatiche tra loro e la lignina con le catene di carboidrati, più abbondanti nella lignina sono di tipo α -O-4 (6-8%), β -O-4 (45-60%), 4-O-5 (4-9%), β -1 (7 - 9%) e 5-5 (3-27%) [7].

La lignina può essere separata dalla matrice legnosa mediante un pretrattamento, che può essere di tipo chimico, fisico o termomeccanico. Tra questi, il trattamento Organosolv consente di indebolire i legami che esistono tra la lignina e la cellulosa, dissolvendo buona parte della lignina nella fase organica che può essere facilmente separata e purificata, recuperando il solvente che è riutilizzato nel ciclo. Durante questo pretrattamento, vengono rotti prevalentemente i legami lignina-carboidrato α -O-4 nella macromolecola della lignina, mentre la scissione dei legami β -O-4, che tengono unite le unità aromatiche nella lignina, si verifica in misura relativamente minore. In diversi studi è stata dimostrata un'energia di attivazione relativamente inferiore per l'idrolisi del legame α -O-4 (80-118 kJ

mol^{-1}) rispetto a quella per l'idrolisi del legame $\beta\text{-O-4}$ (150 kJ mol^{-1}) e di conseguenza un'idrolisi molto più rapida di eteri $\alpha\text{-arilici}$ [8].

Grandi quantità di lignina sono potenzialmente disponibili a livello industriale come sottoprodotto dell'industria cartaria, dove viene in buona parte bruciata per produrre il vapore a media pressione e l'elettricità necessari al ciclo produttivo, mentre il surplus viene venduto come agente disperdente o semplice riempitivo per esempio nella formulazione di cementi. La produzione mondiale di lignina è di circa 100 milioni di tonnellate/anno per un valore di 732,7 milioni di dollari (dati del 2015). Si prevede che raggiungerà i 913,1 milioni di dollari entro il 2025 con un tasso di crescita annuale del 2,2%. Le due principali categorie di lignina disponibili sono il lignosolfonato (~88%) e le lignine kraft (~9%), tuttavia la nuova categoria Organosolv (~2%) sta guadagnando quote grazie alla produzione di biocarburanti di seconda generazione. Il segmento lignina Organosolv dovrebbe registrare la crescita più elevata nei prossimi anni, con un aumento di oltre il 5% dal 2016 al 2025 [9,10]. A causa della complessità della lignina e delle difficoltà ad essere trasformata chimicamente, finora non si è andati molto oltre il recupero energetico, peraltro molto interessante dato che il potere calorifico superiore della lignina è 23.26-25.59 MJ/kg, mentre quello dei legni più comuni varia tra 18.59-20.09 MJ/kg [11].

D'altra parte, la relativa abbondanza e il basso costo inducono a mettere a punto nuovi processi per valorizzarne la composizione aromatica, tipica per esempio dei combustibili e di vari *chemical* di base dell'industria chimica.

Recenti studi si sono concentrati sull'utilizzo efficace in una miriade di prodotti come micro e nanocapsule di lignina, biosensori, prodotti chimici tipo vanillina, siringaldeide, *p*-idrossibenzaldeide, che possono essere usati nella chimica farmaceutica, nell'industria cosmetica e alimentare, composti farmaceutici, biopolimeri, elettrodi in elettrochimica, adsorbente riutilizzabile, resine e produzione di biodiesel attraverso microbi [12,13]. La non tossicità della lignina è sfruttata per produrre emendanti granulari per il terreno a rilascio controllato dei micronutrienti. Inoltre è caratterizzata da un'elevata resistenza agli acidi forti, mentre è molto sensibile agli agenti ossidanti, in particolare ai radicali dell'ossigeno [14]. La lignina ha mostrato prestazioni soddisfacenti anche nel migliorare le proprietà sia dei terreni coesivi sia dei terreni non coesivi rispetto a resistenza all'erosione e durabilità [15].

Un'adeguata valorizzazione della lignina è sempre più riconosciuta come fondamentale per l'affermazione delle biorefinerie. L'intero processo di conversione delle biomasse viene sempre più spesso progettato per massimizzare il recupero di questo componente, in particolare gli stadi di pretrattamento e frazionamento [16]. Infatti, le proprietà fisiche e chimiche della lignina dipendono molto dal tipo di processo con cui è estratta dalle biomasse, poiché la struttura nativa può essere modificata in seguito all'azione dei reagenti chimici utilizzati e dalle reazioni di pirolisi [17]. La solubilità in acqua per esempio è tipica dei lignosolfonati, inoltre la carica negativa del gruppo solfonico e la stabilità termica costituiscono interessanti premesse per usarli come flocculante, assorbente, disperdente in ambito industriale [18].

Un migliore utilizzo della lignina passa necessariamente dall'*upgrading* del prodotto industriale che altrimenti rimane un residuo da piazzare anche a poco prezzo. Innanzitutto, è necessario raggiungere un grado di purezza adeguato, liberando la lignina dalle fibre non convertite e dai prodotti di degradazione degli zuccheri. Successivamente si devono identificare le reazioni chimiche per funzionalizzare il polimero base, oppure rompere i legami interni per ottenere monomeri da cui partire per altre sintesi [19, 20].

Esistono diversi tipi di processi per depolimerizzare la lignina che utilizzano catalizzatori basici, catalizzatori acidi, catalizzatori metallici, liquidi ionici e fluidi supercritici [21]. In genere, i metodi catalizzati da basi e acidi sono semplici, ma la selettività è bassa. Inoltre, il ricorrere a condizioni di reazione drastiche (alta pressione, alta temperatura, pH estremi) implica la necessità di utilizzare reattori appositamente progettati e materiali resistenti alla corrosione, con costi di impianto elevati, oltre alla necessità di affrontare la problematica della oltre ai problemi nella manipolazione di agenti fortemente corrosivi a temperature e pressioni elevati. I liquidi ionici e l'uso di fluidi supercritici possono assicurare un'elevata selettività, ma i costi elevati dei liquidi ionici e degli impianti per fluidi supercritici hanno limitato le loro applicazioni su scala commerciale.

La depolimerizzazione catalizzata presenta vantaggi interessanti legati alla sua elevata selettività verso alcuni composti monomerici e alle condizioni di reazione meno drastiche rispetto alle depolimerizzazioni catalizzate da basi o acidi [22].

Più recentemente sono stati investigati la pirolisi, l'idrogenazione, l'ossidazione/riduzione chimica, il reforming in fase liquida, la gassificazione e la biodegradazione/trasformazione biochimica [1, 2, 23]. Catalizzatori metallici come la lega Ni/Al (Nickel Raney) [24], catalizzatori metallici supportati come Pt/allumina, Pd/C, Ru/C, NiMo/Al₂O₃, Ni/SiO₂, S₂O₈⁻

$\text{KNO}_3/\text{TiO}_2$ [25- 31] sono stati impiegati alla presenza d'idrogeno per convertire la lignina in monomeri. Struven e Meier [31] hanno testato il catalizzatore nickel Raney in mezzi acquosi, in atmosfera di H_2 ad alta temperatura e pressione, per produrre selettivamente fenolo altamente reattivo e suoi derivati para-o orto-alchilati con rese elevate.

Il nichel Raney viene prodotto per trattamento di un blocco di lega nichel-alluminio con idrossido di sodio concentrato, è di particolare interesse dal punto di vista commerciale perché relativamente economico (10 \$/kg [32]) e disponibile a livello industriale. Questo trattamento, chiamato "attivazione", provoca lo scioglimento dell'alluminio, lasciando una sorta di finissima spugna metallica, dall'elevata superficie specifica. Un catalizzatore tipico contiene circa l'85% di nichel; l'alluminio residuo aiuta a preservare la struttura porosa del catalizzatore. Il nichel Raney fu sintetizzato per la prima volta nel 1926 e utilizzato nell'idrogenazione degli oli vegetali [33], da allora il suo impiego industriale (oltre agli innumerevoli in ambito sintetico di laboratorio) si è affermato anche per l'idrogenazione di molecole semplici quali furfurale [34] e glucosio [35] anche in virtù di preparazioni specifiche per migliorarne la stabilità [36] e la selettività [37]. Più recentemente, sono stati utilizzati substrati molto più complessi quali l'olio di pirolisi [38]. Il Ni Raney si è dimostrato efficiente per l'idrogenazione *in situ*, uno schema reattivo in cui l'idrogeno è fornito da una molecola donatrice (tipicamente alcol) invece che dalla fase gassosa [39]. Un uso innovativo di particolare interesse è quello combinato allo Sn per il reforming in fase acquosa d'idrocarburi ossigenati, tipici delle biomasse, ad H_2 in fuel cells in sostituzione del Pt [40].

Sulla scorta degli studi effettuati sulla depolimerizzazione della lignina di origine idrolitica-enzimatica [41] e di composti modello della lignina [42] è stata pianificata una ricerca per verificarne l'efficacia nel caso della lignina organosolv ottenuta in ambiente acido. Rispetto alle lignine più comuni la organosolv (per esempio rispetto ai lignosolfonati) dovrebbe conservare meglio i gruppi funzionali originari e dovrebbe avere un peso molecolare medio ridotto a causa dell'idrolisi dei legami eteri β -O-4 ed esterei (acetilici e cumarilici) in ambiente acido [43].

4. METODI

4.1 PREPARATIVA

La lignina organosolv è stata ottenuta da eucalipto macinato, trattato con 1-butanolo e acido ossalico alla temperatura di 170 °C e per 60 minuti. La preparazione è stata eseguita in un reattore di Parr® da 300 mL (Buchi Limbo-li), caricato con 5 g di eucalipto secco, 50 mL di 1-butanolo e 50 mL di soluzione di acido ossalico 0,167 M. Pur essendo un alcol, il butanolo è solo parzialmente miscibile in acqua a causa della catena idrocarburica; a 20°C la solubilità è di 77 g/l. La sospensione iniziale è in effetti un sistema trifasico con una fase solida e due fasi liquide oltre a quella fase gassosa). La sospensione è stata tenuta in agitazione a 400 rpm mediante un agitatore a elica immerso centralmente nel bulk liquido. Trascorsi i tempi di reazione pianificati e portato il reattore a temperatura ambiente, si è proceduto a recuperare quantitativamente la sospensione che è stata poi filtrata. La fase solida, arricchita in cellulosa, è stata lavata con acqua. Le fasi liquide sono state separate mediante un imbuto separatore. La fase organica butanolica (più leggera) è stata utilizzata per le prove di *hydrocracking*. Il peso secco della frazione organica, corrispondente con buona approssimazione alla lignina solubilizzata, è stato determinato mantenendo un'aliquota del campione a 60 °C per una notte in una stufa ventilata. Esso è risultato costituire il 2,1% in peso.

I test di *hydrocracking* sono stati eseguiti utilizzando il reattore di Parr® Büchi, modello "Limbo li" 270 ml. Sono stati utilizzati per ogni test 30.0 g di soluzione di lignina organosolv a cui sono stati aggiunti 10.0 g di 1-butanolo in cui era stato sospeso 1 g di Nickel Raney (prod. Sigma, cod. S6203476 44). Dopo aver flussato con H₂ per rimuovere l'aria, il reattore è stato pressurizzato a 10 bar con H₂ a temperatura ambiente. Nelle prove sperimentali sono stati modificati due parametri: temperatura, nell'intervallo 260 - 300 °C e tempo, nell'intervallo 30 - 90 minuti. Al termine della prova, il reattore è stato raffreddato, la soluzione e il gas sono stati recuperati e analizzati. La procedura completa è schematizzata in Figura 2, mentre in Figura 3 è mostrato il reattore Parr e l'allestimento sperimentale.

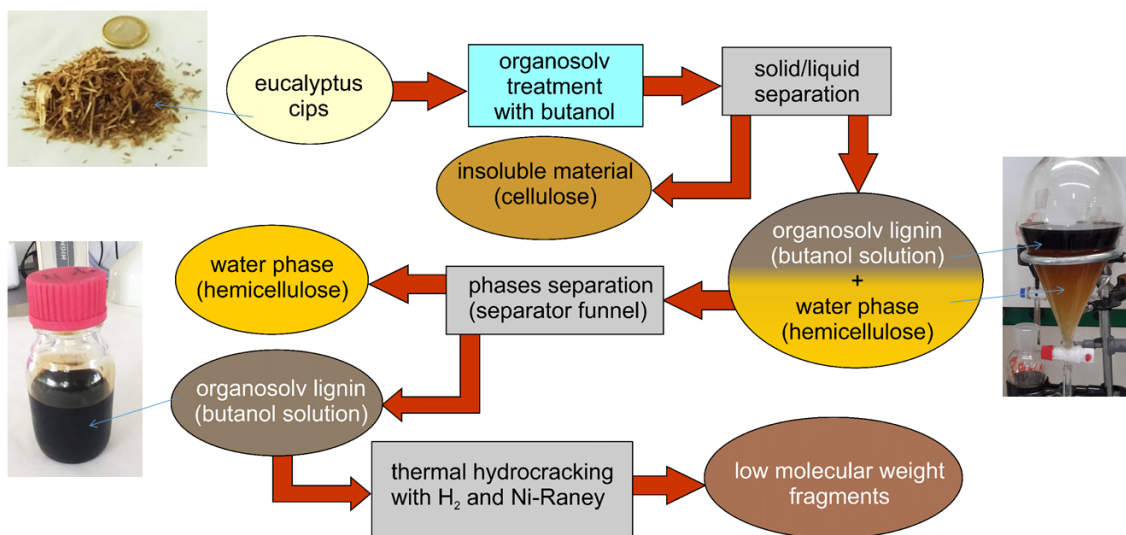


Figura 2: Schema sperimentale seguito per la produzione di campioni di lignina organosolv da utilizzare nei test di idrogenazione. A sinistra le scaglie di eucalipto secco utilizzato come biomassa iniziale. A destra i liquidi derivanti dal pretrattamento raccolti in un imbuto separatore dove si evidenzia la stratificazione: in basso la fase acquosa contenente zuccheri disciolti e prodotti di degradazione che colorano la fase di un giallo intenso. Superiormente, è visibile la fase organica più scura contenente la lignina disciolta. A sinistra, in basso, la soluzione butanolica separata utilizzata per i test e che conteneva ca il 2.1% di lignina disciolta.

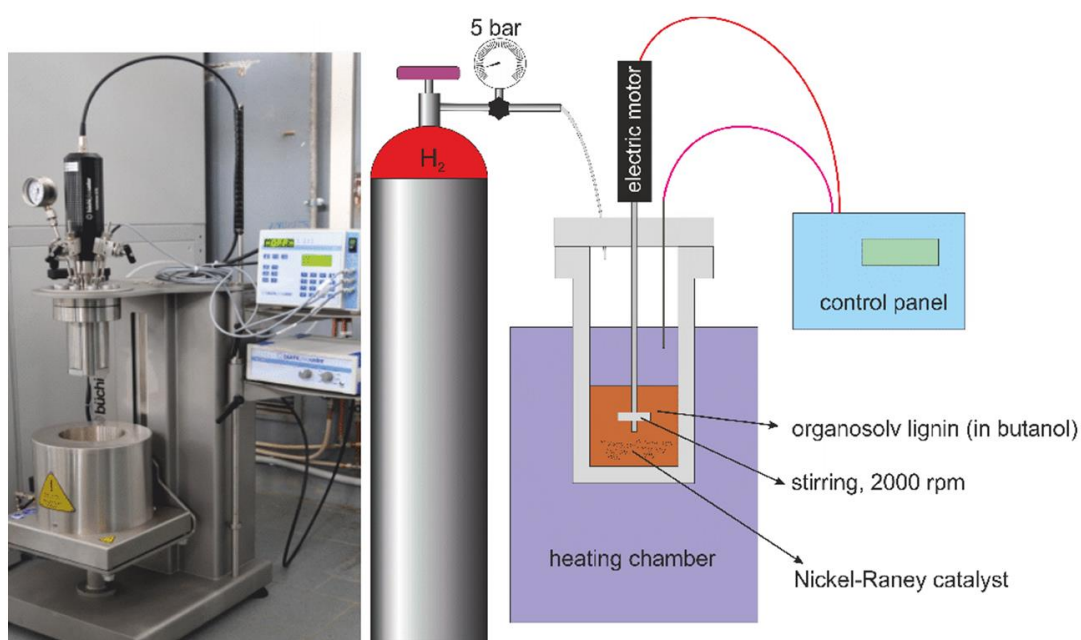


Figura 3: Reattore di Parr presso il CR ENEA della Trisaia utilizzato per il trattamento organosolv del legno di eucalipto e l'idrogenazione della lignina organosolv da questo ottenuta.

4.2 METODI ANALITICI

Per la determinazione dei pesi molecolari, la soluzione di lignina è stata analizzata mediante HPLC (serie Agilent 1100) con colonna GPC SUPELCO TSKgel-G4000HHR, TSKgel-G3000HHR e TSKgel-G2500HHR.

L'analisi dei prodotti in fase liquida dopo *hydrocracking*, è stata effettuata mediante GC-MS, tipo Agilent modello 6890N dotato di detector MSD5975B) con colonna Agilent 5MS da 30m. L'analisi quantitativa è stata eseguita utilizzando il Guaiacolo come standard interno.

I gas prodotti nella reazione e accumulati nel reattore sono stati raccolti in sacche di PE alla fine dei test, a reattore freddo, e analizzati mediante microGC, tipo Agilent modello 3000 equipaggiato di colonne PLOTQ e Molsieve.

4.3 DISEGNO SPERIMENTALE

Le reazioni chimiche dipendono da diverse variabili termodinamiche e cinetiche, oltre che dai fenomeni di trasporto di energia e materia. Determinare l'incidenza di tutti i fattori implicherebbe un impegno insostenibile in termini di tempo e risorse per cui sono stati sviluppati metodi statistici per minimizzare il numero delle prove necessarie ad ottenere le dipendenze funzionali. Utilizzando le tecniche di Design of Experiments (DOE), è possibile determinare gli effetti individuali e interattivi di vari fattori che possono influenzare i risultati di output delle misurazioni [44]. È inoltre possibile utilizzare DOE per acquisire conoscenze e stimare le migliori condizioni operative di un sistema, processo o prodotto. Il DOE può essere particolarmente importante all'inizio di un'indagine di screening per aiutare a determinare quali sono i fattori più importanti.

Un'altra importante area di applicazione per DOE è rendere la produzione più efficace identificando fattori che possono ridurre il consumo di materiale ed energia o minimizzare i costi e i tempi di attesa.

Senza dubbio, il modo migliore per limitare il numero di test necessari a definire un sistema reattivo è considerare innanzitutto i fattori maggiormente influenti e di questi individuare il range in cui avvengono le variazioni più significative [45]. Dalla letteratura sulla reattività della lignina fin qui citata e dall'esame di analoghi processi idrogenativi di oli

vegetali [46] [47] risulta che la temperatura ed i tempi di reazione sono predominanti nelle reazioni di idrocracking per la distribuzione dei prodotti e le rese di reazione.

Le condizioni cui eseguire i test sono state quindi ottenute imponendo 2 sole variabili:

- **Temperatura** (T, °C), nell'intervallo 260-300;
- **tempo** (t, minuti), nell'intervallo 30-90;

Riguardo alla distribuzione dei test nei *range* di variabilità (T, t) è stata scelta per il tipo di *design* l'opzione **Central composite** che impone un punto centrale con ripetizione.

Riguardo l'elaborazione statistica dei dati, il tipo di risposta funzionale scelta è stata la **Risposta "surface"** che interpola i dati mediante una funzione matematica $R(T, t)$ restituendo una superficie visualizzabile nello spazio R, T, t. La funzione interpolante è stata scelta del tipo *Quadratico (full)* con termini d'interazione delle variabili:

$$R = aT^2 + bt^2 + ct^2T + dtT^2 + etT + f$$

Utilizzando queste opzioni, l'algoritmo del software Design expert 10 ®) [48], ha prodotto 10 *run* con 1 punto centrale doppio (Figura 4).

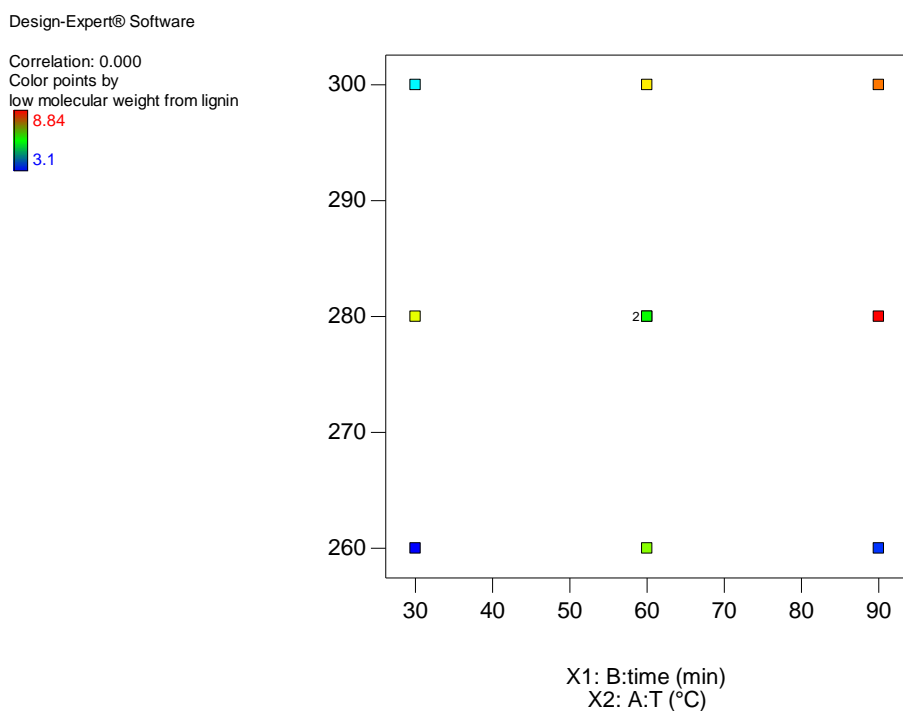


Figura 4: Matrice degli esperimenti determinati dal DOE.

5. RISULTATI

L'idrocracking termico della lignina organosolv, catalizzata da Nickel-Raney, depolimerizza la lignina e la converte in parte in monomeri. Alle condizioni scelte avviene una parziale pirolisi cui partecipa anche il solvente e sono prodotti gas a basso peso molecolare. L'1-butanol, utilizzato come solvente, ha una pressione critica di 44 ± 1 bar e una temperatura critica di 289 ± 2 °C [49]; tutte le prove a 260 e 280 °C sono state eseguite al di sotto della temperatura critica, mentre le prove a 300 °C sono state eseguite in condizioni supercritiche.

I più abbondanti monomeri derivanti dalla lignina, determinati con CG-MS, sono riportati nella Tabella 1 alle differenti condizioni. Questi dati analitici hanno costituito l'input per l'analisi del disegno sperimentale, da cui è conseguita l'identificazione delle condizioni di t e T che massimizzano la produzione della molecola, corrispondenti al massimo della superficie interpolante). Tali massimi possono coincidere o no con le condizioni cui sono stati eseguiti i test. In effetti, il vantaggio dell'analisi statistica associata al DOE è la possibilità di determinare le condizioni ottimali senza la necessità di provare tutte le combinazioni possibili e in un intorno, anche esterno, delle singole condizioni provate. Di seguito sono riportate le previsioni ottenute e l'analisi delle differenti risposte sperimentali.

Tabella 1: Rese ponderali dei composti monomerici più abbondanti prodotti alle diverse condizioni di idrocracking. Sono riportati anche le molecole attribuite alla degradazione del solvente 1-butano.

Run	Factor 1	Factor 2	Risposta 1	Risposta 2	Risposta 3	Risposta 4	Risposta 5
	A:T	B:tempo	Diphenyl- methane 4- ethyl	2,4-Dimethyl-3- (methoxycarbon- yl)-5-ethylfuran	1,2,3, Trimethoxy Benzene	Monomeri totali*	Molecole prodotte dal solv**
	C	min	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %
1	260	30	1,62	0,61	0,87	3,1	0,0432
2	260	60	2,43	1,37	1,29	6,74	0,124
3	280	90	2,08	2,48	1,67	8,84	0,281
4	260	90	1,8	0,56	0,691	3,39	0,125
5	300	90	2,49	1,49	1,56	8,18	0,478
6	300	60	2,36	1,27	1,61	7,5	0,307
7	280	30	3,05	1,15	1,42	7,27	0,175
8	280	60	2,4	1,11	1,3	6,51	0,25
9	300	30	1,56	0,853	1,03	4,51	0,116
10	280	60	1,99	1,34	1,44	6	0,182

* compreso tracce di guaiacolo, siringolo, p-etilguaiacolo, 2-metossi, 4-propil fenolo.

** Butil butanoato, 2-etil-2-esenale, 2-etil-1-esanolo, 7-metil-4-ottanone.

5.1 RISPOSTA 1: DIPHENYLMETHANE 4-ETHYL

Nella Figura 5 è riportata la corrispondenza tra i valori effettivi (Tabella 1) e quelli previsti dalla funzione interpolante quadratica. Il coefficiente di scarto quadratico medio R^2 vale 0,7120 e la relazione matematica restituisce quindi un andamento essenzialmente qualitativo. Nella Figura 6 è riportato il grafico della superficie che mostra la variazione della risposta in funzione delle variabili esaminate; sotto è riportata la Tabella 2 dei coefficienti polinomiali. L'analisi mostra che la produzione massima è prevista a 280 °C e in tempi inferiori (30-35 min). A queste condizioni si dovrebbe produrre circa il 3% di questo monomero.

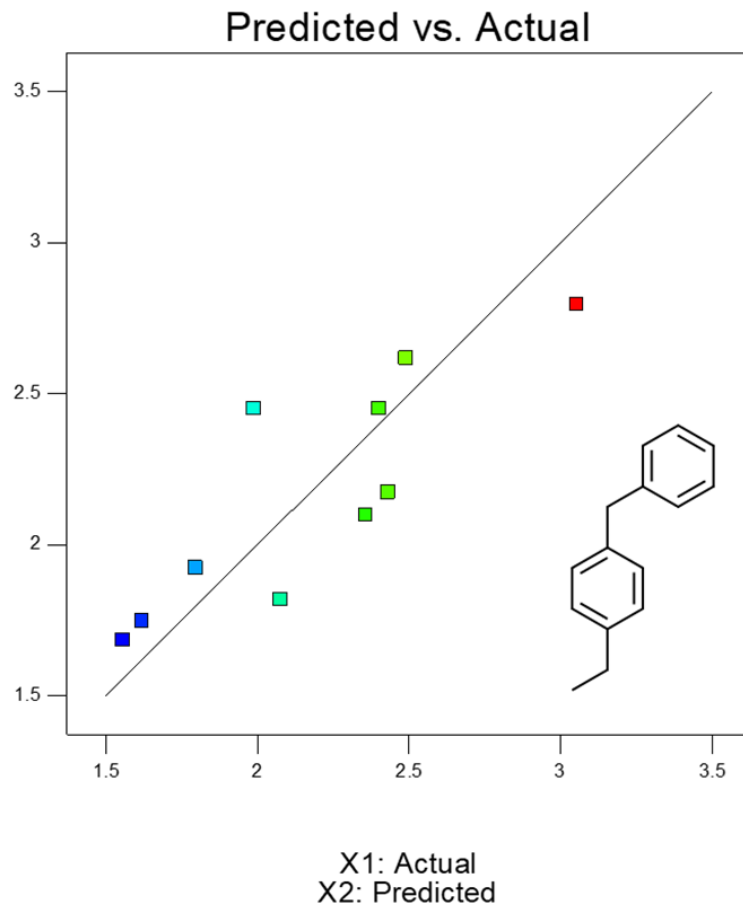


Figura 5: Produzione prevista di 4-etile-difenilmetano (X2) rispetto ai valori sperimentali (X1), i colori dei punti corrispondono al DOE di Figura 4. In basso a destra è riportata la formula di struttura.

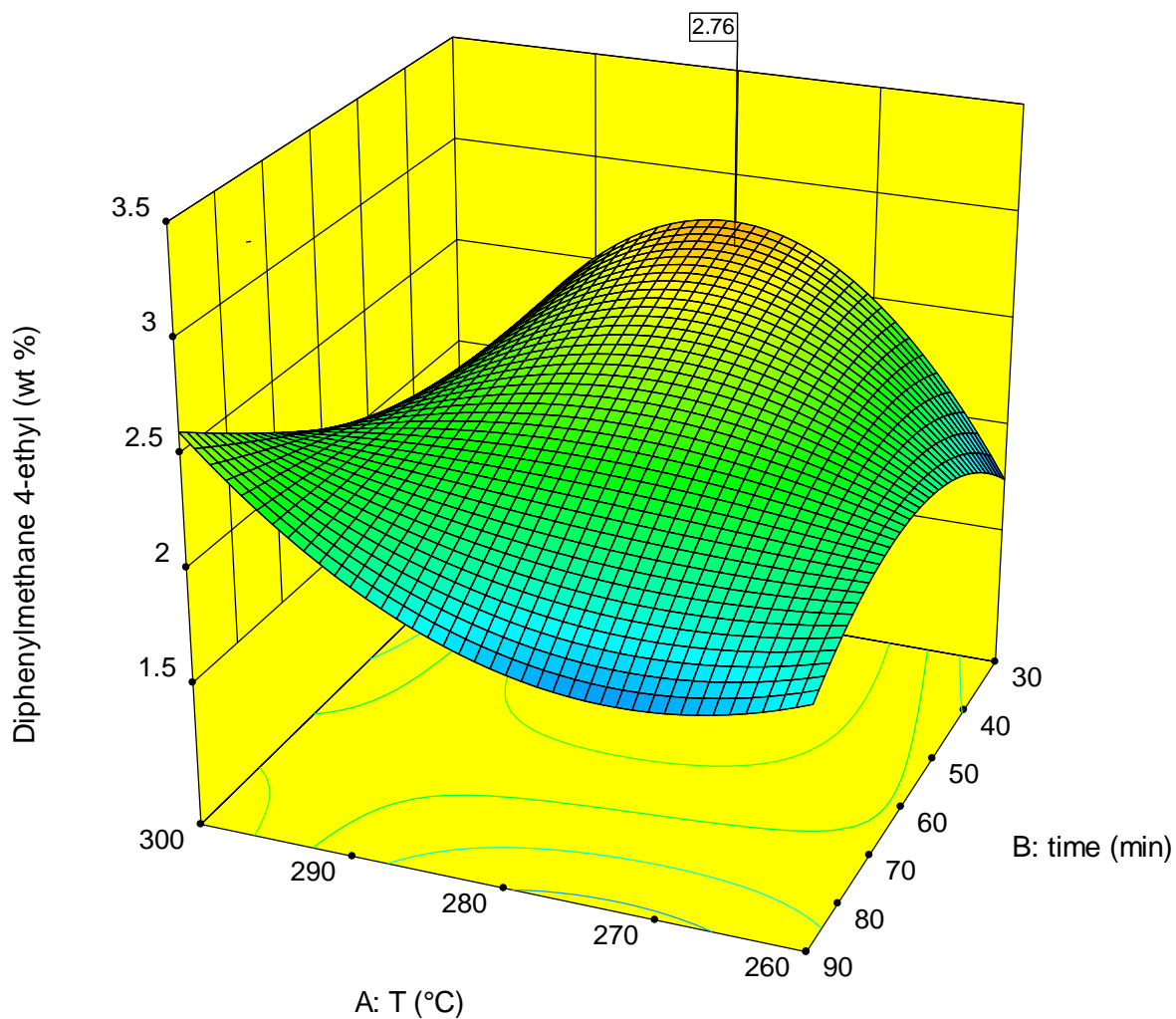


Figura 6: Previsione della produzione di 4 etil-difenil-metano alle diverse condizioni di temperatura e tempo.

Tabella 2: Coefficienti della polinomiale interpolante di Figura 6 e parametri statistici.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	2.45	1	0.31	1.11	3.80	
A-T	-0.037	1	0.37	-1.63	1.55	3.00
B-time	-0.49	1	0.37	-2.08	1.10	3.00
AB	0.19	1	0.26	-0.94	1.31	1.00
A ²	-0.31	1	0.34	-1.79	1.16	1.03
B ²	-0.14	1	0.34	-1.62	1.33	1.03
A ² B	0.77	1	0.45	-1.18	2.71	3.00
AB ²	0.20	1	0.45	-1.75	2.14	3.00
A ³	= A ³ + A					
B ³	= B ³ + B					

5.2 RISPOSTA 2: 2,4-DIMETHYL-3-(METHOXYCARBONYL)-5-ETHYLFURAN

Nella Figura 7 è riportata la corrispondenza tra i valori effettivi (Tabella 1) e quelli previsti dall'analisi statistica. Anche in questo caso l'analisi restituisce un R^2 non alto (0.7604) ma che avvalora la quadratica interpolante nel descrivere un andamento qualitativo. Nella Figura 8 è riportato il grafico della superficie che mostra la variazione della risposta con le variabili esaminate, e sotto la Tabella 3 dei coefficienti. L'analisi mostra che la produzione massima è prevista a 284 °C e al tempo massimo (90 min). A queste condizioni si prevede circa il 2,2% di produzione di questo composto.

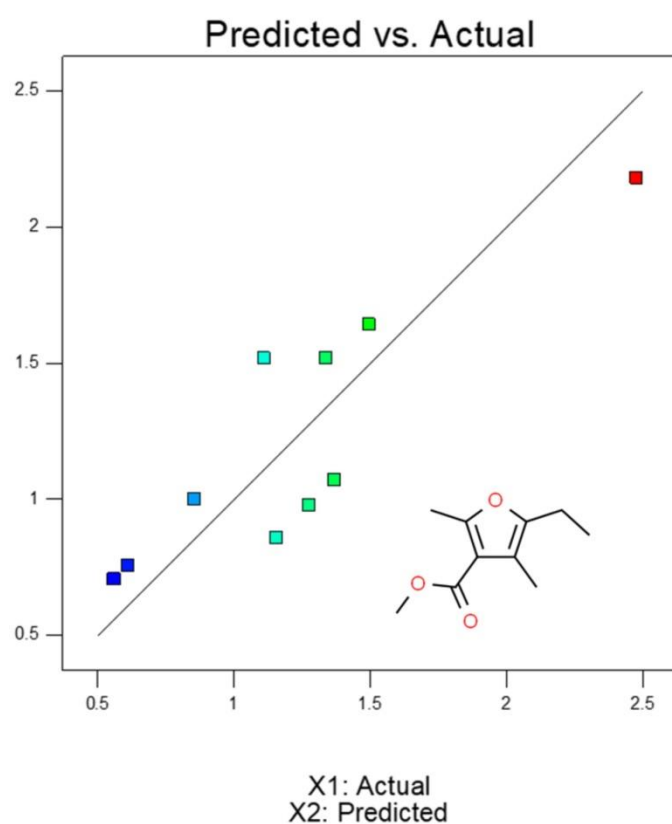


Figura 7: Produzione prevista di 2,4-dimethyl-3-(methoxycarbonyl)-5-ethylfuran (X2) rispetto ai valori sperimentali (X1). In basso a destra è riportata la formula di struttura.

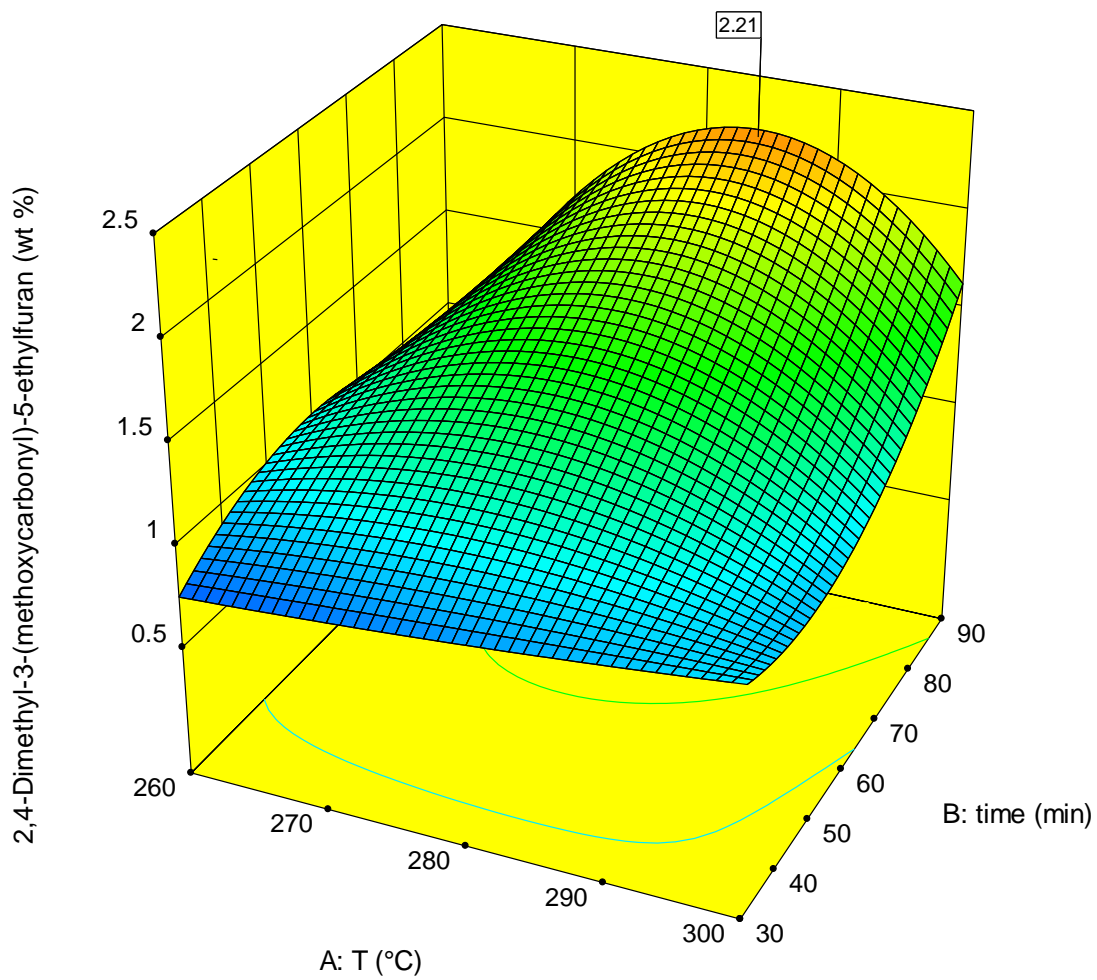


Figura 8: Previsione della produzione di 2,4-dimethyl-3-(methoxycarbonyl)-5-ethylfuran alle diverse condizioni di temperatura e tempo.

Tabella 3: Coefficienti della polinomiale grafico di Figura 8 e parametri statistici.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	1.52	1	0.34	0.069	2.97	
A-T	-0.045	1	0.40	-1.76	1.67	3.00
B-time	0.66	1	0.40	-1.05	2.38	3.00
AB	0.17	1	0.28	-1.04	1.39	1.00
A ²	-0.49	1	0.37	-2.08	1.09	1.03
B ²	1.442E-003	1	0.37	-1.59	1.59	1.03
A ² B	-0.51	1	0.49	-2.61	1.59	3.00
AB ²	0.34	1	0.49	-1.76	2.44	3.00
A ³	= A ³ + A					
B ³	= B ³ + B					

5.3 RISPOSTA 3: 1,2,3-TRIMETHOXY BENZENE

Nella Figura 9 è riportata la corrispondenza tra i valori effettivi (Tabella 1) e quelli previsti dalla regressione polinomiale. Anche in questo caso la corrispondenza ha dato un $R^2 = 0,7822$, e la superficie può essere considerata indicativa della funzionalità da T e t. Nella Figura 10 è riportato il grafico della superficie che mostra la variazione della risposta con le variabili esaminate, sotto la Tabella 4 dei coefficienti. L'analisi mostra che la produzione massima è prevista a 296 °C e al tempo massimo (90 min). A queste condizioni si prevede circa l'1,7% di questo composto.

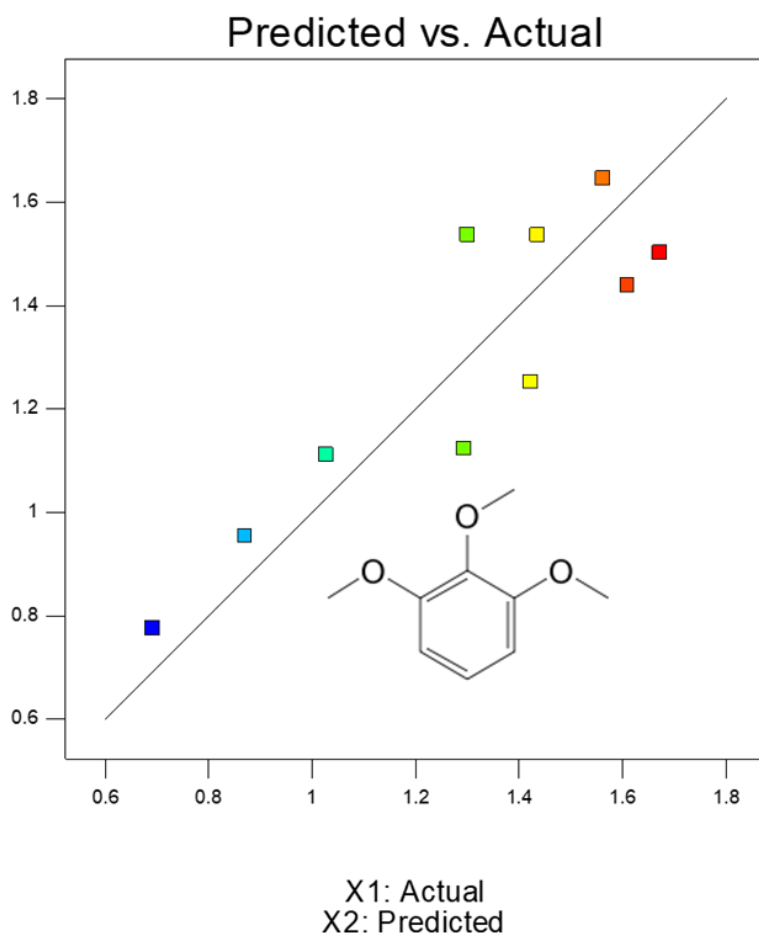


Figura 9: Produzione prevista di 1,2,3-trimethoxy benzene (X2) rispetto ai valori sperimentali (X1). In basso a destra è riportata la formula di struttura.

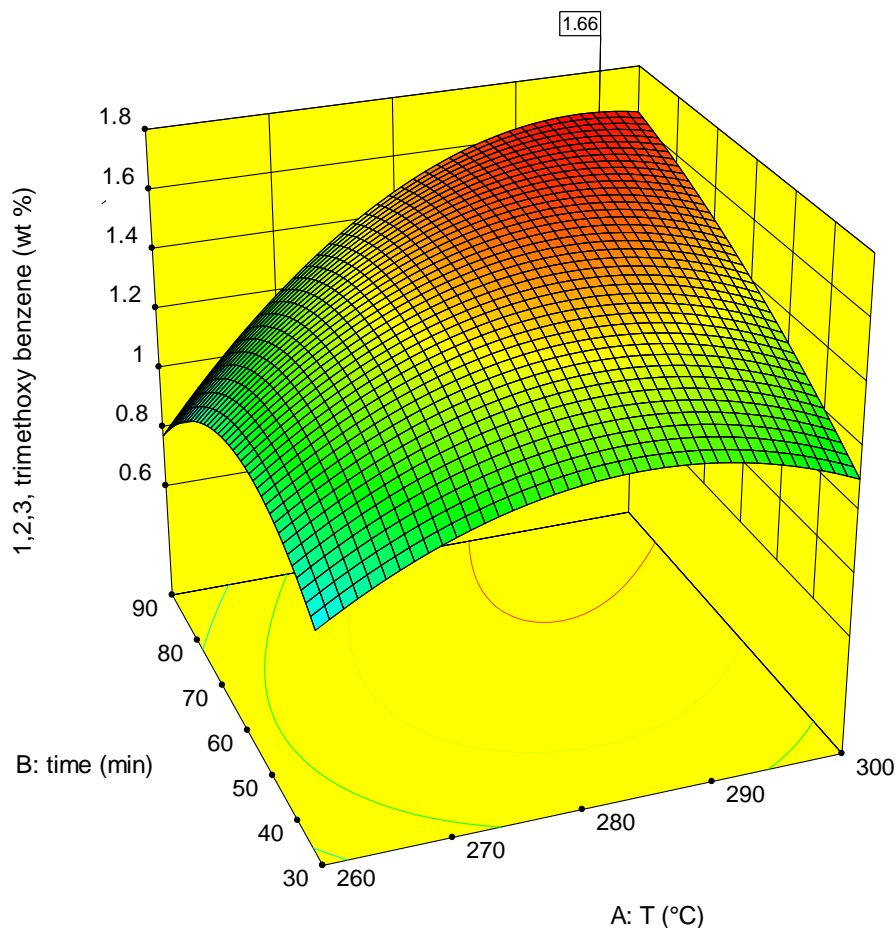


Figura 10: Previsione della produzione di 1,2,3-trimethoxy benzene alle diverse condizioni di temperatura e tempo.

Tabella 4: Coefficienti della polinomiale di Figura 10 e dati statistici.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	1.54	1	0.19	0.70	2.37	
A-T	0.16	1	0.23	-0.83	1.14	3.00
B-time	0.12	1	0.23	-0.86	1.11	3.00
AB	0.18	1	0.16	-0.52	0.88	1.00
A²	-0.26	1	0.21	-1.17	0.66	1.03
B²	-0.16	1	0.21	-1.07	0.75	1.03
A²B	-0.036	1	0.28	-1.24	1.17	3.00
AB²	0.099	1	0.28	-1.11	1.31	3.00
A³	= A ³ + A					
B³	= B ³ + B					

5.4 RISPOSTA 4: MONOMERI TOTALI

In quest'analisi statistica abbiamo considerato la somma dei monomeri aromatici identificati dal GC-MS aventi una corrispondenza con le molecole in libreria maggiore dell'80%. Oltre le 3 molecole più abbondanti di cui si è discusso in qualche dettaglio sopra, sono stati sommati i contributi di guaiacolo, siringolo, p-etilguaiacolo, i2-metossi e 4-propil fenolo il cui contributo medio è risultato rispettivamente di 0,05, 0,1, 0,3 e 0,3%. Nella Figura 11 è riportata la corrispondenza tra i valori effettivi (Tabella 1) e quelli previsti dall'analisi statistica. In questo caso l'elaborazione ha prodotto un $R^2 = 0,7145$. Nella Figura 12 è riportato il grafico della superficie che mostra la variazione della risposta con le variabili esaminate, mentre in Tabella 5 sono riportati i coefficienti polinomiali ed i parametri statistici. L'analisi mostra che la produzione massima è prevista a 296 ° C a 90 min, il limite superiore di tempo considerato. A queste condizioni si prevede che circa il 9% (in peso) della lignina sia convertita a monomeri.

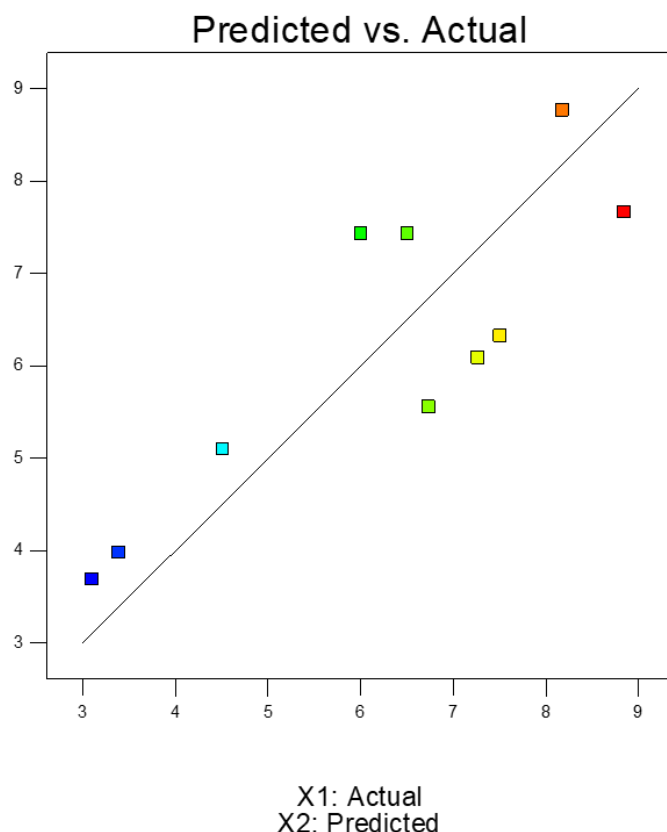


Figura 11: Produzione prevista di monomeri totali (X2) rispetto ai valori sperimentali (X1).

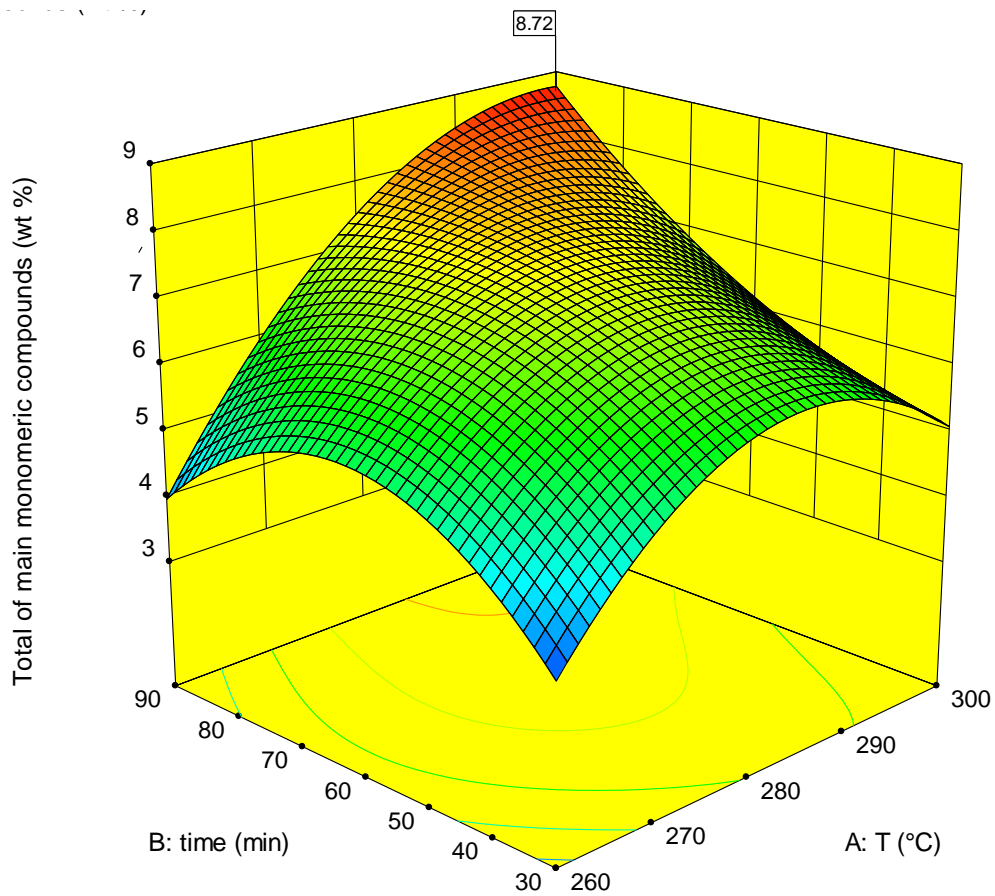


Figura 12: Previsione della produzione di monomeri totali alle diverse condizioni di tempo e temperatura.

Tabella 5: Coefficienti della polinomiale di Figura 12 e dati statistici.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	7.43	1	1.33	1.73	13.14	
A-T	0.38	1	1.57	-6.37	7.14	3.00
B-time	0.79	1	1.57	-5.97	7.54	3.00
AB	0.84	1	1.11	-3.93	5.62	1.00
A ²	-1.49	1	1.45	-7.74	4.76	1.03
B ²	-0.56	1	1.45	-6.81	5.69	1.03
A ² B	0.20	1	1.92	-8.07	8.47	3.00
AB ²	1.17	1	1.92	-7.11	9.44	3.00
A ³	= A ³ + A					
B ³	= B ³ + B					

5.5 RISPOSTA 5: MOLECOLE DERIVATE DAL SOLVENTE

In questa risposta abbiamo considerato la somma dei monomeri prodotti da reazioni del solvente e identificati con GC-MS avendo una corrispondenza maggiore dell'80% con il database. Si tratta del butil butanoato, 2-etil-2-esenale, 2-etil-1-esanolo e 7 -metil-4-ottanone. I dati riportati nella Tabella 1 rappresentano la resa ponderale rispetto al solvente iniziale. Nella Figura 13 è riportata la corrispondenza tra i valori sperimentali e quelli previsti dall'analisi statistica. In questo caso la corrispondenza ha dato un $R^2 = 0,9336$, avvalorando la relazione numerica come ben rappresentativa dell'andamento dal punto di vista quantitativo. Nella Figura 14 è riportato il grafico della superficie che mostra la variazione della risposta rispetto alle variabili esaminate; sotto è riportata la Tabella 6 dei coefficienti. L'analisi mostra che la produzione massima è prevista a 300 °C e al tempo di 90 min. A queste condizioni si prevede la conversione di circa lo 0,5% in peso del solvente in molecole organiche non gassose.

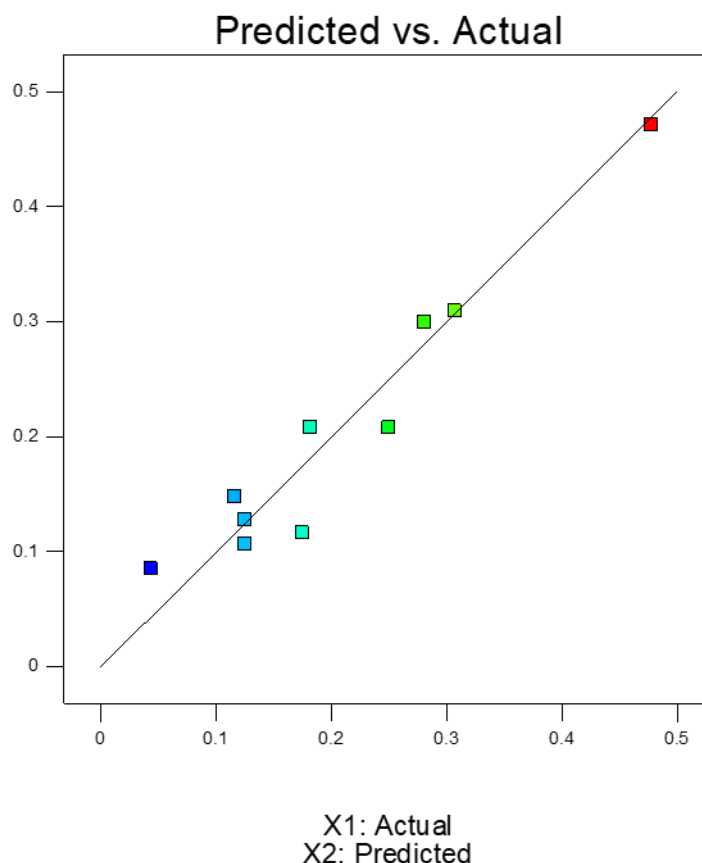


Figura 13: Produzione prevista di monomeri derivati dal solvente (X2) rispetto ai valori sperimentali (X1).

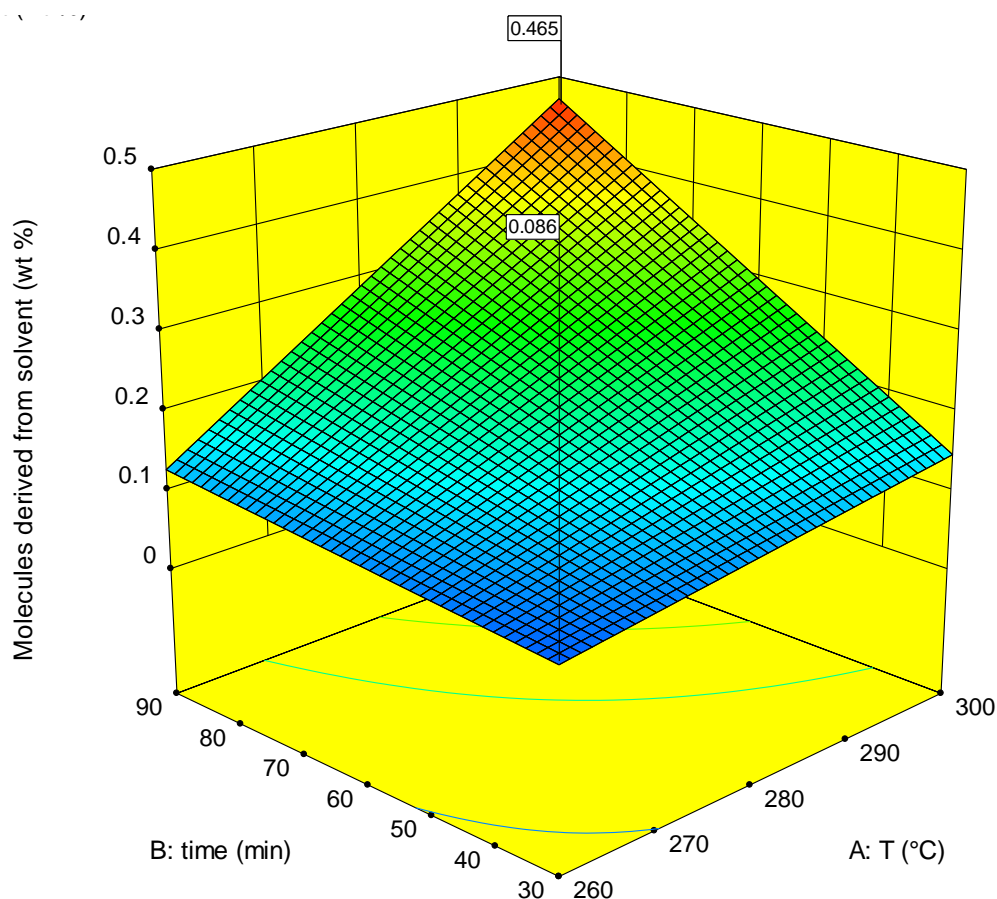


Figura. 14: Previsione della produzione di molecole non gassose derivate dal solvente alle diverse condizioni di tempo e temperatura.

Tabella 6: Coefficienti della polinomiale rappresentato in Figura 14 e dati statistici.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	0.21	1	0.012	0.18	0.24	
A-T	0.10	1	0.016	0.062	0.14	1.00
B-time	0.092	1	0.016	0.052	0.13	1.00
AB	0.070	1	0.020	0.022	0.12	1.00

5.6 OTTIMIZZAZIONE

L'ottimizzazione tiene conto che il nostro obiettivo è la massima produzione di monomeri dalla lignina, possibilmente a tempi di reazione e temperature bassi. Inoltre, alle condizioni operative il consumo del solvente, causato da reazioni indesiderate, deve essere minimizzato. Anche in questo caso l'analisi statistica può esserci di aiuto. In Tabella 7

sono riportati i criteri desiderati. Per ogni vincolo è stato attribuito una priorità, che è massima (valore 5) per la produzione di molecole dalla lignina, mentre minima (valore 1) ai parametri di processo, tempo e temperatura. Per quanto riguarda la priorità di ottenimento di prodotti dal solvente, è stata attribuita una priorità intermedia (valore 3).

Tabella 7: Criteri utilizzati per l'ottimizzazione del processo.

Vincoli				
Parametro/Risposta	obiettivo	Limite inferiore	Limite superiore	Priorità
A:T	minimo	260	300	1
B:tempo	minimo	30	90	1
Diphenylmethane 4-ethyl	massimo	1.56	3.05	5
2,4-Dimethyl-3-(methoxycarbonyl)-5-ethylfuran	massimo	0.56	2.48	5
1,2,3, trimethoxy benzene	massimo	0.691	1.67	5
Monomeri totali	massimo	3.1	8.84	5
Molecole derivate dal solvente	minimo	0.0432	0.478	3

Applicando i vincoli riportati in Tabella 7, è stata ottenuta la soluzione riportata in Tabella 8, dove sono risolti i parametri ottimizzati per il nostro processo di *hydrocracking*. Essi si trovano in prossimità del punto centrale della matrice dei test a 279 °C e 60 min. La Figura 15 mostra la posizione della soluzione desiderata nei *contour plot* per ciascuna risposta. In condizioni ottimizzate possiamo osservare che, a fronte di una riduzione della resa del 15% di monomeri prodotti alle condizioni più elevate, la temperatura e il tempo sono ridotti (rispettivamente di 21 °C e 30 minuti) e soprattutto la produzione di monomeri derivati dal solvente è diminuita del 57%.

Tabella 8: Soluzione selezionata per le condizioni ottimizzate.

T, °C	T, min.	Diphenyl- methane 4- ethyl %	Monomeri totali %	2,4-Dimethyl-3- (methoxycarbonyl)- 5-ethylfuran %	1,2,3, trimethoxy benzene %	Molecole dal solvente %
278.6	60.5	2.4	7.4	1.5	1.5	0.2

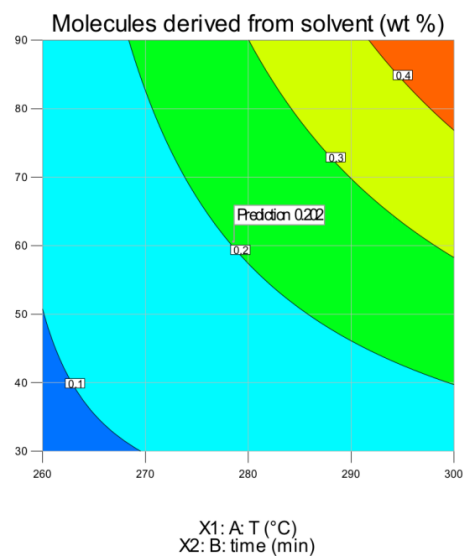
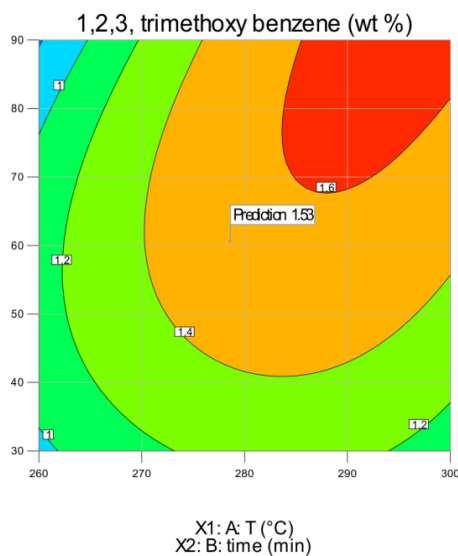
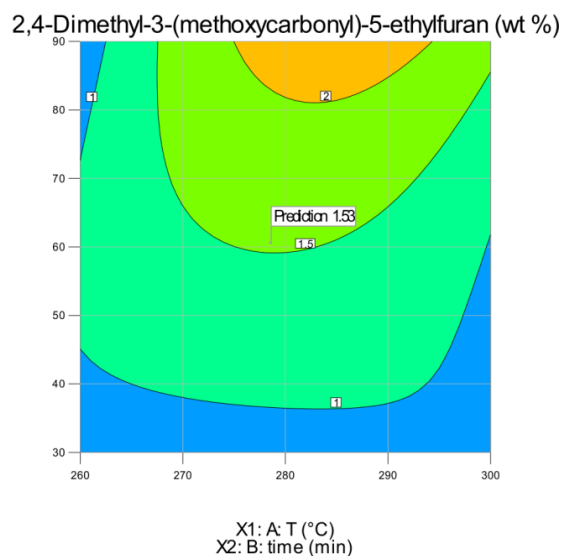
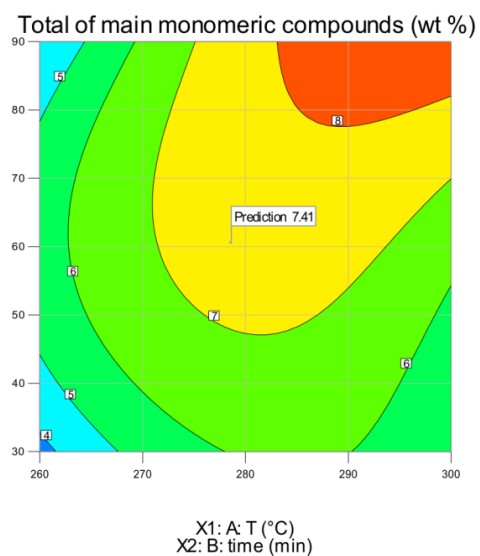
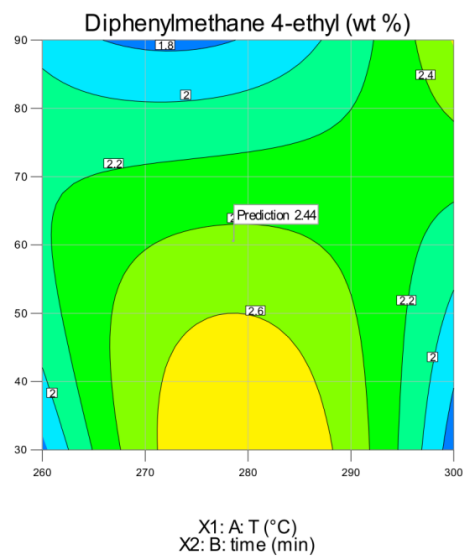
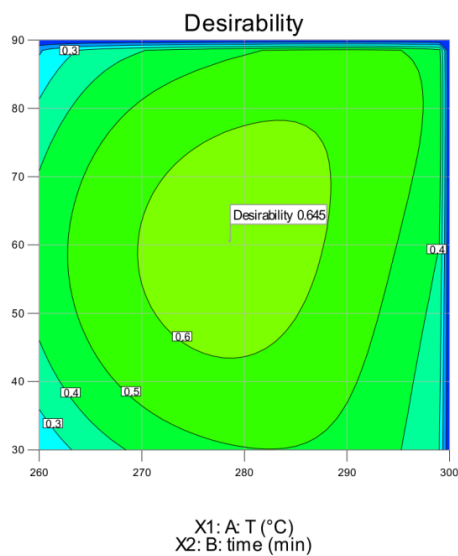


Figura 15: Posizione della soluzione desiderata nei contour plots per ciascuna risposta.

5.7 ANALISI DEI GAS

Al termine delle reazioni d'idrocracking, il reattore è stato svuotato dei gas prodotti, raccolti in una sacca e analizzati. Sono stati rilevati i seguenti gas: monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, etano e propano. Generalmente il gas più abbondante è stato il propano, seguito da CO₂ e metano, con un andamento comune a ogni prova (Tabella 9 e Figura 16). Il tempo e la temperatura di reazione influiscono sulla quantità di gas prodotto, con una dipendenza molto positiva. Il consumo di solvente è critico alle condizioni sperimentali più severe, come dimostrato dalla grande quantità di soluzione convertita in gas, a 300 °C e 90 min: circa il 50% in peso della soluzione organica nel reattore viene convertito in gas. La Tabella 9 riporta il bilancio di massa al termine delle prove sperimentali, dove possiamo osservare che effettivamente il consumo di solvente trasformato in gas diventa rilevante nelle condizioni più severe.

Tabella 9: Bilancio di massa alla fine delle prove sperimentali.

run	T °C	t min	Recupero soluzione, %	Gas prodotto*, %	Bilancio di massa, %
1	260	30	90,5	3	93,9
2	260	60	83,6	11	94,2
3	260	90	84,0	9	93,2
4	280	30	84,2	11	95,5
5	280	60	60,6	24	84,7
6	280	60	64,2	16	80,7
7	280	90	47,5	43	90,7
8	300	30	51,6	23	74,3
9	300	60	44,4	41	85,6
10	300	90	36,4	53	89,0

* somma delle masse di CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ rispetto alla massa di soluzione trattata.

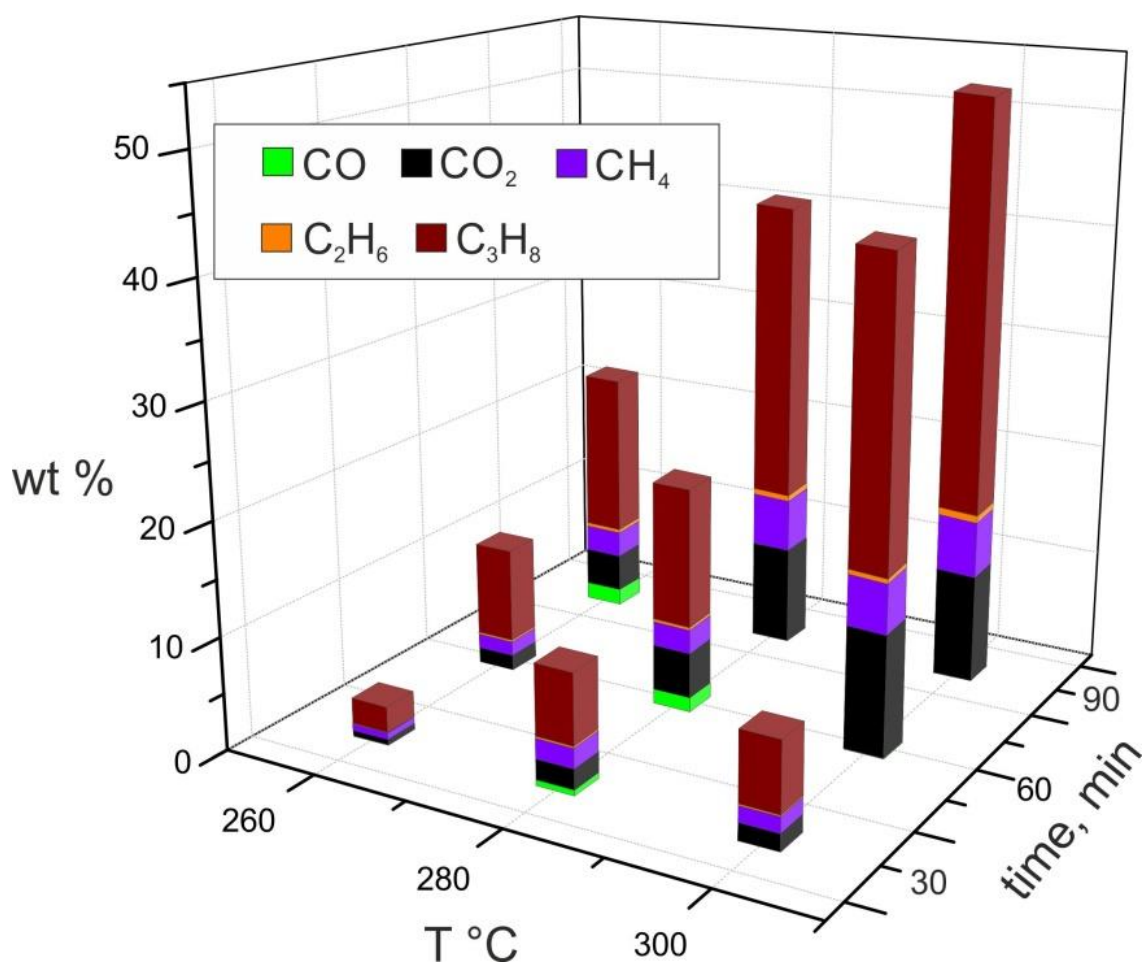


Figura 16: Quantità di gas prodotti alle diverse temperature e tempi di reazione.

5.8 ANALISI HPLC – GPC

La lignina Organosolv di partenza e la soluzione organica ottenuta dopo l'idrocracking sono state analizzate mediante HPLC per determinare la dimensione dei frammenti molecolari. Il cromatogramma della lignina organosolv, secondo gli standard utilizzati, mostra pesi molecolari inferiori a 5500 dalton (Figura 17). Il picco relativo al peso molecolare più basso nel cromatogramma della lignina organosolv è dovuto a un'impurità del butanolo, come dedotto dal cromatogramma ottenuto con il rivelatore *light scattering*. Dopo l'idrocracking quasi tutte le molecole avevano pesi molecolari inferiori a 1100 dalton, con picchi a meno di 350 dalton corrispondenti a trimeri, dimeri e monomeri. Si deduce che le condizioni più severe aumentano la quantità di molecole a peso molecolare inferiore.

Sono stati ottenuti cromatogrammi a diverse lunghezze d'onda (220,4; 273,4; 254,4 e 320,4 nm) e riportati in Figura 17.

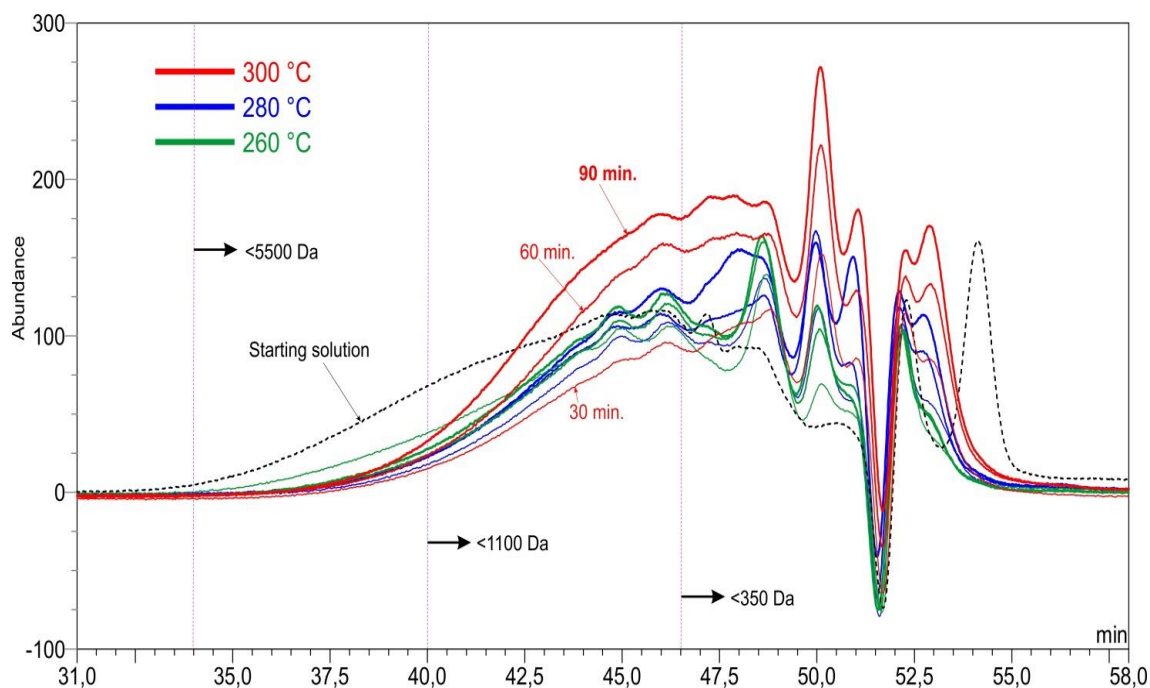


Figura 17: Cromatogrammi HPLC con colonna GPC, detector funzionante a 214,4 nm. La linea tratteggiata corrisponde alla soluzione di lignina iniziale mentre le altre linee corrispondono all'analisi della soluzione dopo idrocracking, alle diverse condizioni di temperatura e tempo di reazione.

La quantità di frammenti con pesi molecolari bassi aumenta con il tempo di reazione e con la temperatura. Alla temperatura di reazione più bassa, 260 °C, i cromatogrammi sono per lo più sovrapponibili, indipendentemente dai tempi di reazione. L'aumento della temperatura comporta un aumento della quantità di molecole con pesi molecolari inferiori ed anche il tempo incide sulle rese. Questo aspetto è evidenziato in Figura 18.

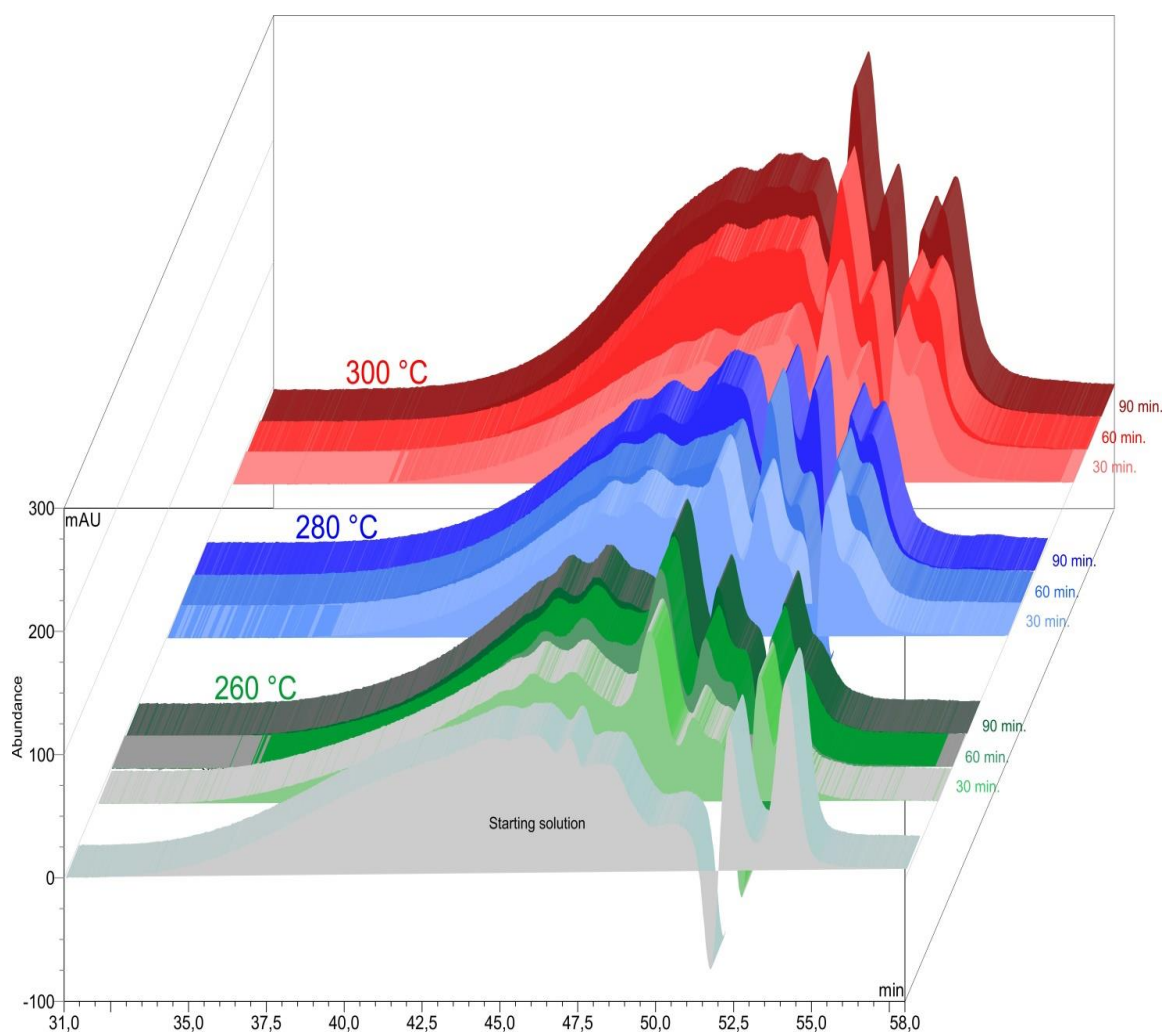


Figura 18: Cromatogrammi di Figura 17 disposti in vista 3D.

5.9 ANALISI CINETICA

I dati di produzione di monomeri aromatici e dei prodotti di degradazione non gassosi del solvente sono stati elaborati per determinare l'energia di attivazione delle reazioni.

È stato assunto un modello cinetico elementare, basato su reazioni del primo ordine per descrivere empiricamente l'insieme di reazioni che avvengono secondo schemi molto complessi. Dal punto di vista meccanicistico quest'assunzione corrisponde ad identificare nel processo cinetico complessivo un solo step limitante, che potremmo identificare nella scissione del legame intermolecolare β -O-4.

L'espressione cinetica di una reazione catalizzata da solidi può essere molto complessa, soprattutto se si considerano i fattori di trasferimento di massa tra le fasi, che nel nostro

caso sono tre: l'idrogeno gassoso in equilibrio con la soluzione liquida ed il catalizzatore solido disperso nella fase liquida. Inoltre, sarebbero da tenere in conto anche la diffusione nei i pori dei reattivi e dei prodotti secondo lo schema riportato in Figura 19 secondo la teoria chimica [50].

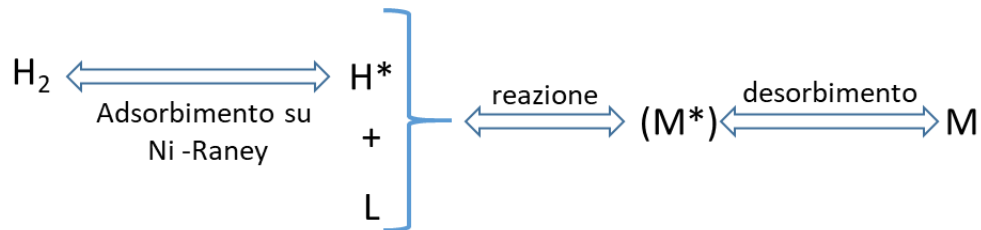


Figura 19: Schema di reazione relativo alla idrogenazione catalitica della lignina. L= Lignina; M = monomeri; * = stato attivato.

I test sono stati progettati ed eseguiti per minimizzare gli effetti diffusionali tra bulk liquido e catalizzatore operando ad alta velocità di agitazione e rompendo il film diffusionale. Inoltre, il Ni Raney utilizzato ha una porosità trascurabile. In tali condizioni si può ragionevolmente assumere un regime cinetico.

Essendo genericamente la velocità di conversione r della lignina, L, a produrre un monomero M, la reazione potrà essere indicata come:

$$r = - \frac{dL}{dt} = \frac{dM}{dt}$$

La velocità istantanea di reazione globale di L, reagente che man mano diminuisce, con l'idrogeno H₂ può essere assunta proporzionale alla concentrazione dei reagenti ed alla superficie di catalizzatore, S:

$$r = -k S[L][H_2]$$

Operando in eccesso di H₂ e considerando l'area del catalizzatore costante, l'espressione si può ridurre a una cinetica empirica del primo ordine rispetto a L:

$$\frac{d[L]}{dt} = -K[L]$$

Essendo poi la costante K del tipo Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

si ottiene la relazione logaritmica:

$$\ln \frac{d[L]}{[L]} = \ln A_0 - \frac{Ea}{RT}$$

Per questo, riportando in grafico il logaritmo della velocità di reazione specifica $d[L]/L$ in funzione dell'inverso della temperatura assoluta a cui tali velocità sono misurate, si ottiene una retta dal cui coefficiente angolare di può ottenere il valore di Ea .

I dati di Tabella 10 sono stati elaborati per ottenere le velocità di conversioni media per 3 singole specie monomeriche e per il totale dei monomeri. Al fine di minimizzare l'effetto dei transienti termici e gli errori sulle misure analitiche (maggiori a concentrazioni minori) sono stati esaminanti i dati corrispondente al tempo di reazione massimo, 90 minuti. Le elaborazioni sono riportate in Figura 20 dove sulle ordinate è riportata la velocità specifica media di formazione del prodotto nel tempo 0-90 minuti, ed in ascissa l'inverso delle temperature assolute a cui i test sono stati effettuati.

I valori dell'energia di attivazione ottenuti dalla regressione lineare sono riportati in Tabella 10. I valori di energia di attivazione variano da 21 kJ mol^{-1} (Diphenyl-methane 4-ethyl) a 64.3 kJ mol^{-1} (2,4-Dimethyl-3-(methoxy-carbonyl)-5-ethylfuran, mentre per il totale dei monomeri si ottiene un valore medio di 60.0 kJ mol^{-1} . Rispetto all'energia del legame β -O-4 (150 kJ mol^{-1}) l'energia di attivazione è notevolmente inferiore a causa dell'azione del catalizzatore ed in accordo con recenti ricerche riguardanti l'idrogenazione e l'idrodeossigenazione di monomeri della lignina con Ni supportato da carbonio [51]. Nel diagramma di Arrhenius di Figura 20, la retta relativa alla decomposizione del butanolo a composti non gassosi (*Butil butanoato, 2-etil-2-esenale, 2-etil-1-esanolo, 7-metil-4-ottanone*), ha un coefficiente di correlazione migliore probabilmente in virtù del minor errore sperimentale commesso nella determinazione di molecole a più alta concentrazione. L'energia di attivazione è di 102.1 kJ mol^{-1} , in accordo con quanto riportato per la decomposizione del butanolo a 270°C in studi di desorbimento termico in TGA [52] e con la cinetica di disidratazione ad alchene rilevata nella pirolisi del *n*-butanolo in reattori continui a 700 K [53]. La decomposizione in molecole più elementari del butanolo (H_2 ,

CnHm, CO_x) è comunque la reazione predominante soprattutto ad alte temperature dove può essere quantitativa, come descritto in letteratura, nel caso del reforming in presenza di Ni Raney [54].

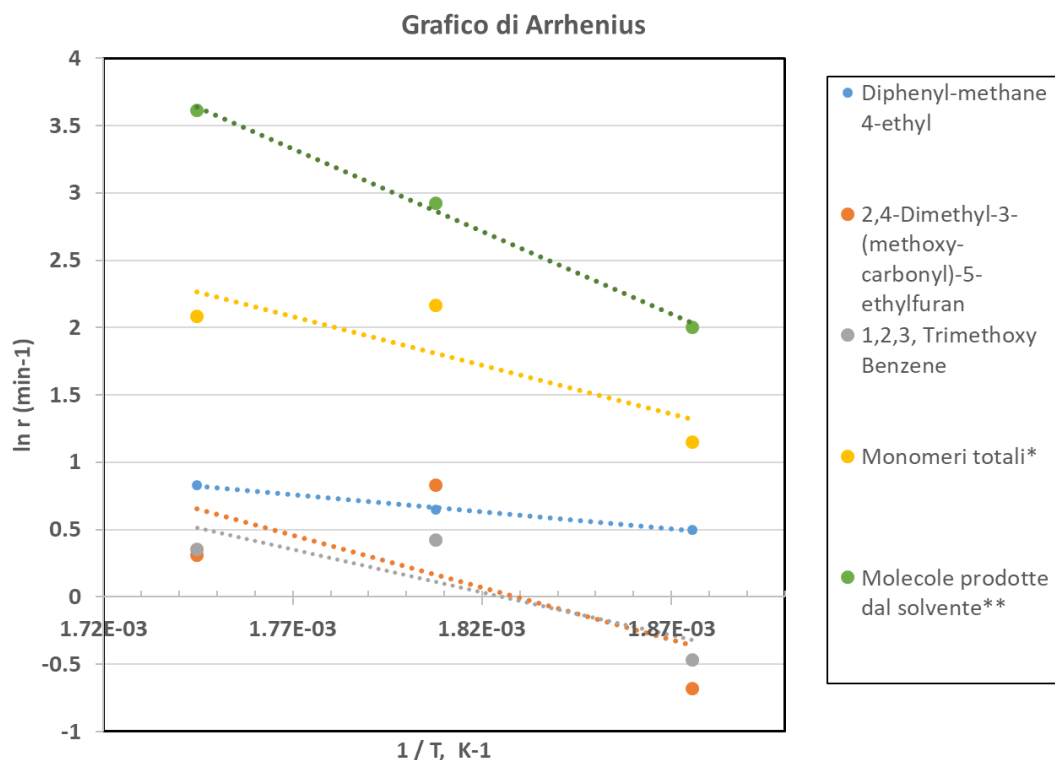


Figura 20: Diagramma di Arrhenius della conversione catalitica della lignina corrispondente a test di 90 minuti.

Tabella 10: Energie di attivazione per la conversione a monomeri della lignina e del solvente a composti organici non gassosi.

	Diphenyl-methane 4-ethyl	2,4-Dimethyl-3-(methoxy-carbonyl)-5-ethylfuran	1,2,3, Trimethoxy Benzene	Monomeri totali*	Molecole prodotte dal solvente
Ea, kJmol⁻¹	21.0	64.3	53.0	60.0	102.1

6. CONCLUSIONI

Il trattamento termico della lignina Organosolv con idrogeno e catalizzatore Nickel Raney, in condizioni subcritiche e critiche del solvente 1-butanol, provoca una chiara depolimerizzazione della lignina in trimeri, dimeri e monomeri. La conversione in monomeri raggiunge il 9% in peso, di questi i più abbondanti risultano il Difenilmetano 4-etile; 2,4-Dimetil-3- (metossicarbonil)-5-etilfurano e Trimetossibenzene.

L'analisi cinetica della produzione di monomeri restituisce valori di E_a reazione pari a 60 kJ mol⁻¹ in accordo con la letteratura relativa a sistemi simili. Le reazioni d'idrogenazione e cracking coinvolgono anche il solvente, e il suo consumo aumenta con l'aumentare della temperatura e del tempo di reazione; in condizioni più severe il consumo di solvente è di circa il 50-70% in peso della soluzione di partenza, portando alla produzione di gas composto principalmente da propano, etano, metano e ossidi di carbonio. Minimizzando il consumo di solvente, le condizioni ottimizzate per l'idrocracking sono risultate 279 °C e 60 minuti reazione, a cui corrisponde una resa di conversione in monomeri del 7,4%.

7. RIFERIMENTI

- [1] «Sito ufficiale del progetto BRISK II,» 2021. [Online]. Available: <https://brisk2.eu/>.
- [2] Saini, R., Osorio-Gonzalez, C. S., Hegde, K., Brar, S. K., Magdoul, S., Vezina, P., & Avalos-Ramirez, A. (2020). Lignocellulosic biomass-based biorefinery: an Insight into commercialization and economic standout. *Current Sustainable/Renewable Energy Repo*.
- [3] Hernández-Pérez, A. F., Valadares, F., de Souza Queiroz, S., de Almeida Felipe, M. D. G., & Chandel, A. K. (2020). Traditional bioeconomy versus modern technology-based bioeconomy. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 495-509)..
- [4] Vasconcelos, M. H. et al. Techno-economic assessment of bioenergy and biofuel production in integrated sugarcane biorefinery: Identification of technological

bottlenecks and economic feasibility of dilute acid pretreatment. *Energy*, 2020, 199: 117422.

- [5] «Two bi-partisan bills to speed adoption of advanced biofuels re-introduced to Senate,» 05 feb 2021. [Online]. Available: https://www.greencarcongress.com/cellulosic_ethanol/. [Consultato il giorno feb 2021].
- [6] K. E. Achyuthan, A. M. Achyuthan, P.D. Adams, S. M. J. C. Harper, B. A. Simmons, A. K. Singh. Supramolecular Self-Assembled Chaos: Polyphenolic Lignin's Barrier to Cost-Effective Lignocellulosic Biofuels, (2010), *Molecules*, 15, Pag. 8641–8688..
- [7] Huang, Jin, Shiyu Fu, and Lin Gan, eds. *Lignin chemistry and applications*. Elsevier, 2019..
- [8] Jasiukaitytė-Grojzdek, Edita, et al. "Acid-catalysed α -O-4 aryl-ether bond cleavage in methanol/(aqueous) ethanol: understanding depolymerisation of a lignin model compound during organosolv pretreatment." *Scientific Reports* 10.1 (2020): 1-12.
- [9] Bajwa, D. S., Pourhashem, G., Ullah, A. H., & Bajwa, S. G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*, 139, 111526..
- [10] Dessbesell, L., Paleologou, M., Leitch, M., Pulkki, R., & Xu, C. C. (2020). Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109768..
- [11] Telmo C. Lousada J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. *biomass and Bioenergy*, Vol 35 (2011) pp 1663-1667.
- [12] Chauhan, P. S. (2020). Lignin nanoparticles: eco-friendly and versatile tool for new era. *Bioresource Technology Reports*, 9, 100374..
- [13] Garlapati, V. K., Chandel, A. K., Kumar, S. J., Sharma, S., Sevda, S., Ingle, A. P., & Pant, D. (2020). Circular economy aspects of lignin: towards a lignocellulose biorefinery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 130, 109977..
- [14] Bonini, C., D'Auria, M., D'Alessio, L., Mauriello, G., Tofani, D., Viggiano, D., & Zimbardi, F. (1998). Singlet oxygen degradation of lignin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(2), 119-124..
- [15] Zhang, T., Yang, Y. L., & Liu, S. Y. (2020). Application of biomass by-product lignin stabilized soils as sustainable Geomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 728, 138830..

- [16] Yoo, C. G., Meng, X., Pu, Y., & Ragauskas, A. J. (2020). The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. *Bioresource technology*, 301, 122784..
- [17] Berlin, A., & Balakshin, M. (2014). Industrial lignins: analysis, properties, and applications. *Bioenergy Research: Advances and Applications*, 315-336.
- [18] Chen, J., Eraghi Kazzaz, A., AlipoorMazandarani, N., Hosseinpour Feizi, Z., & Fatehi, P. (2018). Production of flocculants, adsorbents, and dispersants from lignin. *Molecules*, 23(4), 868..
- [19] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.H. Huber, T. Zhang. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels, *Chemical Reviews*, (2015), 115 (21), Pag. 11559–11624..
- [20] Garlapati, V. K., Chandel, A. K., Kumar, S. J., Sharma, S., Sevda, S., Ingle, A. P., & Pant, D. (2020). Circular economy aspects of lignin: towards a lignocellulose biorefinery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 130, 109977..
- [21] Wang, H., Tucker, M., & Ji, Y. (2013). Recent development in chemical depolymerization of lignin: a review. *J. Appl. Chem*, 2013(9)..
- [22] Ren, X., Wang, P., Han, X., Zhang, G., Gu, J., Ding, C., ... & Cao, F. (2017). Depolymerization of lignin to aromatics by selectively oxidizing cleavage of C–C and C–O bonds using CuCl₂/polybenzoxazine catalysts at room temperature., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 6548-6556..
- [23] Z.Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan, K. Barta. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals, *Chemical Reviews*, (2018), 118, Pag. 614-678..
- [24] D. Wang, Y. Wang, X. Li, L. Chen, G. Li, X. Li. Lignin Valorization: A Novel in Situ Catalytic Hydrogenolysis Method in Alkaline Aqueous Solution. *Energy Fuels*, (2018), 32 (7), Pag. 7643-7651..
- [25] A. McVeigh, F. P. Bouxin, M. C. Jarvis, S. D. Jackson. Catalytic depolymerisation of isolated lignin to fine chemicals: part 2 – process optimisation. *Catalysis Science Technology*, (2016), 6, Pag. 4142-4150..
- [26] R. Shu, J. Long, Y. Xu, L. Ma, Q. Zhang, T. Wang, C. Wang, Z. Yuan, Q. Wu. Investigation on the structural effect of lignin during the hydrogenolysis process. *Bioresource Technology*, (2016), 200, Pag. 14-22 .
- [27] I. Kristianto, S. O. Limarta, H. Lee, J. M. Ha, D. J. Suh, J. Jae. Effective depolymerization of concentrated acid hydrolysis lignin using a carbon-supported

- ruthenium catalyst in ethanol/formic acid media. *Bioresource Technology*, (2017), 234, Pag. 424-43.
- [28] B. Joffres, M. T. Nguyen, D. Laurenti, V. Souchon, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet. Lignin hydroconversion on MoS₂-based supported catalyst: Comprehensive analysis of products and reaction scheme. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2016).
- [29] R. Shu, Y. Xu, P. Chen, L. Ma, Q. Zhang, L. Zhou, C. Wang. Mild Hydrogenation of Lignin Depolymerization Products Over Ni/SiO₂ Catalyst. *Energy Fuels*, (2017), 31 (7), Pag. 7208-7213.
- [30] J. Wang, W. Li, H. Wang, Q. Ma, S. Li, H. Chang, H. Jameel. Liquefaction of kraft lignin by hydrocracking with simultaneous use of a novel dual acid-base catalyst and a hydrogenation catalyst. *Bioresource Technology*, (2017), 243, Pag. 100-106.
- [31] J. O. Struven, D. Meier. Hydrocracking of organosolv lignin in subcritical water to useful phenols employing various Raney nickel catalysts. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, (2016), 4 (7), Pag. 3712-3721.
- [32] 24 feb 2021. [Online]. Available: <https://italian.alibaba.com/product-detail/factory-price-sell-raney-nickel-catalyst-1600055209605.html>.
- [33] [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Raney_nickel.
- [34] Xu, Y., Qiu, S., Long, J., Wang, C., Chang, J., Tan, J., ... & Zhang, Q. (2015). In situ hydrogenation of furfural with additives over a RANEY® Ni catalyst. *RSC advances*, 5(111), 91190-91195.
- [35] Li, H., Wang, W., & Deng, J. F. (2000). Glucose hydrogenation to sorbitol over a skeletal Ni-P amorphous alloy catalyst (Raney Ni-P). *Journal of Catalysis*, 191(1), 257-260.
- [36] Petró, J., Bóta, A., László, K., Beyer, H., Kálmán, E., & Dódony, I. (2000). A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 190(1-2), 73-86.
- [37] Izumi, Y. (1983). Modified Raney nickel (MRNi) catalyst: Heterogeneous enantio-differentiating (asymmetric) catalyst. *Advances in catalysis*, 32, 215-271..
- [38] Xu, Y., Long, J., Liu, Q., Li, Y., Wang, C., Zhang, Q., ... & Ma, L. (2015). In situ hydrogenation of model compounds and raw bio-oil over Raney Ni catalyst. *Energy Conversion and Management*, 89, 188-196..

- [39] Xu, Y., Long, J., Liu, Q., Li, Y., Wang, C., Zhang, Q., ... & Ma, L. (2015). In situ hydrogenation of model compounds and raw bio-oil over Raney Ni catalyst. *Energy Conversion and Management*, 89, 188-196.
- [40] Huber, G. W., Shabaker, J. W., & Dumesic, J. A. (2003). Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. *Science*, 300(5628), 2075-2077..
- [41] Xin, J., Zhang, P., Wolcott, M. P., Zhang, X., & Zhang, J. (2014). Partial depolymerization of enzymolysis lignin via mild hydrogenolysis over Raney Nickel. *Bioresource technology*, 155, 422-426.
- [42] Mahdavi, B., Lafrance, A., Martel, A., Lessard, J., Me, H., & Brossard, L. (1997). Electrocatalytic hydrogenolysis of lignin model dimers at Raney nickel electrodes. *Journal of applied electrochemistry*, 27(5), 605-611.
- [43] El Hage, R., Brosse, N., Chrusciel, L., Sanchez, C., Sannigrahi, P., & Ragauskas, A. (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10), 1632-1638.
- [44] Box, G. E., Hunter, W. H., & Hunter, S. (1978). *Statistics for experimenters (Vol. 664)*. New York: John Wiley and sons.
- [45] Oshima, M., Kashima, K., Tabata, H., Watamabe, H., & Kubo, T. (1966). Studies of the Hydrocracking of Lignin. IV. The Evaluation of the Catalysts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 39(12), 2763-2767.
- [46] Celse, B., Costa, J. J. D., & Costa, V. (2016). Experimental Design in Nonlinear Case Applied to Hydrocracking Model: How Many Points Do We Need and Which Ones?. *International Journal of Chemical Kinetics*, 48(11), 660-670.
- [47] Dujjanutat, P., & Kaewkannetra, P. (2020). Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/palm kernel oils. *Renewable Energy*, 147, 464-472.
- [48] «designexpert,» [Online]. Available: <https://www.statease.com/software/design-expert/>.
- [49] J. M. Skaates, W. B. Kay. The phase relations of binary systems that form azeotropes N-alkyl alcohol-benzene systems: Methanol through n-butanol. *Chemical Engineering Science*, (1964), 19, Pag. 431-444.
- [50] Levenspiel, O. (1978). *Ingegneria delle reazioni chimiche*. 2 edizione. Reazioni catalizzare da solidi cap 14. pp 471. Ambrosiana ed.

- [51] Bjelić, A., et al. "Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Me/C catalysts: mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships." *Chemical Engineering* 359 (2019) 305-320.
- [52] Bowker, M., Petts, R. W., & Waugh, K. C. (1986). Temperature-programmed desorption studies of alcohol decomposition on ZnO: 1-propanol, 1-butanol and 2-butanol. *Journal of Catalysis*, 99(1), 53-61.
- [53] Cai, J., Zhang, L., Zhang, F., Wang, Z., Cheng, Z., Yuan, W., & Qi, F. (2012). Experimental and kinetic modeling study of n-butanol pyrolysis and combustion. *Energy & fuels*, 26(9), 5550-5568.
- [54] Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., & Arauzo, J. (2009). Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: acetol and n-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 204-213.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
aprile 2021