



NUOVE STRATEGIE PER LA BIORAFFINERIA

Nel contesto della bioraffineria, la trasformazione di bioetanolo a carburanti e prodotti per l'industria è un argomento di forte interesse e qui vengono presentate tre possibili strategie per realizzare tale obiettivo. Tramite l'utilizzo della catalisi omogenea ed eterogenea sono stati ottenuti alcoli superiori utili come emollienti e lubrificanti, miscele nel range jet-fuel, e acetaldeide con alta selettività.

Negli ultimi secoli, lo sfruttamento delle risorse fossili, distribuite in maniera geograficamente disomogenea, ha portato a una massiccia emissione di gas serra e ha scatenato conflitti internazionali. Nell'era dell'Antropocene, le nostre azioni giocano un ruolo fondamentale nel condurci verso una gestione sostenibile delle risorse o verso una possibile catastrofe ambientale e geopolitica.

In questo contesto, la bioraffineria [1] rappresenta un approccio prezioso per sviluppare un'economia circolare e frammentare la produzione di combustibili e prodotti chimici. Di seguito vengono presentate tre strategie per valorizzare il bioetanolo (bio-EtOH), importante materia prima ricavabile da biomassa, e ampliare così il dominio dei prodotti della bioraffineria.

Nella prima parte viene esaminata l'attività catalitica di due complessi a base di rutenio (Fig. 1) nella reazione di Guerbet in fase liquida. L'indagine è stata condotta nel gruppo di chimica organometallica (Prof. Rita Mazzoni) del Dipartimento di Chimica In-

dustriale "Toso Montanari", Università di Bologna. La reazione di Guerbet fornisce un meccanismo ideale per l'omologazione dell'EtOH a butanolo e alcoli superiori lineari e ramificati con eccellenti proprietà combustibili e lubrificanti [2]. Nel caso della catalisi omogenea, l'attività sinergica di un complesso metallico e una base inorganica, tipicamente NaOEt, è fondamentale per consentire il meccanismo di reazione.

Nel complesso ionico RuIm (a sinistra in Fig. 1) [3], la carica negativa conferita dallo iodio è bilanciata dal catione imidazolio, mentre il complesso neutro Ru(NHC) (a destra in Fig. 1) lega un carbene N-eterociclico ottenuto dalla deprotonazione dello stesso derivato imidazolico.

Il catalizzatore Ru(NHC) fresco è in grado di promuovere una conversione del 43% accompagnata da una resa del 30% in alcoli superiori nelle condizioni della Fig. 2, anche impiegando teste e code della distillazione dell'EtOH (bio-EtOH di scarto) come materia prima.

Dopo una diminuzione delle prestazioni durante il primo ciclo di riciclo, il catalizzatore Ru(NHC) ha mostrato una buona riciclabilità e prestazioni stabili per tre cicli consecutivi.

Aggiungere il 1,4-benzo-quinone (BQ), che funge da mediatore redox e permette l'utilizzo di matrici conte-

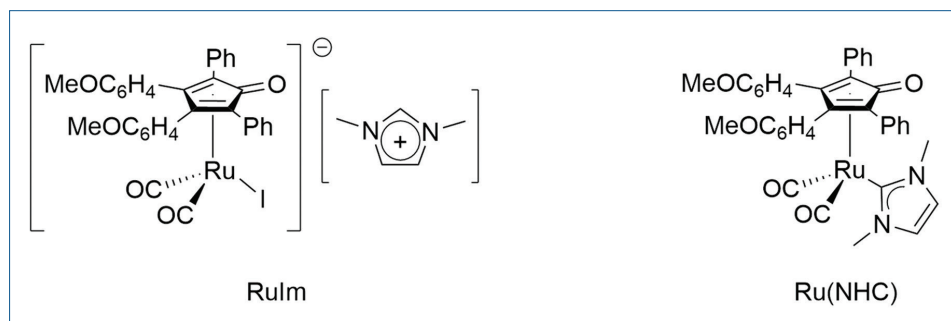


Fig. 1 - Confronto tra il complesso ionico RuIm e quello neutro Ru(NHC)

Ad Anna Gagliardi è stato conferito il premio 'Miglior tesi di Dottorato' 2023 dalla Divisione di Chimica industriale della SCI.

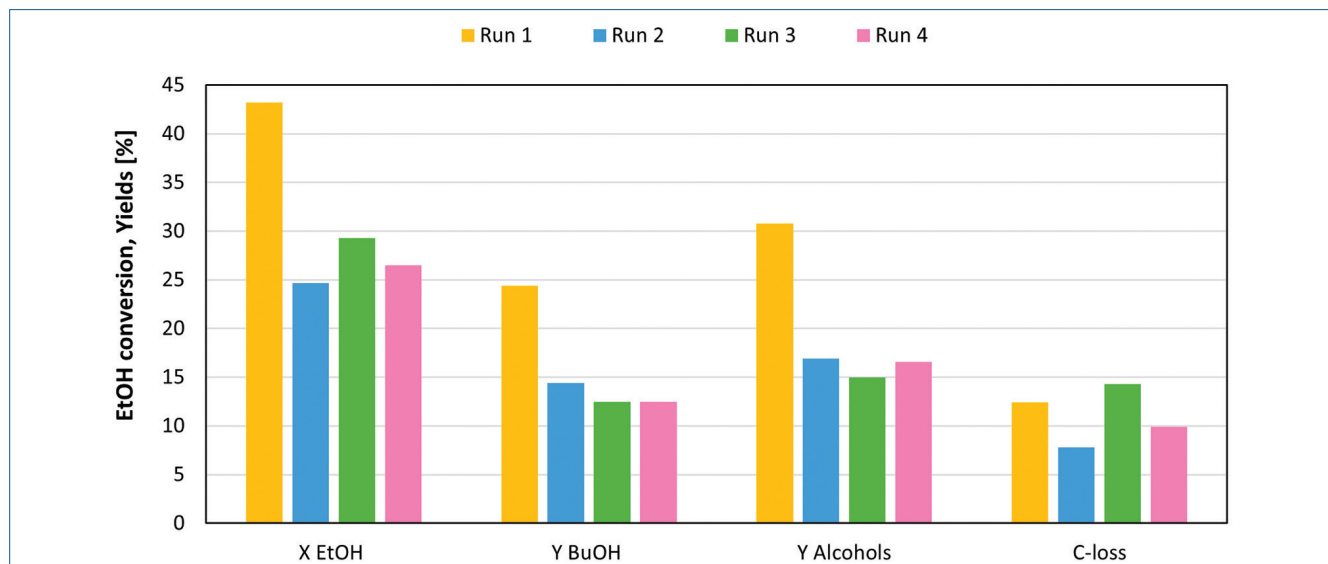


Fig. 2 - Test di riciclo. Condizioni Ru(NHC) 0,2 mol% vs EtOH, NaOEt (5 mol%), 4 h, 150 °C, p autogena

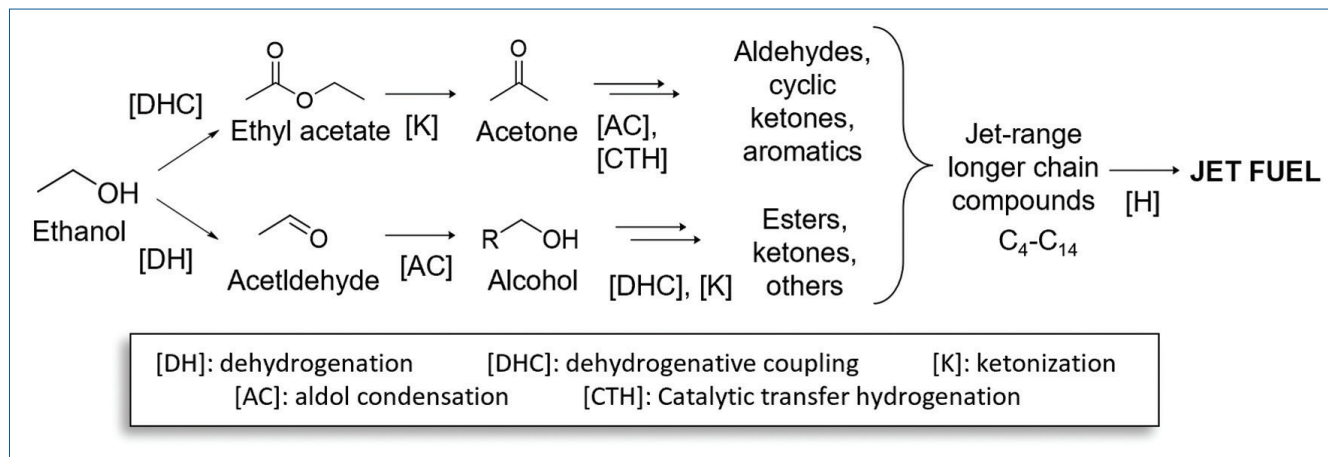
nenti fino al 30% di acqua, ha portato a conversioni di EtOH fino al 88%, con una selettività complessiva del 97% per gli alcoli superiori [4].

Un secondo progetto ha coinvolto l'upgrading catalitico di EtOH (in continuo, in fase gassosa) a composti più pesanti nel range jet fuel [5]. La ricerca è stata realizzata nel gruppo di sviluppo processi del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna (prof. Fabrizio Cavani, dott. Tommaso Tabanelli).

Il Green Deal dell'UE pone l'obiettivo di ridurre le emissioni nette di gas serra di almeno il 55% rispetto ai livelli del 1990 entro il 2030, e la proposta include il piano "ReFuelEU" Aviation per il trasporto aereo [6]. Sono in corso studi su processi innovati-

vi, che, in alcuni casi, hanno già trovato sbocco nel mercato, per ottenere Sustainable Aviation Fuels (SAFs) a partire da fonti rinnovabili.

Nel nostro lavoro, l'impiego di sistemi catalitici multifunzionali contenenti nanoparticelle di rame su supporti non innocenti a base di zirconio e lantanio ha permesso di promuovere un complesso schema di reazione one-pot basato su un meccanismo a cascata. Le reazioni coinvolte comprendono la deidrogenazione degli alcoli in aldeidi, l'accoppiamento diretto degli alcoli agli esteri attraverso il *dehydrogenative coupling* [7], la chetonizzazione, che può trasformare quegli esteri in chetoni [8], la condensazione aldolica consecutiva di esteri/chetoni con acetaldeide e altre aldeidi più lunghe e l'*hydrogen transfer* (Schema 1).



Schema 1 - Schema di reazione a cascata

Questo approccio ha portato alla produzione di una miscela multicomponente C_{6+} contenente esteri lineari e ramificati, chetoni lineari, ramificati e ciclici, alcoli e aldeidi lineari e ramificati, aromatici, fenoli e idrocarburi alifatici. L'analisi chimico-fisica di una miscela di reazione ha mostrato una promettente vicinanza alle proprietà di Jet A e A-1, che sono gli standard di jet fuel più diffusi a livello mondiale.

L'utilizzo di zirconia tetragonale come supporto ha permesso una selettività del 31% per la frazione C_{6+} con una conversione dell'EtOH del 90% durante le prime due ore di attività, sebbene seguita da un'evidente disattivazione. La modifica del supporto ha consentito un miglior controllo sulla stabilità del sistema. Utilizzando zirconia monoclinica, la selettività per la frazione C_{6+} è stata mantenuta tra il 35 e il 30% durante le prime 6 ore di attività, con una conversione mai inferiore al 95%. Risultati analoghi sono stati ottenuti utilizzando come supporto un ossido misto La-Zr-O. Il desorbimento di CO_2 in programmata di temperatura (TPD) dei supporti ha rivelato il trend di basicità: $m-ZrO_2 > La-Zr-O > t-ZrO_2$. È stata poi osservata una correlazione positiva tra la basicità e la frazione molare di chetoni nella miscela C_{6+} .

I siti basici sono fondamentali per la chetonizzazione, che contribuisce a spostare l'equilibrio verso pesi molecolari più elevati, aumentando così la selettività per la frazione C_{6+} , diminuendo la selettività per l'acetaldeide e aumentando la stabilità. Abbiamo, infatti, constatato che limitare la selettività per l'acetaldeide limita la disattivazione, poiché la sua polimerizzazione sulla superficie del catalizzatore è stata suggerita come precursore della formazione di coke. Si ipotizza che un'altra causa di disattivazione sia la progressiva riossidazione della fase

attiva Cu alla meno attiva CuO nelle condizioni di reazione. La co-alimentazione di idrogeno molecolare durante i test catalitici si è dimostrata un modo efficace per ridurre tali fenomeni, promuovendo una selettività stabile al 40% per la frazione C_{6+} durante le prime 13 ore di attività, con una conversione mai inferiore all'85%. Le condizioni di reazione ottimizzate sono costituite da $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, tempo di contatto $\tau = 2\text{ s}$ ($\tau = V_{cat}/flusso_{tot}$), EtOH 10% nel gas carrier (He oppure $He:H_2 = 1:1$).

Infine, viene riportato uno studio sull'ossidazione catalitica in continuo in fase gassosa di EtOH ad acetaldeide in condizioni aerobiche. Lo studio è stato condotto nei laboratori dell'Istituto di Tecnologia Chimica (Istituto de Tecnología Química, ITQ) a Valencia, Spagna (prof. José Manuel López Nieto). L'acetaldeide è un intermedio utilizzato per ottenere una varietà di prodotti chimici industriali e la sua produzione attuale si basa quasi esclusivamente su etilene fossile.

Nel 2017, il gruppo di ricerca guidato dal Professor J.M. López Nieto ha riportato l'uso di bronzi esagonali di tungsteno (W-V-O) per la trasformazione aerobica in continuo, in fase gassosa, di EtOH in acetaldeide. Tuttavia, i prodotti di catalisi acida (etilene e dietilene) causavano una bassa selettività in acetaldeide [9].

I bronzi di tungsteno sono composti non-stoichiometrici con formula generale M_xWO_3 , dove $0 < x < 1$ e M può essere un catione di varia natura che promuove lo stato di valenza misto di W^{6+} e W^{5+} . La struttura dei bronzi di tungsteno è composta da ottaedri WO_6 (Fig. 3) uniti da un vertice comune che creano delle cavità. Il tungsteno può essere parzialmente sostituito con altri metalli e il vanadio si è dimostrato essere un ele-

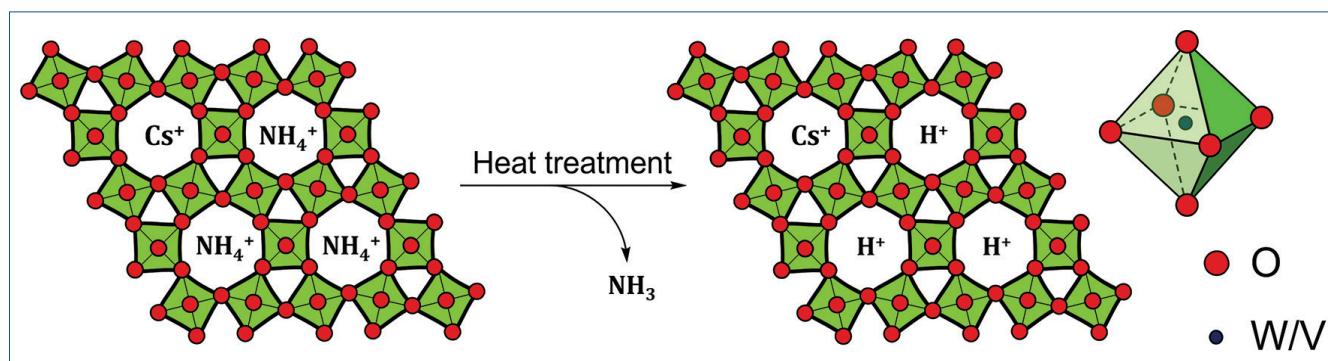


Fig. 3 - NH_4^+ e Cs^+ sono incorporati nello scheletro di Cs_x -W-V-O durante la sintesi idrotermale. In seguito, il trattamento termico causa l'allontanamento di NH_3 e si originano i centri acidi di Brønsted nei canali esagonali

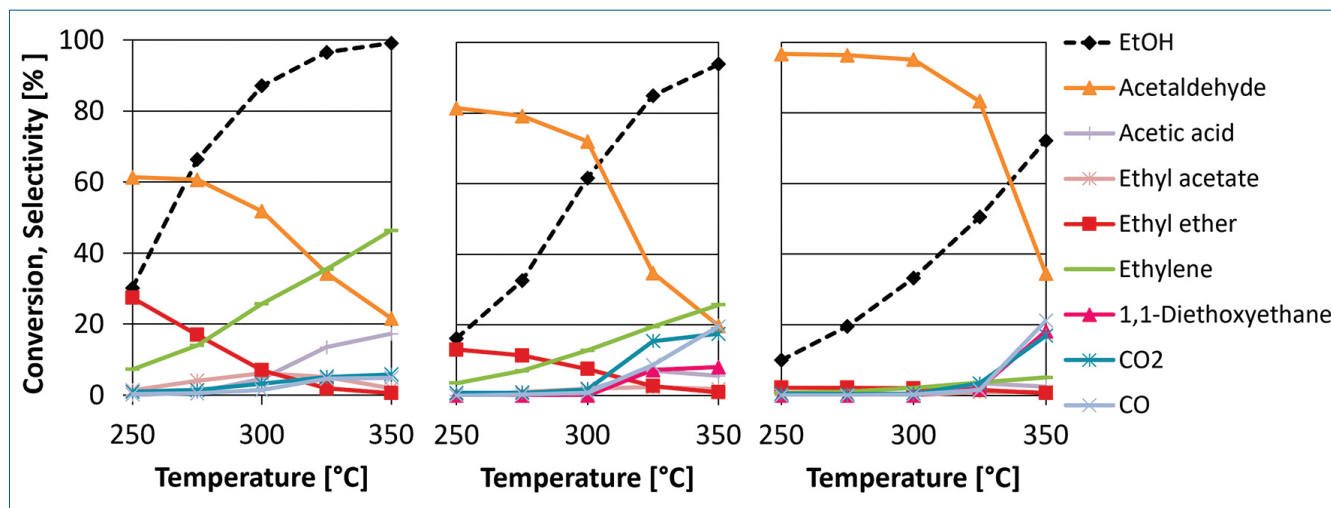


Fig. 4 - Distribuzione di prodotti con l'aumentare del contenuto di Cs. Da sinistra, Cs_{0,1}-W-V-O, Cs_{0,2}-W-V-O, Cs_{0,3}-W-V-O. Condizioni: WHSV 3 h⁻¹, EtOH 5%, O₂ 10%, N₂ 85%

mento con proprietà redox molto efficace quando inserito nello scheletro dei bronzi.

Nello studio qui riportato, nel tentativo di limitare l'acidità del catalizzatore, è stata sintetizzata e testata una serie di materiali W-V-O con struttura esagonale drogati con Cs⁺ come catione interstiziale, per l'upgrading in continuo in fase gassosa di EtOH ad acetaldeide in condizioni aerobiche. I materiali così ottenuti, con formula generale Cs_x-W-V-O, dove x = Cs/(W+V), hanno mostrato un'acidità ridotta rispetto a W-V-O, a causa della parziale sostituzione dei centri acidi di Brønsted, ottenuti per decomposizione dei cationi NH₄⁺ derivanti dal precursore di W (meta tungstato d'ammonio idrato), con cationi Cs⁺ (Fig. 3). Ciò ha permesso di eliminare progressivamente i prodotti della catalisi acida, etilene ed etere etilico, e aumentare la selettività per l'acetaldeide (Fig. 4) fino al 97%.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.K. Maity, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **43**, 1427, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.092>
- [2] A. Messori, A. Gagliardi *et al.*, *Catal. Today*, 2023, **423**, 114003, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.010>
- [3] R. Mazzoni, C. Cesari *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**(1), 224, DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02959>
- [4] a) C. Cesari, A. Gagliardi *et al.*, *J. Catal.*, 2022, **405**, 47, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.027>; b) F. Cavani, V. Zanolli *et al.*,

WO2019193079A1, 2019, assigned to Alma Mater Studiorum - Università di Bologna.

- [5] T. Tabanelli, F. Cavani *et al.*, WO2023157041A1, 2023, assigned to Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Gst Gestioni Servizi Tecnologie Srl, Ig Operation And Maintenance SpA.
- [6] ReFuelEU Aviation initiative: Sustainable aviation fuels and the fit for 55 package | Think Tank | European Parliament, [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2022\)698900](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2022)698900)
- [7] N. Scotti, F. Zaccheria, *et al.*, *Catal. Sci. Tech.*, 2017, **7**(6), 1386, DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CY02670B>
- [8] J. De Maron, L. Bellotti *et al.*, *Sustain. Chem.*, 2022, **3**(1), 58, DOI: <https://doi.org/10.3390/suschem3010005>
- [9] N. La Salvia, D. Delgado *et al.*, *Catal. Today*, 2017, **296**, 2, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.009>

New Strategies for Biorefinery

In the context of biorefinery, the transformation of bioethanol into fuels and chemicals is a topic of strong interest, and here three possible strategies are presented to achieve this goal. Homogeneous and heterogeneous catalysis allowed for the production of valuable higher alcohols, used as emollients and lubricants, mixtures in the jet fuel range, and acetaldehyde with high selectivity.