



Emilia Paone

Dipartimento DIEF, Università degli Studi di Firenze

Dipartimento DICEAM, Università degli Studi *Mediterranea* di Reggio Calabria

emilia.paone@unirc.it

# DA SCARTO A RISORSA: PROCESSI CATALITICI ALLA BASE DELLE MODERNE BIORAFFINERIE

*Il processo di frazionamento catalitico riduttivo (RCF), anche conosciuto come bioraffineria “lignin-first”, sta emergendo come approccio innovativo per la valorizzazione delle biomasse lignocellulosiche che, preservando la struttura nativa della lignina, ne permette una completa conversione in prodotti aromatici ad alto valore aggiunto. L'utilizzo di catalizzatori commerciali e di sistemi bimetallici a base di palladio per la rottura del legame C-O negli eteri aromatici ha permesso l'avanzamento delle conoscenze di base della bioraffineria della lignina.*

È ormai giunto il momento di mettere in soffitta il vecchio detto “si può fare qualsiasi cosa con la lignina tranne che i soldi”. Mentre la cellulosa e l’emicellulosa rappresentano già materie prime consolidate [1, 2], solo recentemente abbiamo assistito ad un uso efficace della lignina per la produzione di composti aromatici [3]. Nel corso degli anni, infatti, è stata posta maggiore attenzione alla valorizzazione catalitica della sola frazione olocellulosica (cellulosa + emicellulosa), relegando la lignina al ruolo del “brutto anatroccolo” in quanto, durante i tradizionali processi di bioraffineria, la sua struttura originaria veniva irreparabilmente alterata, limitandone fortemente la trasformazione in prodotti chimici ad alto valore aggiunto.

Recentemente sono state proposte strategie catalitiche alternative alla classica trasformazione delle biomasse note come “Reductive Catalytic Fractionation” (la cosiddetta bioraffineria “lignin-first”) mirate, appunto, a massimizzare la produzione di composti aromatici e nelle quali la valorizzazione della lignina è uno degli obiettivi primari da raggiungere [4]. I processi catalitici alla base della bioraffineria “lignin-first” sono legati alla rottura dei legami carbo-

nio-ossigeno e carbonio-carbonio nei sistemi eteri aromatici il cui studio fondamentale può essere investigato attraverso le reazioni di idrogenolisi di molecole modello, quali il difenil etere (DPE), il benzil fenil etere (BPE) e il fenetil fenil etere (PPE) (Fig. 1). Il DPE rappresenta uno dei legami eteri più resistenti presenti nella lignina, il PPE è la sottostruttura eterea aromatica più abbondante mentre il BPE rappresenta il tipico legame che necessita di essere rotto per estrarre la lignina dalla matrice lignocellulosica [5]. In questo contesto, presso il laboratorio di Chimica del Dipartimento DICEAM dell’Università degli

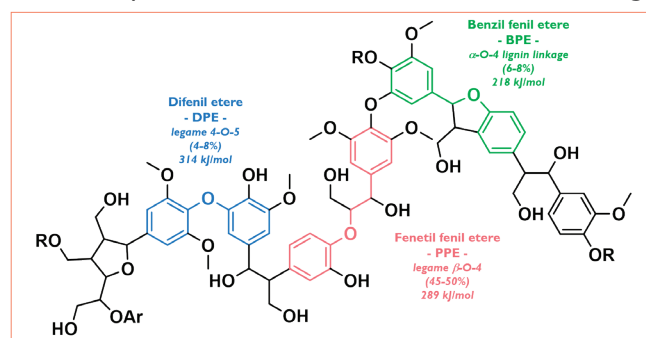
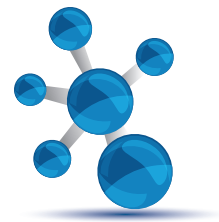


Fig. 1 - Eteri aromatici adottati per imitare i legami  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4, 4-O-5 tipici della lignina

Emilia Paone è risultata vincitrice della medaglia d’argento dell’edizione 2020 dell’European Young Chemist Award (EYCA), sezione PhD.



Studi *Mediterranea* di Reggio Calabria sono state investigate le reazioni di idrogenolisi di queste tre molecole modello mediante catalizzatori eterogenei a base di palladio, commerciali (Pd/C) o preparati mediante la tecnica della coprecipitazione (Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pd/Co e Pd/Ni), e Ru/C sia in presenza che in assenza di idrogeno molecolare [6-11].

Particolare attenzione è stata posta a processi catalitici a trasferimento di idrogeno (CTH), nei quali l'utilizzo di molecole H-donor, come ad esempio semplici alcoli primari e secondari a catena corta (metanolo, etanolo e 2-propanolo), oggi facilmente ottenibili anch'essi da biomasse, permettono di superare sia i problemi di sicurezza degli impianti industriali che i costi legati all'uso, al trasporto e allo stoccaggio dell'idrogeno molecolare compresso consentendo, contemporaneamente, una maggiore produzione di composti aromatici. Allo stesso tempo, è stata studiata la presenza di acqua, come co-solvente nelle reazioni lignin-first, che gioca un ruolo cruciale (i) nel diminuire la solubilità dell'idrogeno nei mezzi di reazione, (ii) nel promuovere la reazione di idrolisi e (iii) nel competere con l'adsorbimento degli eteri aromatici sui siti attivi dei catalizzatori.

Per quanto concerne le reazioni inerenti il difenil etere (che può essere considerata la più semplice molecola modello della lignina), in condizioni lignin-first, è stato dimostrato come la rottura del legame C-O può avvenire attraverso tre possibili percorsi di reazione (Fig. 2):

- percorso A (idrogenolisi-idrogenazione): la rottura diretta del legame C-O eterico produce benzene e fenolo che possono essere ulteriormente idrogenati a cicloesano e cicloesanololo;
- percorso B (idrogenazione-idrogenolisi): l'idro-

genazione del DPE consente la produzione di cicloesil fenil etere (raramente è stata osservata la totale idrogenazione in dicicloesil etere) che, in una successiva reazione di idrogenolisi, viene convertito in fenolo e cicloesano;

- percorso C (idrolisi-idrogenazione riduttiva): il DPE è parzialmente idrogenato in cicloes-1-enil fenil etere (CHP) che, in presenza di acqua, si idrolizza rapidamente formando quantità equimolari di cicloesano e fenolo.

I percorsi di reazione A e B avvengono sia in acqua (condizioni di idrogenolisi in presenza di idrogeno molecolare) che in solventi organici H-donatori (in condizioni di CTH). Nel caso della idrogenazione-idrogenolisi (percorso B), è importante sottolineare che, una volta che il DPE subisce l'idrogenazione dell'anello aromatico senza alcuna rottura del legame C-O (con la concomitante formazione di cicloesil fenil etere), l'idrogenolisi del legame benzilico C(sp<sup>3</sup>)-O è generalmente favorito rispetto al legame arilico C(sp<sup>2</sup>)-O a causa della minore energia di dissociazione coinvolta. Ovviamente il percorso C può avvenire solo quando le reazioni sono condotte in acqua anche se è stato recentemente dimostrato che la presenza di H<sub>2</sub> è un prerequisito fondamentale per il procedimento di idrolisi poiché H<sub>2</sub>O non può attaccare direttamente il legame eterico C-O del DPE. Usando l'acqua come co-solvente nei mezzi di reazione, sono stati ottenuti diversi risultati interessanti. Innanzitutto, non è stata osservata alcuna conversione del DPE nella reazione condotta in presenza di sola acqua come solvente come conseguenza dell'assenza di qualsiasi sorgente di idrogeno nei mezzi di reazione, mentre aggiungendo 2-propanolo, il DPE viene parzialmente idrogenato

in cicloes-1-enil fenil etere (CHP) che, in presenza di acqua, idrolizza rapidamente formando quantità equimolari di cicloesano e fenolo. È stato, inoltre, osservato come la rottura del legame eterico C-O cresce aumentando la quantità di isopropanolo, raggiungendo una conversione completa del

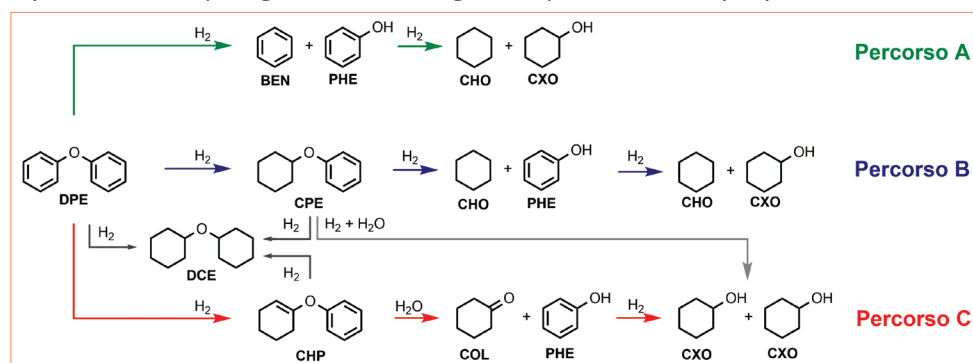


Fig. 2 - Principali percorsi di reazione del difenil etere in condizioni di lignin-first [9]

DPE già con una composizione isopropanolo/acqua del 25/75 (v/v), risultando la stessa miscela di solventi anche la migliore composizione in termini di produzione di composti aromatici [9].

È stato inoltre dimostrato come, a differenza del DPE, l'idrogenolisi di BPE e PPE permette una maggiore selettività in prodotti aromatici, come conseguenza di una minore tendenza del fenolo a subire reazione di riduzione (idrogenazione) se nel sistema catalitico sono co-presenti altre specie aromatiche [10].

Questo fenomeno era stato precedentemente investigato in presenza del catalizzatore bimetallico Pd/Ni (ottenuto mediante coprecipitazione) attraverso reazioni di idrogenazione catalitica competitiva del fenolo in miscela con benzene, toluene ed etilbenzene (aggiunti in quantità equimolari) a 210 °C ed in condizioni di CTH, per imitare l'idrogenazione del fenolo che si forma subito dopo la rottura del legame C-O (quindi dopo la reazione di CTH). I risultati ottenuti hanno mostrato chiaramente che l'idrogenazione del fenolo diminuisce progressivamente in presenza di benzene (89%), toluene (72%) ed etilbenzene (64%). Pertanto, l'aggiunta nel sistema di reazione di un'altra molecola aromatica offre una doppia conseguenza sull'idrogenazione del fenolo: (i) una minore produzione di cicloesano e (ii) una diminuzione della conversione dell'anello aromatico quanto più questo è sostituito.

Infine, nel caso delle reazioni di CTH del BPE, promosse dal catalizzatore eterogeneo Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, uno studio approfondito sulla diversa capacità H-donatore di diversi alcoli primari (metanolo, etanolo, 1-propanolo, 1-butanolo e 1-pentano) e secondari (2-butanolo, 2-pentano e 3-pentano) ha permesso di dimostrare come:

- il processo di CTH avviene in un unico step;
- il trasferimento dell'idrogeno tra la molecola H donor e quella H acceptor (idrogeno accettore-sub-

strato) avviene attraverso un trasferimento diretto; - l'intero processo è fortemente sensibile all'ingombro sterico del solvente [11].

I risultati della ricerca hanno consentito un avanzamento della conoscenza dei meccanismi che stanno alla base dei processi di transfer idrogenolisi e di lignin-first della lignina, permettendo di trasferire le conoscenze acquisite alla biomassa lignocellulosica vera e propria.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Adròn, R. Luque, F. Mauriello, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 4273.
- [2] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Adròn, R. Luque, F. Mauriello, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **127**, 109852.
- [3] C. Xu, R.A.D. Arancon, J. Labidi, Luque, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7485.
- [4] E. Paone, T. Tabanelli, F. Mauriello, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2020, **24**, 1.
- [5] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 2010, **110**(6), 3552.
- [6] C. Espro, B. Gumina, T. Szumelda, E. Paone, F. Mauriello, *Catalysts*, 2018, **8**(8), 313.
- [7] C. Espro, B. Gumina, E. Paone, F. Mauriello, *Catalysts*, 2017, **7**(3), 78.
- [8] F. Mauriello, H. Ariga-Miwa, E. Paone, R. Pietropaolo, S. Takakusagi, K. Asakura, *Catal. Today*, 2020, **357**, 511.
- [9] E. Paone, A. Beneduci, G.A. Corrente, A. Malara, F. Mauriello, *Mol. Catal.*, 2020, **497**, 111228.
- [10] F. Mauriello, E. Paone, R. Pietropaolo, A.M. Balu, R. Luque, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**(7), 9269.
- [11] E. Paone, C. Espro, R. Pietropaolo, F. Mauriello, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**(22), 7937.

### From Waste to Resource: Catalytic Processes in the Modern Biorefinery

The reductive catalytic fractionation (RCF) process, widely known as "lignin-first" biorefinery, is emerging as an innovative approach to valorize the lignocellulosic biomass avoiding the alteration of the native structure of lignin thus allowing the production of added-value phenolic compounds. The use of commercially available catalysts as well as bimetallic Pd-based systems for the cleavage of C-O bonds in aromatic ethers allowed an advancement of knowledge in the basic catalysis of lignin-first biorefinery.