

Località Piacenza	Doc. n. R 2.3/8 R 2.3/9	
Progetto ECATE	Rev 0.	

Progetto E.C.A.T.E.

Efficienza e Compatibilità Ambientale delle Tecnologie Energetiche



>CINETICHE OMOGENEE DI OSSIDAZIONE IN FASE GAS.

T. Faravelli

0	Prima emissione				
REV	DESCRIZIONE	ELABOR	VERIFICATO	APPROVATO	DATA

Il presente rapporto espone il risultato delle attività inerenti alle CINETICHE OMOGENEE DI OSSIDAZIONE IN FASE GAS, previste dal piano di lavoro ECATE OR 2.3 per i mesi 22-27, e pertanto costituisce il rapporto R2.3/8 e R2.3/9.

Introduzione

Lo scopo di questa attività è l'identificazione di un modello cinetico capace di simulare il comportamento di cellulosa e lignina sottoposte a pirolisi. Gli obiettivi di questi studi sono sostanzialmente due: da un parte identificare reazioni globali di devolatilizzazione e dall'altra proporre meccanismi in grado di spiegare la formazione dei prodotti della degradazione termica.

Principali componenti delle biomasse

Stato dell'arte nello studio della pirolisi della cellulosa

Nelle ricerche condotte sul comportamento di biomasse sottoposte a pirolisi, la cellulosa è stata di gran lunga il componente più studiato. Ciò si deve al fatto che la cellulosa ricopre una notevole importanza non solo come parte integrante delle piante, ma anche come materia prima nello studio dei ritardanti di fiamma.

Già negli anni '30 il levoglucosano era identificato come il principale prodotto ottenuto durante il riscaldamento della cellulosa in assenza di aria.

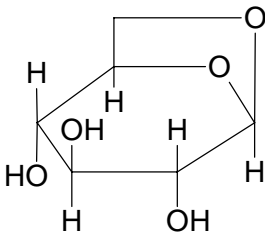


Figura 1. Levoglucosano

Madorsky [16] nel 1956 spiega la formazione di levoglucosano suggerendo che la disidratazione avvenga casualmente all'interno delle catene di cellulosa, producendo inoltre gas volatili. Pakhomov, l'anno seguente [17], propone una via radicalica per la formazione del levoglucosano, secondo la sua analisi il legame 1-4 glucosidico risulta il più debole fra i legami della cellulosa, giustificando così l'alta percentuale di levoglucosano presente. Golova [18] nel 1957 studia il comportamento della cellulosa durante prove isoterme di 300°C sotto vuoto. In questo tipo di esperimento analizza le variazioni di grado di polimerizzazione, notando due diversi periodi di degradazione: nel primo si ha una riduzione del D.P. a 200, quando poi tutta la catena si trova a questo livello, si ha la successiva evoluzione. Da ciò si deduce che il D.P. 200 rappresenta lo stadio stazionario successivo alla disgregazione della macromolecola. Nel 1965 si ha una tappa fondamentale per i modelli di pirolisi della cellulosa grazie al lavoro di Kilzer e Broido [19]. Essi propongono una decomposizione a più stadi, figura 2:

- disidratazione della cellulosa tra i 200 e 280°C,
- depolimerizzazione della cellulosa in competizione con la disidratazione tra i 280 e i 340°C, con la formazione di specie volatili
- Decomposizione del solido rimasto a gas e char tramite una reazione esotermica sopra i 320°C.

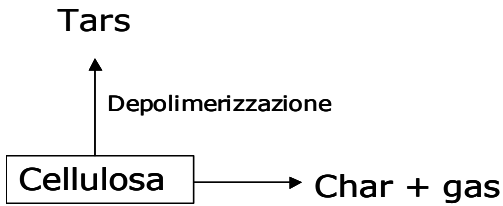


Figura 2 Primo modello di Broido (1965)

I volatili formati durante la depolimerizzazione si classificano come tar e sono costituiti principalmente da levoglucosano. Si inizia anche ad ipotizzare che le impurezze inorganiche presenti nella cellulosa possano catalizzare le reazioni di rottura della catena a dare gas e char impedendo la formazione di levoglucosano. I gas prodotti risultano essere principalmente CO, CO₂ e H₂O.

Di notevole importanza in questo lavoro è l'analisi del comportamento della cellulosa a basse temperature. Si nota come riscaldando il polimero per lunghi periodi di tempo a 250°C, si abbia una perdita in peso di circa il 10% dovuto alla perdita di acqua e contemporaneamente si assiste ad un cross-linking delle catene di cellulosa che avviene attraverso disidratazione di gruppi idrossili da catene adiacenti, dando ramificazioni perpendicolari alla catena di cellulosa, figura 3.

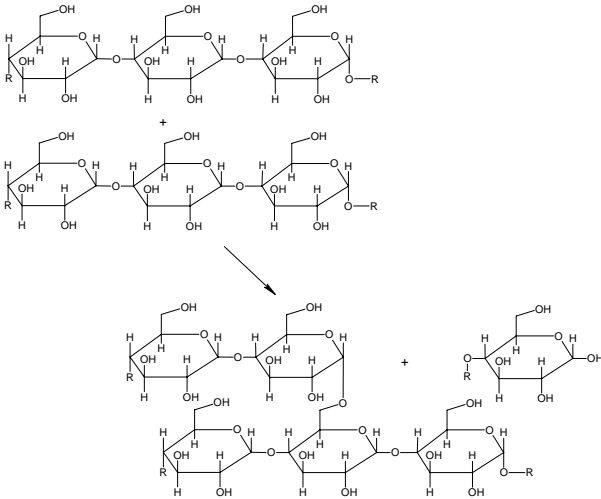


Figura 3. Meccanismo di cross-linking di bassa temperatura (Broido[19])

In un meccanismo competitivo al precedente Broido riesce anche a giustificare la formazione di furani, altro prodotto volatile della pirolisi della cellulosa.

Nel 1966 Byrne [20] propone un nuovo meccanismo di reazione per spiegare la formazione del levoglucosano, mostrando come lo stadio lento della reazione possa essere la transizione dell'unità terminale, della catena di cellulosa, depolimerizzata dalla configurazione a sedia a quella a nave, figura 4. Egli mostra inoltre come un'unità terminale di 1,2-anidro- α -D-glucopiranosio sia l'intermedio fondamentale nella formazione del levoglucosano.

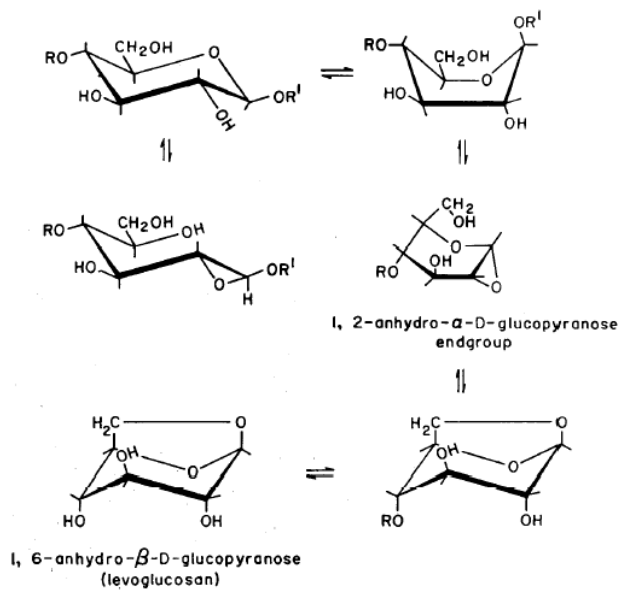


Figura 4. Meccanismo di formazione del levoglucosano secondo Byrne (1966)

Nel corso degli anni altri studiosi hanno approfondito il lavoro di Broido notando che il precedente meccanismo non teneva conto della reattività della frazione condensabile, e per questo non considera la possibile formazione di char e di volatili di minor peso molecolare mediante reazioni di pirolisi secondaria. Per questo motivo Shafizadeh [21] propone un nuovo modello di reazioni parallele, detto distribuito, che predice la formazione delle differenti frazioni di prodotto. Negli anni seguenti Shafizadeh e i suoi collaboratori perfezionano il tiro fino a proporre lo schema semplificato del 1979 [22] per la pirolisi primaria della cellulosa, figura 5.

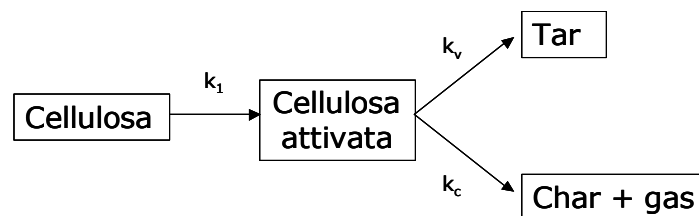


Figura 5. Modello di Broido-Shafizadeh (1979)

Tutti questi modelli si basano su meccanismi di reazioni competitive tutte irreversibili e di primo ordine. Si assume che la formazione di char sia il prodotto di una reazione competitiva che domina la zona di bassa temperatura. Questa tipologia di modello prende il nome generico di modello di Broido-Shafizadeh. Lo stesso Shafizadeh aveva notato nei suoi lavori che la formazione di acqua per disidratazione risultava concorrente con la formazione di furani. La reazione che propone è un'eliminazione intramolecolare di acqua che porta alla formazione finale di furani, figura 6.

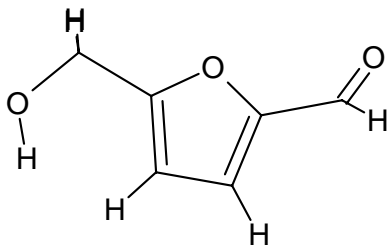


Figura 6. 5-idrossi-metil-furfurale, il furano più abbondante nella pirolisi della cellulosa

Bisogna aspettare il 1986 per un nuovo passo avanti nella chimica del processo. Piskorz e i suoi collaboratori [23], infatti, scoprono e giustificano un'altra via privilegiata nella pirolisi della cellulosa che porta alla formazione di idrossi-acetaldeide (HAA), figura 7.

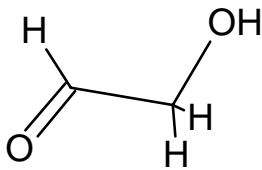


Figura 7. Idrossiacetaldeide (HAA)

L' HAA era già stata identificata come prodotto di pirolisi della cellulosa da Byrne nel 1966, ma il Piskorz riesce a giustificare nel suo lavoro la formazione di una consistente quantità di HAA, ben il 10% in peso del campione iniziale. Nell'anno seguente questa scoperta viene confermata anche da Richards [24]. Un altro contributo importante viene fornito da Radlein [25] che identifica il cellobiosano come uno dei principali prodotti della cellulosa. Boon [26] nel 1990 trova altri oligomeri più pesanti, compreso un anidrottrimero il cellotriosano, figura 8.

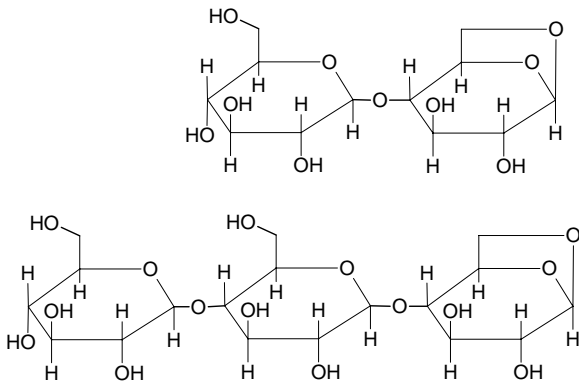


Figura 8. Cellobiosano e cellotriosano

Riassumendo, si nota come sia possibile identificare due vie privilegiate durante la pirolisi della cellulosa: una che porta alla formazione di levoglucosano, l'altra alla formazione di HAA e altri composti gassosi. Piskorz [27] ancora mostra inoltre come le alte temperature e le alte velocità di riscaldamento favoriscano la via verso l'HAA. Il modello proposto da Piskorz e collaboratori nel 1991 [28] viene mostrato in figura 9.

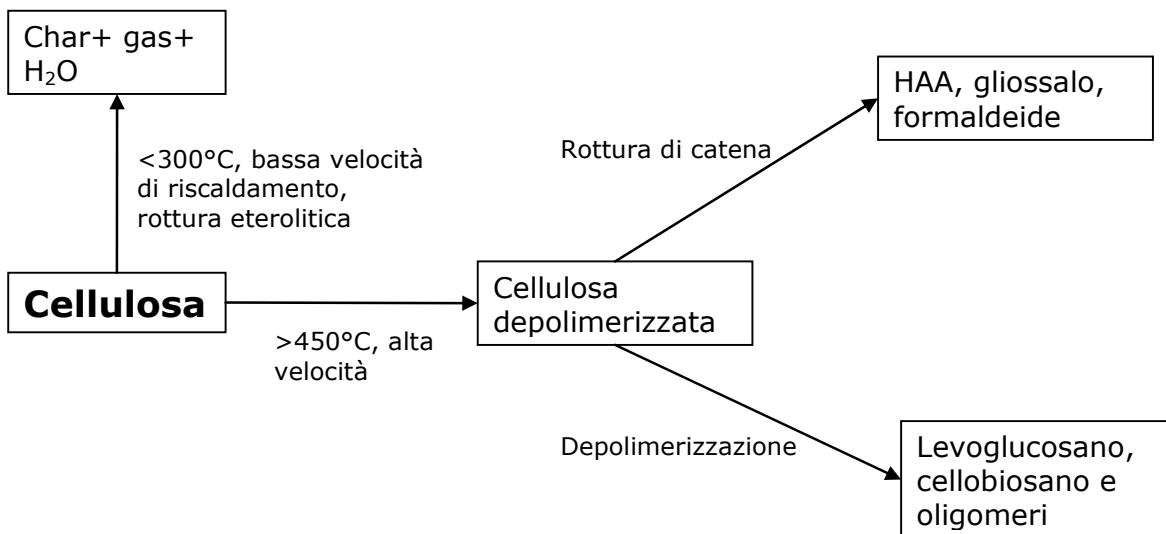


Figura 9. Modello di pirolisi della cellulosa proposto da Piskorz (1991)

Per quel che riguarda l'evoluzione dei modelli, sulla base di quello proposto da Broido-Shafizadeh, molti autori hanno proposto nuovi step, caratterizzati principalmente dall'introduzione di nuove costanti cinetiche, ricavate però per interpolazione da dati sperimentali. In quest'ottica si pongono i molteplici lavori di Di Blasi a partire dagli anni '90 [29], [30].

Negli ultimi anni l'interesse verso la fast pirolisi sta aumentando, così come gli studi in materia. Principale problematica nello studio della cinetica della fast pirolisi è l'influenza sui risultati sperimentali delle limitazioni dovute al trasporto materiale e di calore come proposto da Volker [31]. Alcuni gruppi di lavoro per evitare questo tipo di problematica hanno introdotto metodologie di laboratorio innovative per la pirolisi di piccoli campioni di cellulosa. Fra questi si ricordano Ledè e collaboratori [32] che con un'apparecchiatura capace di concentrare le radiazioni prodotte da una fornace irraggiante sono in grado di fornire elevati flussi di calore (fra 2×10^5 e 4×10^6 W m⁻²). A seguito di questo tipo di esperimento, Ledè propone la formazione di un intermedio liquido stabile come primo step della pirolisi formato principalmente da cellulosa parzialmente depolimerizzata, dando nuovo credito all'ipotesi di cellulosa "attivata" di Brodo-Shafizadeh. Questo intermedio liquido poi evolve poi secondo i percorsi già menzionati, portando a levoglucosano e oligomeri o a gas ossigenati. Ledè arriva ad affermare di poter ottenere, utilizzando elevati flussi di calore e un quenching adeguato, solo prodotti condensabili, senza formazione di gas incondensabili e char.

Concludendo si può notare come ad oggi gli sforzi della ricerca nel campo della degradazione termica della cellulosa siano concentrati da una parte sulla ricerca di meccanismi di reazione atti a spiegare la presenza di certe specie, ma senza cercare di proporre un vero e proprio modello matematico. D'altra parte diversi studi propongono evoluzioni del modello di Broido basate però su costanti cinetiche che derivano da interpretazione dei dati sperimentali, non dando così modelli di stampo predittivo.

Lo scopo del presente lavoro è proprio quello di cercare di unificare queste due differenti visioni in un modello che possa da un lato simulare in modo soddisfacente l'andamento dei dati sperimentali e dall'altro possa avere un preciso significato fisico-chimico nelle reazioni proposte.

Stato dell'arte nello studio della pirolisi della lignina

Nello studio l'evoluzione dei modelli di degradazione termica della lignina bisogna in primo luogo ricordare due fondamentali differenze rispetto a quello della cellulosa che rendono lo studio della lignina più complesso:

- come già visto nel capitolo 3, la molecola di lignina non è formata dal ripetersi di n unità monomeriche tutte uguali le une alle altre, in questo senso non può neanche considerarsi un polimero. La struttura della lignina è tridimensionale e risulta differente da biomassa a biomassa. Da ciò deriva che nella proposta di qualsiasi modello cinetico saranno necessarie opportune semplificazioni.
- I campioni di lignina usati come base per le analisi termiche di laboratorio, proprio per la necessità e la difficoltà di essere estratti dalla complicata struttura di una biomassa, non risultano identici alla lignina di partenza. I metodi di estrazione della lignina (metodo Kraft, Klason) sono tutti caratterizzati dall'aggiunta di chemicals (acidi, agenti solfonanti, perossidi) che vanno a intaccarne, anche se in minima parte, la struttura naturale.

Già negli anni '60 iniziano i primi studi sul comportamento termico della lignina, anche se risultano di numero molto inferiori a quelli della cellulosa.

Kudo nel 1956 [33] è il primo a proporre che la lignina inizia a decomporre intorno ai 280°C, mostra il massimo di velocità di decomposizione tra i 350 e i 450°C che termina a 500°C. Domansky nel 1962 [35], invece, analizza le curve D.T.A. di una lignina di una stessa pianta estratta con quattro metodi differenti. Egli conclude che la modalità di decomposizione risulta molto simile per tutte. Tang (1967) [36] propone una decomposizione in due stadi che seguono una cinetica del primo ordine per una lignina di abete caratterizzata da due energie di attivazione pari a 21 e 9 Kcal/mol.

Nel 1972 con il lavoro di Domburgs et al. [37] si pongono le basi per uno studio più approfondito e con una diversa metodologia rispetto al passato. Egli osserva che durante la pirolisi della lignina, nei primi stadi della degradazione si ha la rottura dei legami etere. Per studiare più a fondo questo fenomeno, invece di studiare la lignina, si sofferma sullo studio di composti dimerici caratterizzati da gruppi funzionali come quelli carbonilici, metossilici e fenolici. Questi composti ricalcano le principali strutture caratteristiche della lignina, e permettono di investigarne più facilmente la stabilità dei diversi legami e le possibili vie di formazione dei prodotti di pirolisi. Egli propone tre strutture di riferimento, figura 10:

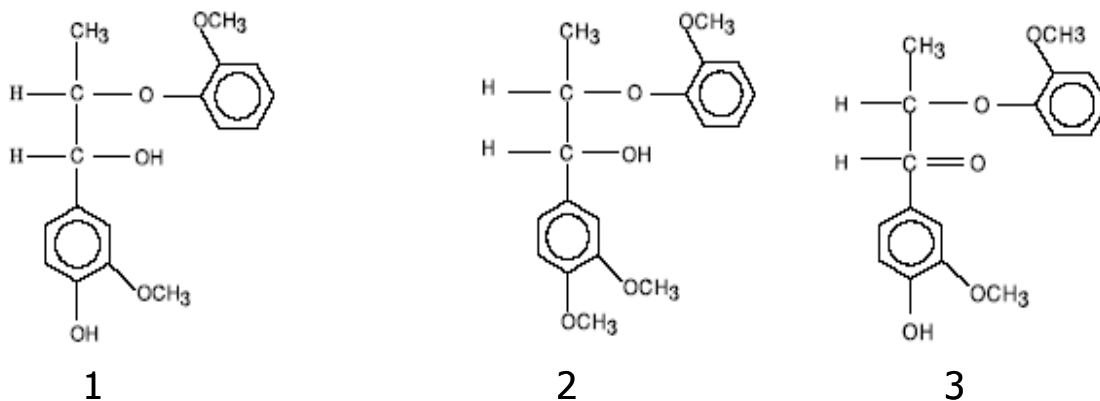


Figura10 Composti modello studiati da Domburg (1972)

Fra queste nota una stabilità termica crescente passando dal composto 1 al 3, con un massimo di velocità di decomposizione che si sposta da 210, a 285, a 300°C rispettivamente. Fra i prodotti di pirolisi il più abbondante in tutti e tre i casi risulta essere il guaiacolo, prodotto dalla rottura dei legami aril-eteri e alchil-aril-eteri.

Domburg diventa il capostipite e il punto di riferimento di molti studi simili, differenti solo nella struttura del dimero o trimetro utilizzata. Fra questi uno dei lavori più importanti risulta essere quello di Brezny et al. [38] che pirolizzano i seguenti composti (figura 11) in un range di temperatura compreso fra 275-315°C.

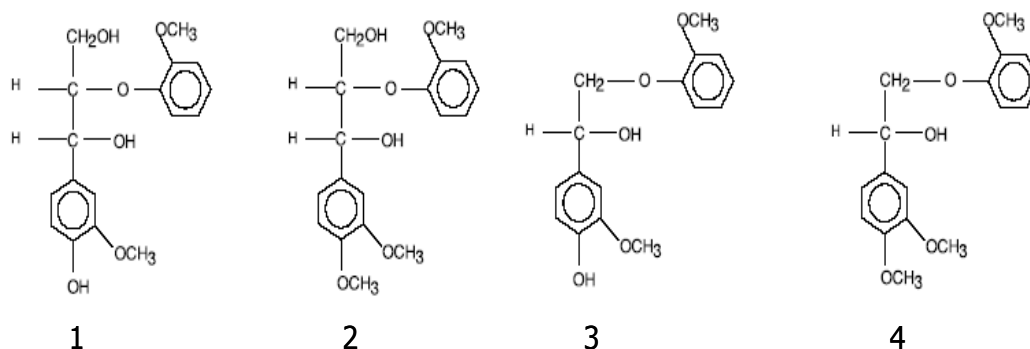


Figura 11. Composti modello studiati da Brezny (1983)

Fra i risultati più interessanti di questo lavoro è la scoperta dell'influenza sul cammino di reazione della presenza o meno di un sostituito metossile nella struttura fenolica. Si nota, infatti, come i due composti 2 e 4 reagiscano in maniera simile, in particolare risultando più difficoltosa la rottura del legame β-etero rispetto alla coppia caratterizzata da un metossile in meno.

Faix et al. [39] utilizzano composti modello più complessi, cioè dei composti trimerici per simulare in maniera più adeguata i legami alchil-aril-eteri delle lignine softwood e hardwood, come si può notare in figura 12.

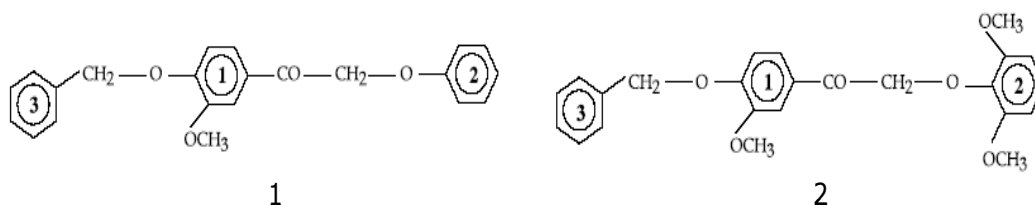


Figura 12. Composti modello studiati da Faix (1988)

In entrambi i composti modello il legame più labile risulta essere nella catena alchilica. Fra i prodotti di reazione si trovano principalmente siringolo, guaiacolo, vanillina, acetoguacone e catecolo. La presenza dei primi tre composti si può spiegare come risultato della rottura di legami etero.

Se da una parte la via aperta da Domburg, come appena visto, è stata molto seguita da ricerche successive, d'altra parte il filone riguardante la descrizione del comportamento durante pirolisi di lignine naturali estratte non è stato abbandonato.

Evans et al. nel 1986 [40] studiano diversi tipi di lignine caratterizzate da diversi metodi di estrazione. Si nota come le lignine softwood producano fra i tar principalmente alcol coniferilico, le hardwood quello sinapilico, quelle erbacee invece quello cumarilico.

Si trova anche una relazione fra procedura di estrazione della lignina e i prodotti fenolici ottenuti. Monolignoli sono predominanti fra le lignine native e milled-wood, mentre guaiacolo, siringolo e fenoli a più basso peso molecolare predominano nei metodi più severi (Kraft, Klason..).

Faix et al. nel 1988 [41] si soffermano sul ruolo dell'acqua durante la degradazione termica di abete e faggio. In entrambi i casi si nota come l'acqua prodotta derivi parzialmente dall'umidità assorbita dal campione, ma anche dalle reazioni di piroschissione. Le reazioni di disidratazione producono infatti nuovo legami C-C e sono la principale fonte di rilascio di acqua sopra i 290°C. Si nota inoltre come le lignine softwood risultino più facili da disidratare rispetto alle hardwood. Nel campo di temperatura fra 300 e 600°C si nota l'attività sia di radicali metili che metossili. Reazioni di deidrogenazione vengono invece

notate a temperature più elevate oltre i 500°C. Questo viene considerato l'ultimo step della pirolisi e segue una rimozione della parte ossigenata rimasta nel residuo.

Per una più completa descrizione del meccanismo di pirolisi si deve aspettare il 1997. Jakab et al. [42] presentano uno studio in cui si propongono i risultati della pirolisi di 16 lignine diverse estratte da biomasse, un ampio ventaglio di specie vegetali. Queste diverse lignine sono sottoposte a pirolisi alla stessa velocità di riscaldamento (20°C/min.). Questo studio si rivela importante non solo dal punto di vista sperimentale, ma anche per quel che riguarda il meccanismo proposto. Jakab propone che la decomposizione della lignina inizi con la rottura dei gruppi idrossili alifatici generando acqua e, in minor misura, formaldeide. Comunque il tipo di lignina ha una grande importanza sull'evoluzione del profilo dell'acqua, ciò indica la differente stabilità termica dei vari gruppi OH. La liberazione di tar inizia a 320°C e la formazione di prodotti come metil ed etil-guaiacolo viene spiegata non solo con la rottura di legami eteri o C-C, ma anche con reazioni di trasferimento di elettroni. Si nota come il metano viene rilasciato dai gruppi metossili a temperatura più alta rispetto al metanolo, mentre alle più alte temperature (>750°C) si assiste solo al processo di ulteriore charificazione con unico rilascio di CO e idrogeno.

La quantità finale di char prodotta risulta inversamente proporzionale alla presenza nella lignina di partenza di gruppi metossili e idrossili.

Amen-Chen et al. [43], presentano una summa dei principali meccanismi di degradazione della lignina. Concludono il loro lavoro, incentrato sulla produzione di fenoli e fenoli-derivati con la proposta di un meccanismo. Anche in questo caso il punto di partenza risulta essere la disidratazione dei gruppi OH lungo le catene alchiliche, seguito dalla rottura del legame β -O-4 etere. In seguito viene proposta l'eliminazione di gruppi carbonilici con la liberazione di gas leggeri e monossido di carbonio. In conclusione ci si aspetta che più un tipo di lignina presenta sostituenti sull'unità fenolica, maggiore sarà la sua reattività alle reazioni di pirolisi, minore sarà quindi la quantità di char prodotta.

Come si può notare facilmente, anche nel caso della pirolisi della lignina non manca una vasta letteratura in merito. Soprattutto si nota un interesse per quanto riguarda la proposta di meccanismi di reazione dettagliati, ma mancano, più che nella cellulosa, modelli di devolatilizzazione in grado di riprodurre, o addirittura prevedere, il comportamento di lignine sottoposte a pirolisi.

Sviluppo di un modello cinetico dettagliato

Il modello cinetico è di tipo dettagliato, capace di descrivere il processo di pirolisi di cellulosa e lignina, in assenza di interazioni gas-solido e di resistenze diffusive, sia termiche che materiali.

Il meccanismo si basa sull'individuazione di una serie di reazioni caratteristiche in grado di descrivere il degrado termico di ciascun componente. La pirolisi di lignina e cellulosa è un processo che si svolge in fase liquida. Grazie all'utilizzo di un discreto numero di pseudo-specie, rappresentative delle più grandi famiglie di composti, è stato possibile studiare una caratterizzazione del sistema. Nei prossimi paragrafi verranno illustrate le classi caratteristiche di reazioni dello schema cinetico, oltre ad alcuni esempi esplicativi per ciascuna struttura.

Costanti cinetiche

Le costanti cinetiche adottate nel modello provengono, ove possibile, da informazioni sperimentali proposte in letteratura. Per quelle reazioni i cui parametri cinetici non fossero noti, questi vengono stimati a partire da reazioni analoghe reazioni attraverso un criterio di similitudine. Spesso risulta più conveniente far riferimento a reazioni in fase gas, generalmente più studiate e valutare la trasposizione delle costanti di velocità attraverso correlazioni che tengano conto dell'operare in fase condensata.

Tali correzioni riguardano principalmente le reazioni di iniziazione e di terminazione. Le prime, infatti, sono caratterizzate da un'elevata energia di attivazione, mentre le seconde sono strettamente legate alla capacità di diffondere all'interno della fase liquida da parte dei composti.

All'energia di attivazione delle reazioni di iniziazione va sottratto un contributo pari, circa, al calore di vaporizzazione del composto. Il fattore di frequenza dell'espressione di Arrhenius, invece, risente di una correzione entropica che rappresenta la perdita di gradi di libertà della molecola a causa della resistenza opposta al moto dalla fase liquida circostante.

L'espressione della costante cinetica risulta quindi la seguente:

$$k_{liq} = k_{gas} \exp\left(\frac{-\Delta G_{gas \rightarrow liq}}{RT}\right) = k_{gas} \exp\left(\frac{-\Delta H_{gas \rightarrow liq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{gas \rightarrow liq}}{R}\right).$$

Per le reazioni di terminazione i fattori di correzione sono di tipo collisionale. L'espressione generica della costante di velocità è quindi:

$$k_t = 10^{12.8} \frac{T}{400} V_s \exp\left(\frac{-E_v}{RT}\right) \Phi^2 \quad [l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

dove Φ^2 è un fattore moltiplicativo che tiene conto di simmetria, risonanza, effetti di superficie e sterici. V_s è il volume molare della molecola o della unità di flusso caratterizzante il macro-agglomerato e risulta:

$$V_s = \frac{W}{\rho}$$

dove W è il peso molecolare della molecola o della unità di flusso e ρ è la densità del liquido.

Cellulosa

La pirolisi della cellulosa è un processo in fase liquida che interessa la catena polimerica caratterizzato da reazioni sia di tipo molecolare che radicalico.

Prendendo in considerazioni i precedenti lavori proposti in letteratura e in particolar modo quanto mostrato da Piskorz [27] è possibile cercare di individuare tre meccanismi principali di reazione a carico della struttura della cellulosa:

- un meccanismo che opera a bassa temperatura: la formazione di legami C-O-C intermolecolari con seguente ramificazione laterale della catena di cellulosa iniziale
- un processo di unzipping molecolare con formazione di levoglucosano, riconosciuto come il principale prodotto di pirolisi della cellulosa dalla grande maggioranza degli autori
- una serie di reazioni radicaliche di decomposizione della catena polimerica, con conseguente disidratazione e rilascio di gas.

A fianco di queste reazioni a carico della catena polimerica vanno poi ricordate le reazioni di pirolisi, sempre in fase liquida, che coinvolgono i prodotti ottenuti dalle reazioni primarie di decomposizione della cellulosa come il levoglucosano.

Nella figura 13 viene proposto un schema riassuntivo dei diversi processi coinvolti nella pirolisi

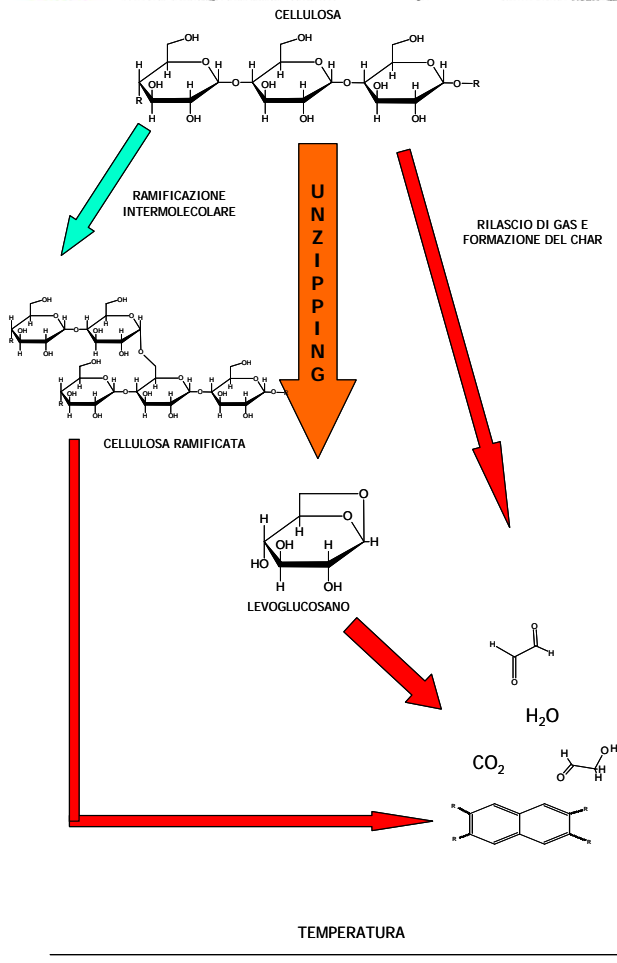


Figura 13. Schema riassuntivo delle principali vie evolutive della pirolisi

Come è possibile osservare nella figura 13 è mostrata indicativamente una scala di temperatura. I diversi processi di pirolisi risultano più o meno dominanti in base alle condizioni operative adottate.

Meccanismi di bassa temperatura

Cercando di analizzare cosa accade alle basse temperature ci si è rifatti allo studio di Broido [19]. Broido ha proposto che, in condizioni di pirolisi relativamente blanda (basse velocità di riscaldamento e temperature non superiori ai 250÷270°C), si possono verificare delle reazioni di condensazione intermolecolare. Queste reazioni interessano catene di cellulosa adiacenti e portano alla formazione di legami C-O-C tra queste catene con conseguente ramificazione della struttura polimerica. Questo comporta quindi l'instaurarsi di legami tra diverse molecole di glucosio diversi dal legame β -1-4, con la formazione di ramificazioni come mostrato in figura 14.

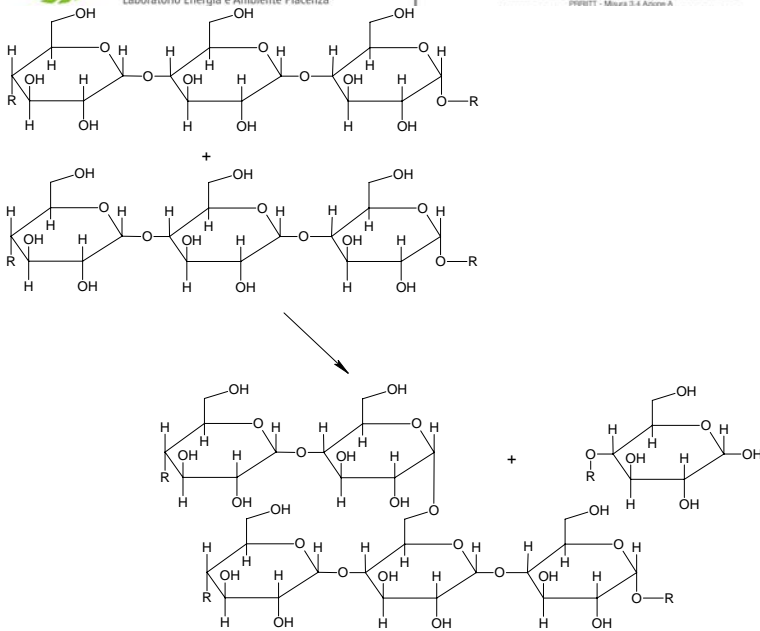


Figura 14. Ramificazione intermolecolare

Non è stato possibile fare riferimento ad a reazioni analoghe in letteratura, è stata così proposta la seguente espressione cinetica per questa reazione di tipo molecolare:

$$k = 1.5 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right) [\text{s}^{-1}]$$

Il fattore di frequenza tiene conto delle difficoltà entropiche che incontra la catena polimerica nel potersi disporre in modo adeguato a rendere possibile la reazione. La ramificazione finisce quindi per bloccare almeno parzialmente il processo principale di degrado termico: la depolimerizzazione. È infatti possibile vedere come i risultati di alcune simulazioni condotte a basse temperature, intorno ai 250 °C, mostrino una perdita di peso di poco superiore al 30%. Esaminando i prodotti della prova si osservano sostanzialmente due aspetti: la presenza nel residuo di circa il 65% di cellulosa ramificata e una produzione di levoglucosano più bassa di circa due terzi rispetto a prove a temperature superiori. Inoltre, pur essendo teoricamente interessate da reazioni di degrado radicalico che portano alla formazione di char e gas, la struttura ramificata risulta poco intaccata. Solo circa il 5% del peso iniziale ha subito questo tipo di reazioni formando char e rilasciando gas. Le reazioni che portano alla formazione di char ed al rilascio di gas leggeri e acqua è infatti di tipo radicalico. Queste reazioni, trattate più avanti, richiedono energie di attivazione più elevate, nonché la presenza di radicali nella fase reattiva che in queste condizioni risultano praticamente assenti. Ne risulta che, operando prove isoterme a bassa temperatura, si osserva una limitata depolimerizzazione e la formazione di un residuo debolmente disidratato (la composizione discosta di poco da quella della cellulosa). A 280°C il processo di devolatizzazione diventa più importante. Ciò è reso possibile dalla reazione inversa a quella di ramificazione.

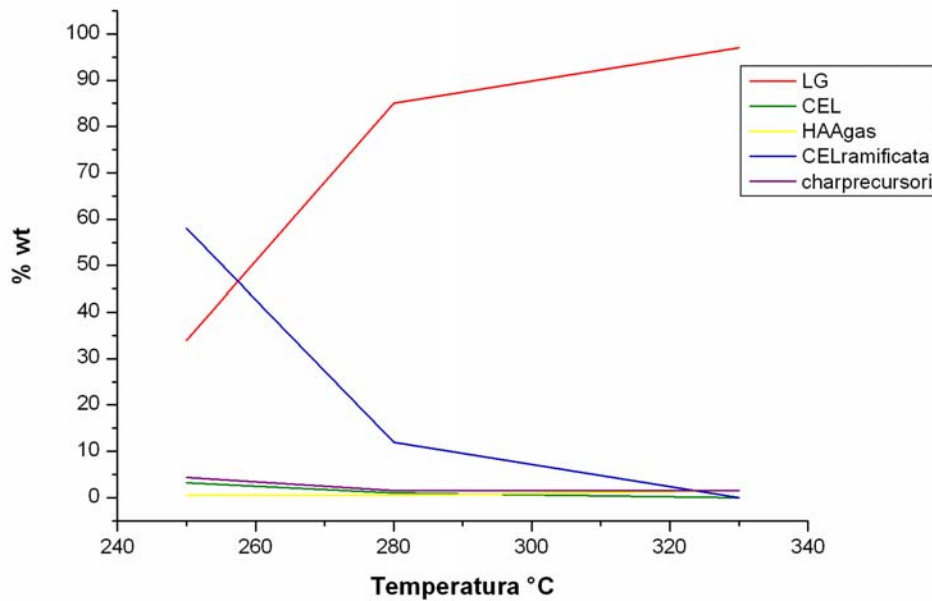


Figura 15 Confronto fra simulazioni isoterme a differenti temperature

In figura 15 si riportano i risultati di queste due simulazioni isoterme, a 250°C e 280°C, confrontate con prodotti ottenuti operando un'altra simulazione isoterma a temperatura superiori ,330°C, dove è possibile vedere ormai la totale assenza di cellulosa ramificata. Questa struttura a questa temperatura non è più stabile, si decompone rendendo possibile una depolimerizzazione quasi totale della catena.

All'aumentare della temperatura i legami intermolecolari si scindono permettendo il ritorno ad una struttura lineare, quindi in grado di procedere con il processo di unzipping. Questo processo di rottura delle ramificazioni è stato osservato per l'amido, si è così ritenuto di poterlo mutuare per la cellulosa. Anche in questo caso non sono state disponibili delle costanti cinetiche, è così stata proposta una cinetica del tipo

$$k = 2 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{39500}{RT}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

l'energia di attivazione è analoga a quella utilizzata per il processo di unzipping, essendo entrambi processo molecolari che comportano la scissione di un legame C-O-C. Questa reazione influisce soprattutto sulle prove dinamiche con basse velocità di riscaldamento: nelle prime fasi del degrado si rimane, infatti, per lungo tempo a temperature non elevate che favoriscono la ramificazione. Al crescere, però, della temperatura, il sistema scinde le ramificazioni e permette di procedere con la depolimerizzazione, come è possibile vedere nella figura 16.

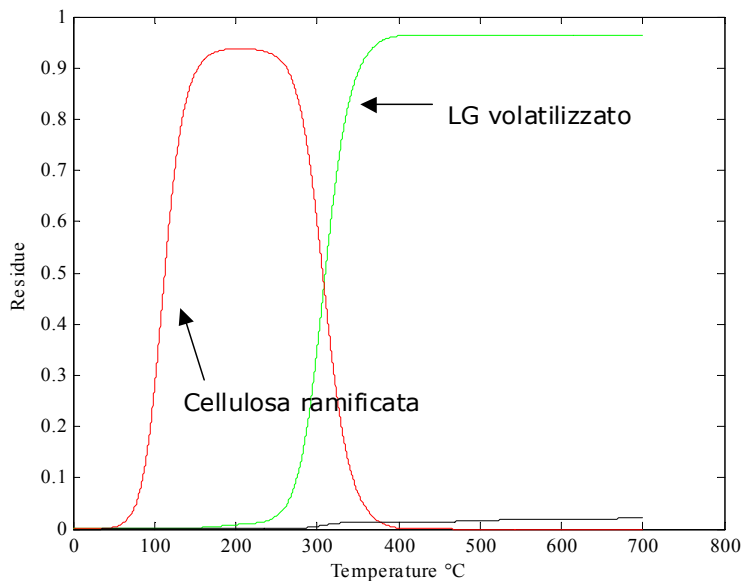


Figura 16. Frazioni massive a diverse temperature di una prova dinamica con riscaldamento di 1°C/min

Si può osservare come nelle prime fasi si abbia una rapida ramificazione, seguita oltre i 250°C, come proposto da Broido, da una progressiva deramificazione e formazione immediata di levoglucosano. Oltre i 400°C si osserva come la depolimerizzazione si possa ormai ritenere completata.

Potendo quindi riassumere graficamente in figura 17 cosa accade pirolizzando la cellulosa per temperature inferiori ai 250°C si può sottolineare una grande influenza della ramificazione intermolecolare con riduzione della selettività dell'unzipping.

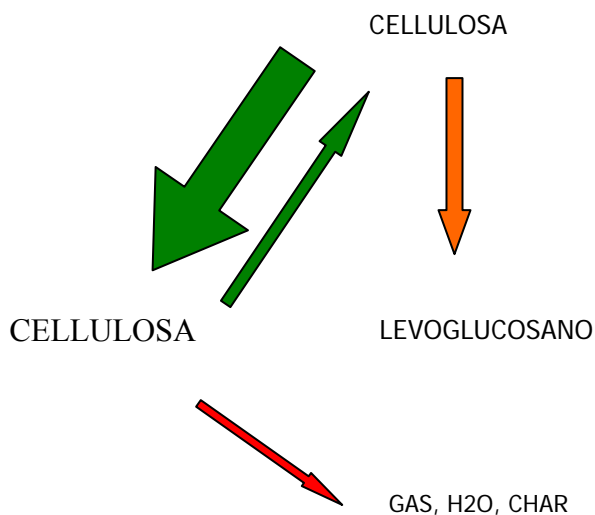


Figura 17. Reazioni a bassa temperatura

Meccanismi di media temperatura

Trova ampio riscontro in letteratura l'ipotesi che la principale via di degradazione della matrice polimerica della cellulosa, in assenza di alcuna azione catalitica dovuta a metalli alcalini, sia una reazione molecolare di depolimerizzazione. Questa ha origine ad un estremo della catena (chain-end depolymerization). La

catena di cellulosa segue un processo detto di unzipping liberando un anidrozucchero, il levoglucosano, accompagnato da suoi oligomeri a maggior peso molecolare, cellobiosano e cellotriosano.

Byrne [19] riporta un possibile schema di reazione per l'unzipping e la conseguente formazione di levoglucosano. In un primo step le unità terminali subiscono un passaggio di conformazione dell'anello a sei atomi da sedia a barca, figura 18.

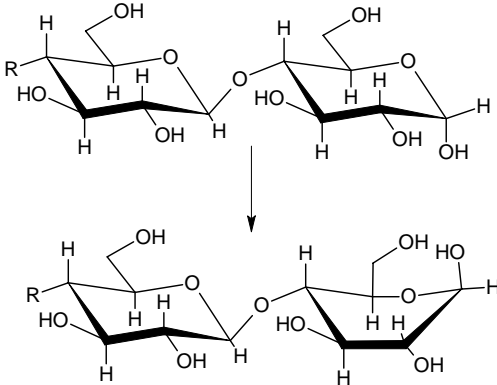


Figura 18. Transizione dell'anello terminale della catena dalla configurazione a sedia a quella a barca

In seguito si assiste ad un riarrangiamento intramolecolare che porta alla formazione di un nuovo gruppo terminale. Le unità terminali deidratano dando origine a levoglucosani legati alle estremità, figura 19.

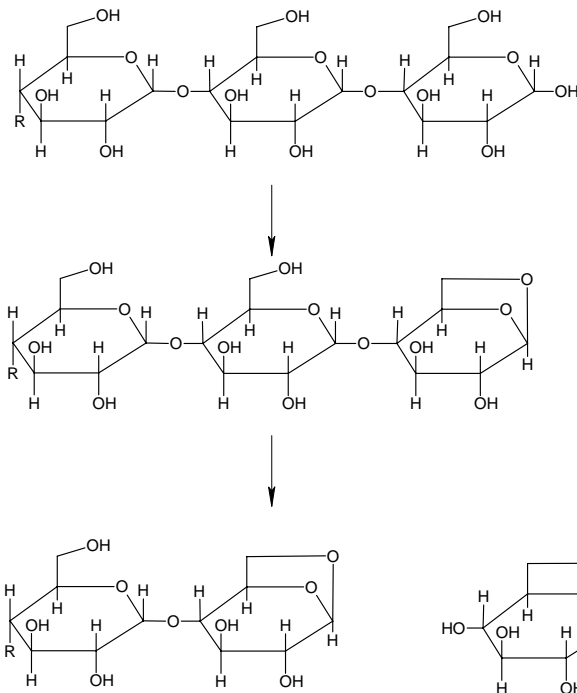


Figura 19. Unzipping della cellulosa e formazione del levoglucosano

Una volta formatesi, le unità terminali possono subire il processo di unzipping liberando una molecola di levoglucosano con una serie di riarrangiamenti interni che contemporaneamente portano alla formazione di una nuova unità terminale di levoglucosano che può così continuare il processo di unzipping.

Se la catena polimerica seguisse solo questa via evolutiva si assisterebbe unicamente alla formazione di levoglucosano e suoi oligomeri a più elevato grado di polimerizzazione come il cellobiosano e il cellotriosano. Ciò spiegherebbe quello che sostiene Ledè [32]: ottimizzando le condizioni operative della degradazione termica, si possono ottenere questi prodotti, con minima formazione di char.

Il processo di depolimerizzazione si ritiene operi per via molecolare. Rifacendosi ad alcuni precedenti lavori condotti sul degrado termico di alcune plastiche, come i policarbonati [69], sono stati riscontrati analoghi meccanismi di depolimerizzazione. Si è così deciso di adottare una cinetica di depolimerizzazione analoga del tipo:

$$k = 3.5 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{30500}{RT}\right) \quad [\text{s}^{-1}]$$

A temperature non troppo elevate, tra 300 e 500°C, è possibile osservare dalle simulazioni condotte come il levoglucosano risulti effettivamente il principale prodotto.

Il levoglucosano una volta formato può però seguire diversi percorsi evolutivi:

- evaporare
- subire la scissione dell'anello a sei con formazione di gas leggeri
- subire una disidratazione
- formare furani

la depolimerizzazione non porta quindi alla formazione di char direttamente dalla catena. Teoricamente se la catena non fosse interessata direttamente da altre reazioni si potrebbe ottenere solo levoglucosano. Viene riportata in figura 20 la frazione massiva di levoglucosano che abbandona la fase liquida in una serie di prove isoterme condotte a temperature via via crescenti. Le prove isoterme sono state simulate per un tempo sufficiente a far sì che i prodotti raggiungessero un loro valore asintotico.

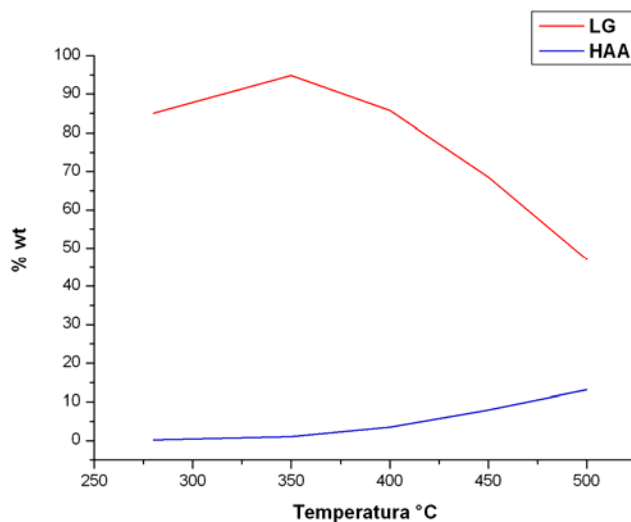


Figura 20. Frazioni massive di HAA e levoglucosano in diverse prove isoterme

La quantità di levoglucosano che lascia la fase liquida tende a diminuire al crescere della temperatura, in controtendenza con il comportamento dell'idrossiacetaldeide. Questa cresce al crescere della temperatura per due motivi: da una parte il levoglucosano che non riesce ad evaporare viene a sua volta coinvolto in reazioni di pirolisi, dall'altra aumentando la temperatura hanno maggior peso le reazioni radicaliche che interessano direttamente la catena polimerica.

Dall'analisi di sensitività operata a 400°C e riportata in figura 21 si osserva come il levoglucosano, una volta formato, passi quasi esclusivamente alla fase vapore abbandonando il teatro della reazione.

Le reazioni successive di degrado del levoglucosano risultano poco importanti.

La caratterizzazione dell'evoluzione del levoglucosano dipende anche dalla cinetica di evaporazione. Questo fenomeno risulta contemporaneo e competitivo alle reazioni chimiche. L'evaporazione è però fortemente influenzata da fattori di tipo sperimentale, quali le caratteristiche chimico-fisiche della specie in esame, la granulometria del campione utilizzato nelle prove sperimentali e la forma e dimensione del crogiolo usato.

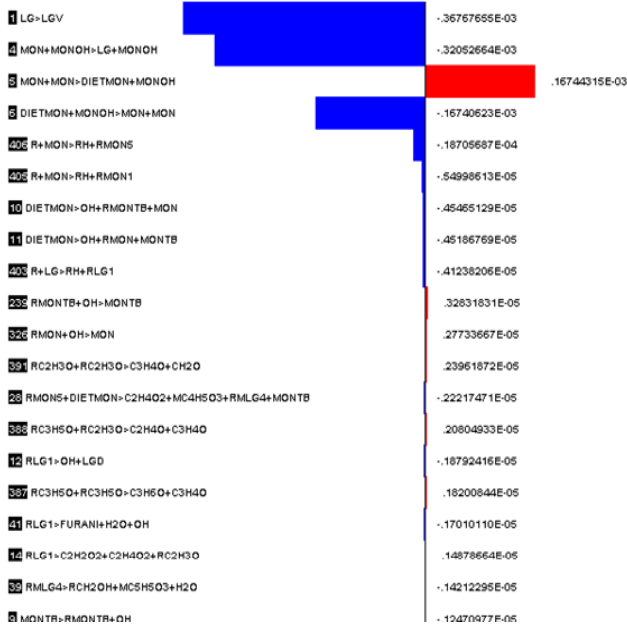


Figura 21. Analisi di sensitività sul levogluosano in fase liquida a 400°C

La velocità di consumo delle specie evaporate è descritta da una cinetica apparente, la cui costante di velocità è riconducibile ad una espressione di tipo Arrhenius. Il termine di consumo nel bilancio della specie *i*-esima è dato da:

$$D(X_i) = -D_o \cdot \exp\left(-\frac{E_{att.}}{RT}\right) \cdot \lambda \cdot \Delta X_i$$

ove:

D_o = coefficiente di diffusione

T = temperatura

$E_{att.}$ = energia di attivazione

R = costante universale dei gas

λ = lunghezza caratteristica della geometria del sistema

ΔX_i = differenza di concentrazione della specie *i*-esima tra il bulk ed il gas di trasporto.

In queste condizioni si ipotizza che la molecola in esame possa raggiungere la fase gassosa diffondendo attraverso la fase reagente uniformemente caratterizzata da una sua concentrazione media. Il processo diffusivo di molecole organiche in sistemi macromolecolari o polimerici è ricondotto ad un processo attivato termicamente. L'energia di attivazione rappresenta la capacità della molecola che diffonde di passare attraverso gli spazi vuoti del substrato. La lunghezza caratteristica è invece riferita allo spazio complessivo necessario alla molecola in esame per diffondere.

Nel caso del levogluosano è stata adottata un'espressione cinetica riconducibile a quelle adottate in un precedente lavoro su specie monofenoliche e bisfenoliche [69], e pari a:

$$D = 3 \cdot T \exp\left(-\frac{10000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

Per verificare la dipendenza del risultato sulla stima dei prodotti dalla costante di evaporazione, si può osservare in figura 22 il confronto fra due simulazioni a 420°C: la prima rispecchia la cinetica di

evaporazione comunemente adottata nel confronto coi dati sperimentali, la seconda la sfavorisce di circa la metà.

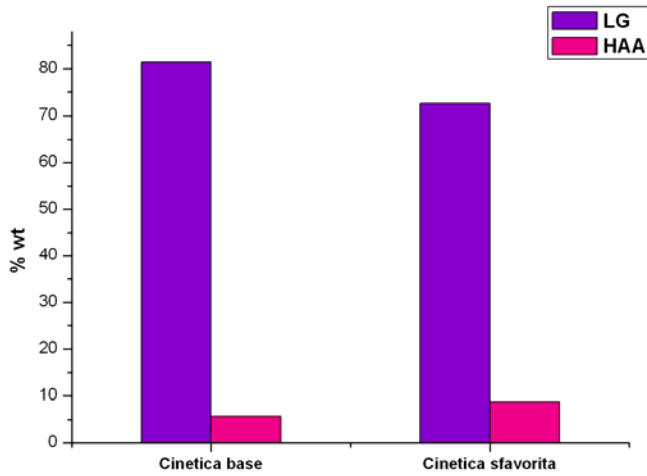


Figura 22. Confronto fra due diverse cinetiche

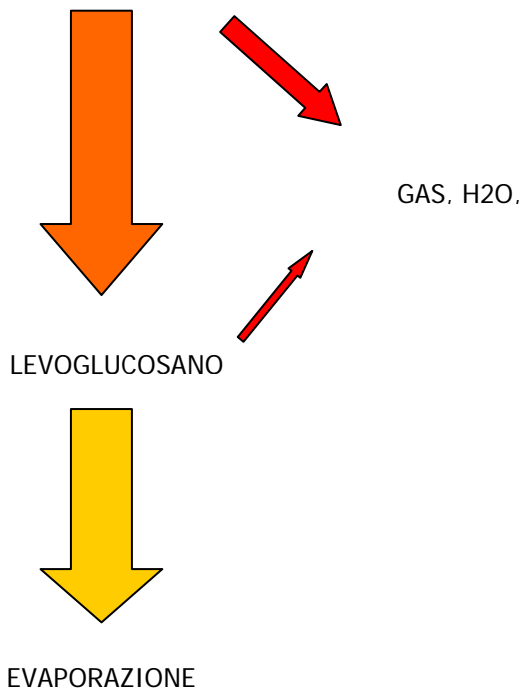


Figura 23. Reazioni a media temperatura

L'influenza dell'evaporazione non si può quindi trascurare: l'opportuna scelta di condizioni operative può o meno favorire un prodotto rispetto ad un altro.

Nella pirolisi si può quindi individuare un campo di temperature cosiddette intermedie che va dai 250°C fino ai 450°C dove il processo è caratterizzato principalmente dalla reazione di unzipping, come mostrato in figura 23. Le reazioni a carico della catena e del levoglucosano ancora in fase liquida verranno trattate nel prossimo paragrafo.

Meccanismi di alta temperatura

Con l'indicazione di reazioni di alta temperatura vengono indicate tutte quelle reazioni di carattere radicalico che interessano sia la catena stessa della cellulosa, anche se ramificata, sia il levoglucosano. Si tratta principalmente di reazioni di β -decomposizione, con un comportamento analogo per le diverse strutture interessate. Queste reazioni possono essere suddivise in due grandi classi: da una parte le scissioni del legame C-C, dall'altra la rottura del legame C-O. Esiste poi, anche se in misura minore, una possibile via evolutiva che porta alla formazione di eterocicli a cinque atomi con ossigeno: furani, furfuroli e furfurali.

Queste classi di reazioni procedono in seguito ad estrazioni di atomi di idrogeno legati all'anello di glucosio. I potenziali estrattori sono diversi, ma nelle prime fasi è particolarmente abbondante il radicale idrossile, un radicale molto aggressivo. Il radicale idrossile si genera dalle reazioni di inizio e nelle reazioni di disidratazione radicalica.

Per lo schema della cellulosa si è adottato una reazione di inizio che prevede la perdita di OH dalla catena della cellulosa, figura 24.

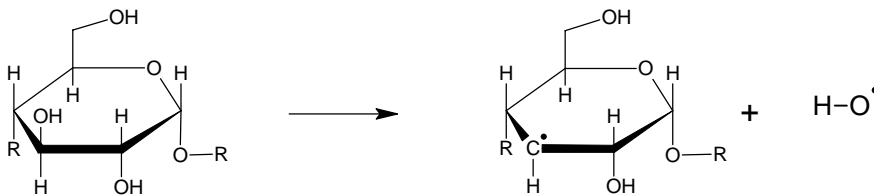


Figura 24. Reazione di inizio

Reazioni analoghe sono state considerate per la molecola di levoglucosano e per la cellulosa ramificata. La cinetica adottata per queste reazioni segue questa espressione:

$$k = 1.0 \times 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{62000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

questa cinetica fa riferimento a un'energia di legame C-OH di circa 120000 cal/mol trasposta in fase liquida secondo il metodo spiegato in precedenza. Questo valore è coerente con la reazione proposta da Dombrowsky [55]. Come visto precedentemente il processo principale di degrado è l'unzipping, di conseguenza queste reazioni cominciano ad aver importanza solo in condizioni operative più severe. La presenza di radicali porta quindi a reazioni di estrazione, in figura 25 ne è riportato un esempio.

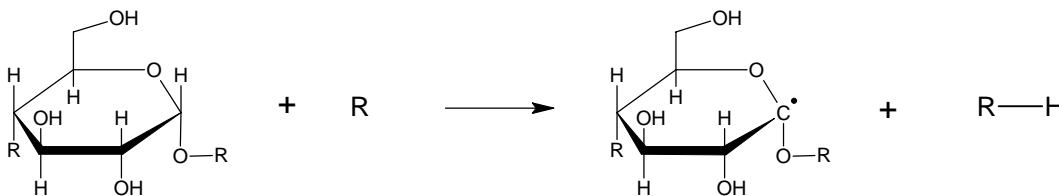


Figura 25. Reazione di estrazione

In questo range di temperatura sono presenti diversi radicali, alcuni particolarmente efficaci nell'operare questo tipo di reazione.

Il radicale più aggressivo risulta essere l'ossidrilico, per il quale è stata adottata una cinetica del tipo:

$$k = 1.0 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{3000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

Le costanti sono state mutuata della lavoro di Hoare e Patel, 1969 [58].

I possibili siti di estrazione si trovano sia sulla molecola di levoglucosano che sulla catena di cellulosa. I siti possono essere estratti con energie di attivazione simili; solo nel caso di strutture caratterizzate dalla presenza di un'insaturazione che potrebbe risuonare, l'estrazione risulta facilitata di 5000 kcal/kmole, figura 26.

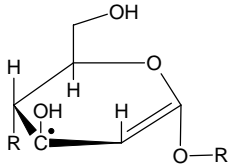


Figura 26. Esempio di radicale favorito dalla risonanza di un'insaturazione

La cellulosa una volta estratta può β-scindere il legame C-C e formare dei composti gassosi come idrossiacetaldeide, glicossalo e anidride carbonica, figura 27.

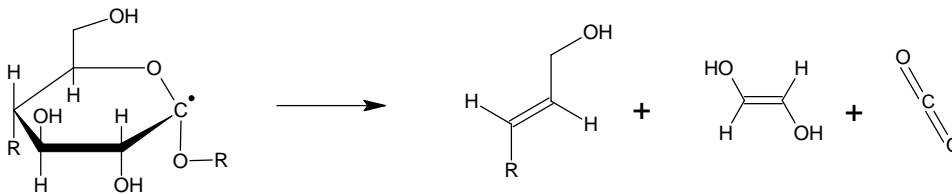


Figura 27. Scissione del legame C-C e formazione di gas leggeri

Reazioni analoghe β-scissione del legame C-C possono interessare radicali del levoglucosano. Per le cinetiche ci si è rifatti a quanto proposto in letteratura

$$k = 1.0 \times 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

La cinetica è stata mutuata dal lavoro di Warnatz per una reazione equivalente in fase gas [53]. Analogamente sono possibili reazioni di disidratazione del tipo mostrato in figura 28:

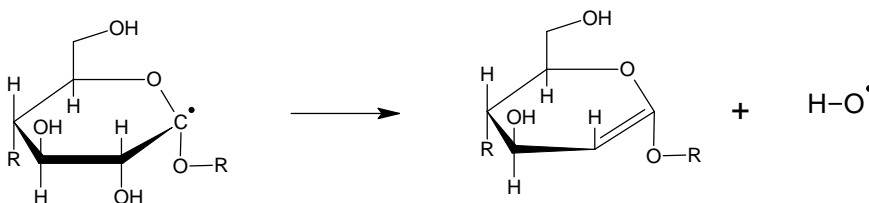


Figura 28. Reazioni di disidratazione

per queste reazioni, che comportano la rottura del legame C-O e portano al rilascio di un ossidrile si è adottata una cinetica del tipo (Diau e Lee [54]):

$$k = 1.0 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{25000}{RT}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

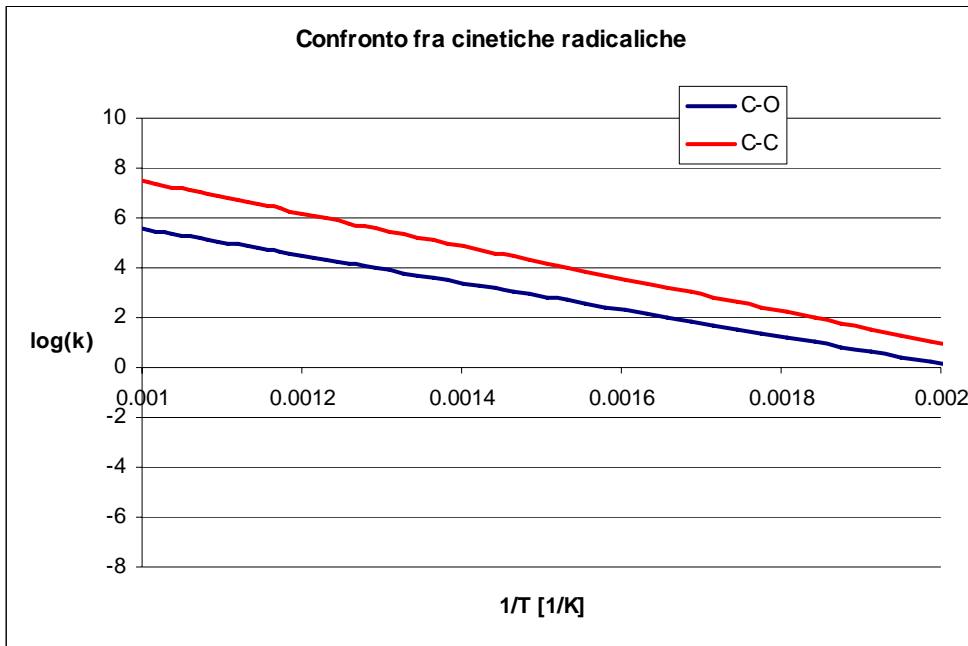


Figura 29. Confronto delle cinetiche di scissione C-C e disidratazione

I due processi (di rottura del legame C-O e C-H) risultano quindi competitivi. In figura 29 si riporta un confronto più preciso fra le due diverse costanti nel range di temperatura di interesse per queste classi di reazioni. Si nota come le scissioni del legame C-C risultino favorite su tutto l'arco di temperatura analizzato.

Sono poi possibili reazioni di riarrangiamento dell'anello di levoglucosano o di glucosio nella catena che portano alla formazione di furani e furfurali, figura 30.

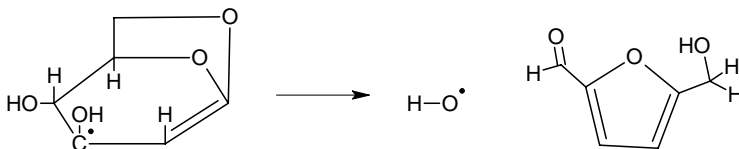


Figura 30. Meccanismo di formazione dei furani

Il contributo di queste reazioni non è importante per le medie e basse temperature, per le alte temperature, invece, diventa una via competitiva alla formazione di HAA, avendo in comune lo stesso precursore. In letteratura si pone attenzione su questa possibile via evolutiva laddove siano presenti nel processo di pirolisi possibili elementi catalitici come sali di metalli alcali (Na, K). In tal caso è stato osservato come questi elementi catalizzino questa via impedendo sostanzialmente la depolimerizzazione. Nel modello proposto si è ritenuto di poter utilizzare una cinetica del tipo:

$$k = 1.0 \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

la cinetica è analoga a quella proposta per le β -decomposizioni, ma con un fattore di frequenza inferiore, per poter descrivere la maggiore difficoltà richiesta dal riarrangiamento dell'anello, e con un energia di attivazione superiore, essendo richiesta la formazione di un anello a cinque atomi di carbonio.

Come illustrato nel precedente paragrafo le reazioni di rottura dell'anello della cellulosa e del levoglucosano rappresentano le due vie che portano alla formazione di idrossiacetaldeide.

Dall'analisi di sensitività a due diverse temperature riportata in figura 31, si può notare come la via principale di formazione di idrossiacetaldeide sia quella derivante dalla rottura dell'anello di levoglucosano. A temperature più elevate, infatti, la rottura radicalica del levoglucosano diventa via via più competitiva con l'evaporazione. A più alta temperatura si nota inoltre, come detto in precedenza, una maggiore influenza della via competitiva che porta alla formazione di furani.

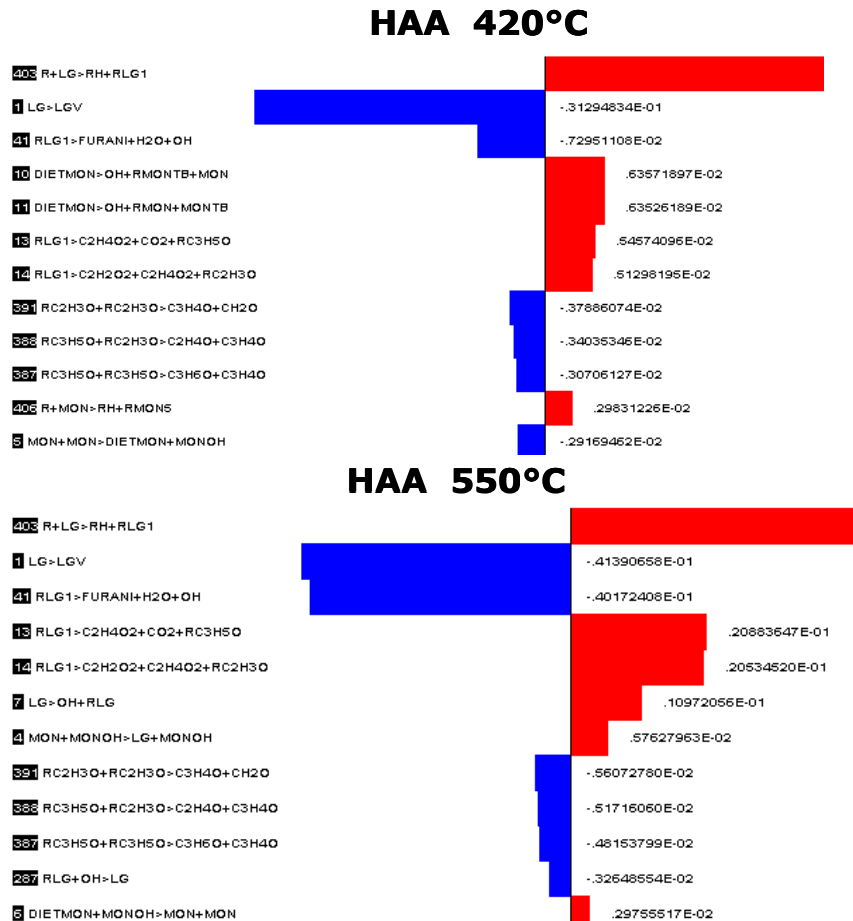


Figura 31. Analisi di sensitività per l'idrossiacetaldeide a 420 e 550°C

Vengono di seguito riportati i risultati di alcune prove condotte in condizioni isoterme dove si mostra come per alte temperature di reazione il sistema produca una maggiore quantità di HAA, a scapito del rilascio di levoglucosano.

Dalla figura 32 si può notare come, al crescere della temperatura, la quantità di gas aumenti, grazie alle reazioni radicaliche. Sostanzialmente si può assumere che, per alte temperature il degrado termico consista in un attacco diretto alla struttura del levoglucosano e della cellulosa già parzialmente degradata, con formazione di radicali e rilascio di gas, figura 33.

I processi di degradazione vedono prevalere le β -scissioni di legami C-C e il rilascio di gas leggeri, rispetto a reazioni di disidratazione.

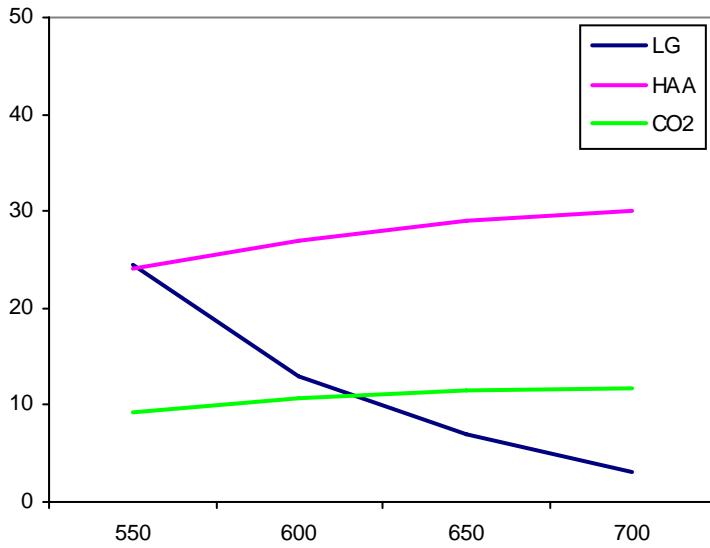


Figura 32. Rilascio di levoglucosano e gas in isoterme ad alta temperatura

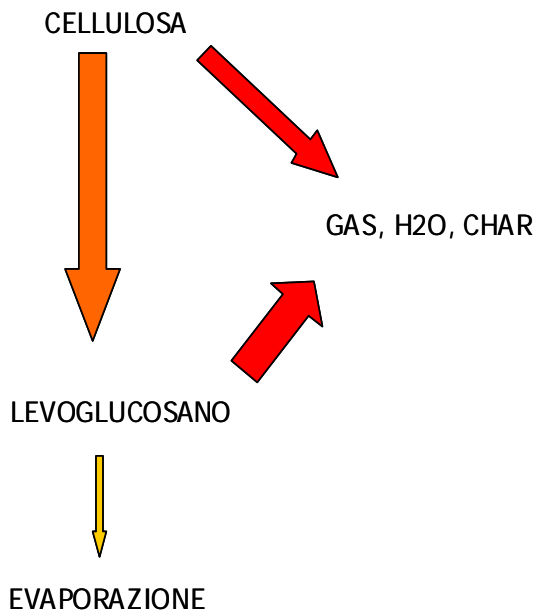


Figura 33. Reazioni di alta temperatura

Altre classi di reazioni

Tra le altre classi di reazioni coinvolte nel meccanismo vanno ricordate le addizioni di radicali su legami insaturi, figura 34.

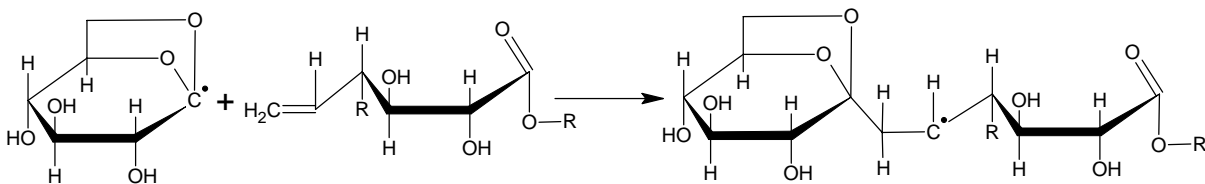


Figura 34. Addizione di radicale su legame insaturo

Questa classe di reazioni è coinvolta nei processi di accrescimento del char, ma il contributo fornito non è molto ampio, visto la bassa percentuale di residuo prodotta dalla cellulosa sottoposta a pirolisi. Per queste reazioni è stata adottata la seguente espressione cinetica:

$$k = 1.0 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{20000}{RT}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Infine sono presenti le reazioni terminazione. Le costanti cinetiche stimate sono riportate di seguito (tabella) e variano a seconda che il radicale faccia parte di una catena polimerica o sia costituito da un piccolo frammento. Si è supposto in maniera ragionevole che i radicali di catena $[R_1\bullet]$ diano composti non volatili $[M_1]$, mentre i radicali più piccoli $[R_2\bullet]$ possano ricombinarsi a dare specie volatili di diversa natura $[M_2]$ oppure reagire con radicali di catena $[R_1\bullet]$ dando composti non volatili $[M_1]$.

Reazione	Fattore di frequenza [l /mol s]	Energia di attivazione [cal/mol]
$[R_1\bullet] + [R_1\bullet] \rightarrow [M_1]$	$1,0 \times 10^7$	20000
$[R_2\bullet] + [R_2\bullet] \rightarrow [M_2]$	$1,0 \times 10^9$	3000
$[R_1\bullet] + [R_2\bullet] \rightarrow [M_1]$	$1,0 \times 10^8$	10000

Tabella. Cinetica delle reazioni di terminazione

L'elevata energia di attivazione caratteristica delle terminazioni fra i radicali di catena si spiega con il già citato controllo diffusivo dovuto al fatto che le reazioni si verificano in fase liquida.

Lignina

La lignina è un polimero frutto di successive poliaddizioni caratterizzata da una struttura difficilmente identificabile: non è infatti possibile ricondursi ad una struttura lineare come nel caso della cellulosa. A differenza della cellulosa non è quindi possibile identificare un meccanismo preferenziale e caratteristico di decomposizione termica, come l'unzipping. Nel modellare il processo di pirolisi si è così fatto ricorso a diverse classi di reazioni molecolari e radicaliche. Prima di cominciare a discutere nel dettaglio il modello è necessario illustrare lo studio condotto nella ricerca degli pseudocomponenti adatti a descrivere il processo di degrado termico di questa macromolecola irregolare.

Scelta degli pseudocomponenti

Come già ricordato la macromolecola della lignina appare molto complessa e difficilmente riconducibile ad una semplice struttura media. Queste sono difficilmente implementabili all'interno di uno studio cinetico dettagliato sia sotto il profilo del numero di specie interessate che per l'enorme numero di reazioni coinvolte. In letteratura sono proposti alcuni possibili forme di classificazione: dalla più semplice analisi elementare della lignina, all'abbondanza di gruppi metossili legati alla struttura fino all'identificazione dell'abbondanza relativa delle diverse classi di legami presenti nella struttura. Il legame chiamato β -O-4 sia la struttura maggiormente presente per i diversi tipi di lignina, figura 35.

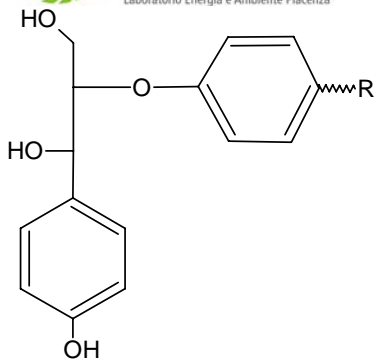


Figura 35. Legame β -O-4

Si quindi ritenuto di poter utilizzare degli pseudocomponenti che ricalcassero la struttura di questo legame. Si è così identificata una struttura di base rappresentativa riportata in figura 36. Questa figura mostra due sostituenti: R_1 ed R_2 . R_1 rappresenta o un gruppo carbonioso o un gruppo metossile, R_2 rappresenta un atomo di idrogeno o ancora un metossile.

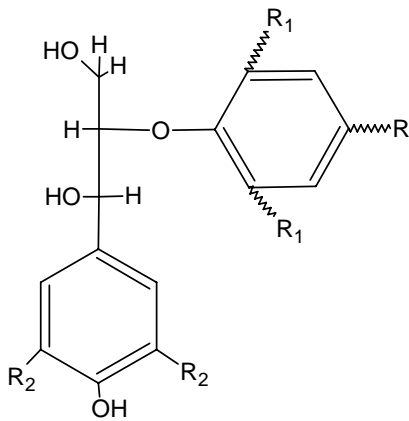


Figura 36 La struttura *Hardwood* e *Softwood* proposte. $R_1 = C$ o OCH_3 ; $R_2 = H$ o OCH_3

Il poter usufruire di diversi sostituenti è una necessità legata alla natura stessa della lignina vegetale: la variabilità della lignina naturale è molto elevata e l'utilizzo di un solo pseudocomponente nel processo di degrado non sarebbe stato in grado di descriverla. Sempre dalla letteratura emerge come l'elemento discriminante tra lignine di tipo *hardwood* e *softwood* sia l'abbondanza di gruppi metossile. Potendo così sfruttare le diverse sostituzioni possibili della struttura mostrata in figura 36 sono stati proposti 2 pseudocomponenti limite, figura 37.

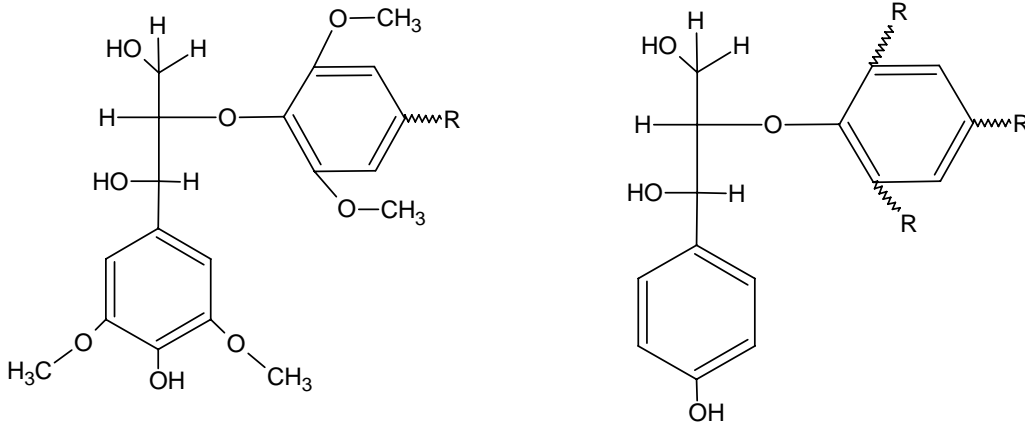


Figura 37. Lo pseudocomponente hardwood e quello softwood

Una struttura completamente sostituita da gruppi metossile rappresenta le caratteristiche delle lignine hardwood, una in cui non è presente alcun gruppo metossile rappresenta le lignine softwood. Lo pseudo-componente delle softwood risulta più compatto, essendo assenti i metossili e presenti in numero maggiore i legami intramolecolari. Questa maggiore compattezza si traduce in un maggior residuo carbonioso simulato dal modello durante il processo di pirolisi. Questo comportamento è analogo a quello che accade nella macromolecola naturale lignina dove è stato riscontrato come la maggiore o minore abbondanza di gruppi metossili si traduca in una più o meno abbondante presenza di legami intramolecolari, da ciò discende il differente comportamento in fase di pirolisi [42]. Più avanti verranno illustrate le proposte avanzate per poter caratterizzare una lignina reale attraverso questi due pseudocomponenti.

Operare una caratterizzazione di lignine naturali con solo questi due pseudocomponenti non è però ancora possibile. L'ipotesi in prima battuta più ragionevole per descrivere una lignina naturale è quella di riprodurre la composizione percentuale di carbonio, idrogeno e ossigeno, attraverso la ripartizione dei diversi pseudocomponenti.

Per operare una tale caratterizzazione è necessario avere almeno tre pseudocomponenti di diversa composizione. In questo modo è possibile individuare una zona, all'interno di un diagramma triangolare C-H-O al cui interno si dispongono le diverse lignine naturali, secondo la loro composizione.

Si sono così individuati tre pseudocomponenti: uno basato sulla struttura softwood, gli altri due sulla struttura hardwood prima presentata.

Nell'appendice I sono riportati i 3 pseudocomponenti utilizzati, con le loro ripartizioni C-H-O e la loro posizione nel diagramma C-H-O, oltre ad una tabella che mostra i risultati della ripartizione effettuata per le sedici lignine proposte da Jakab [42].

Modello cinetico

Analizzando il degrado termico della lignina si possono individuare tre principali fasi reattive: una prima fase di degrado molecolare con decomposizione parziale delle strutture alifatiche presenti nella molecola, una fase intermedia con rilascio di tar di tipo fenolico attraverso reazioni di tipo radicalico ed infine processi di rilascio di monossido di carbonio dalla matrice del residuo.

Le prime reazioni, già in parte trattate nel precedente paragrafo, simulano una prima fase di degrado delle strutture più labili all'interno della macromolecola. Questo primo degrado rende accessibile la parte più refrattaria che viene successivamente attaccata da reazioni di tipo radicalico, figura 38.

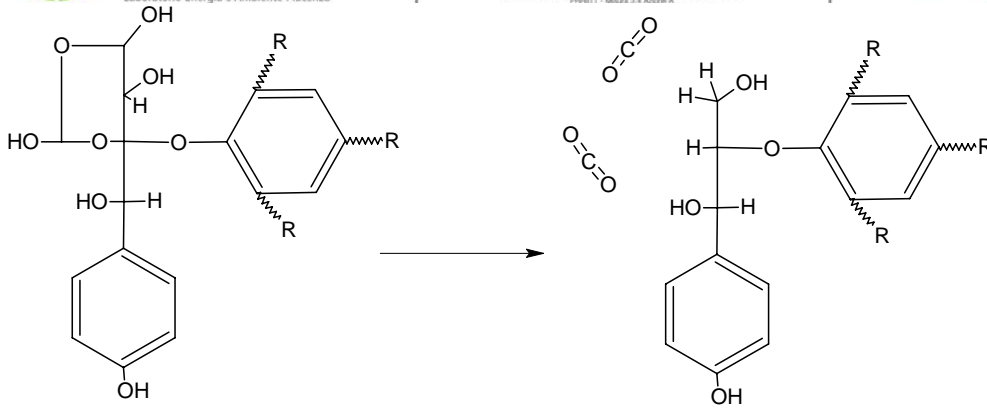


Figura 38. Perdita di gas molecolare

In figura 39 è riportata uno schema che sintetizza le reazioni che interessano al lignina, sulla sinistra è presente la direzione di crescita della temperatura.

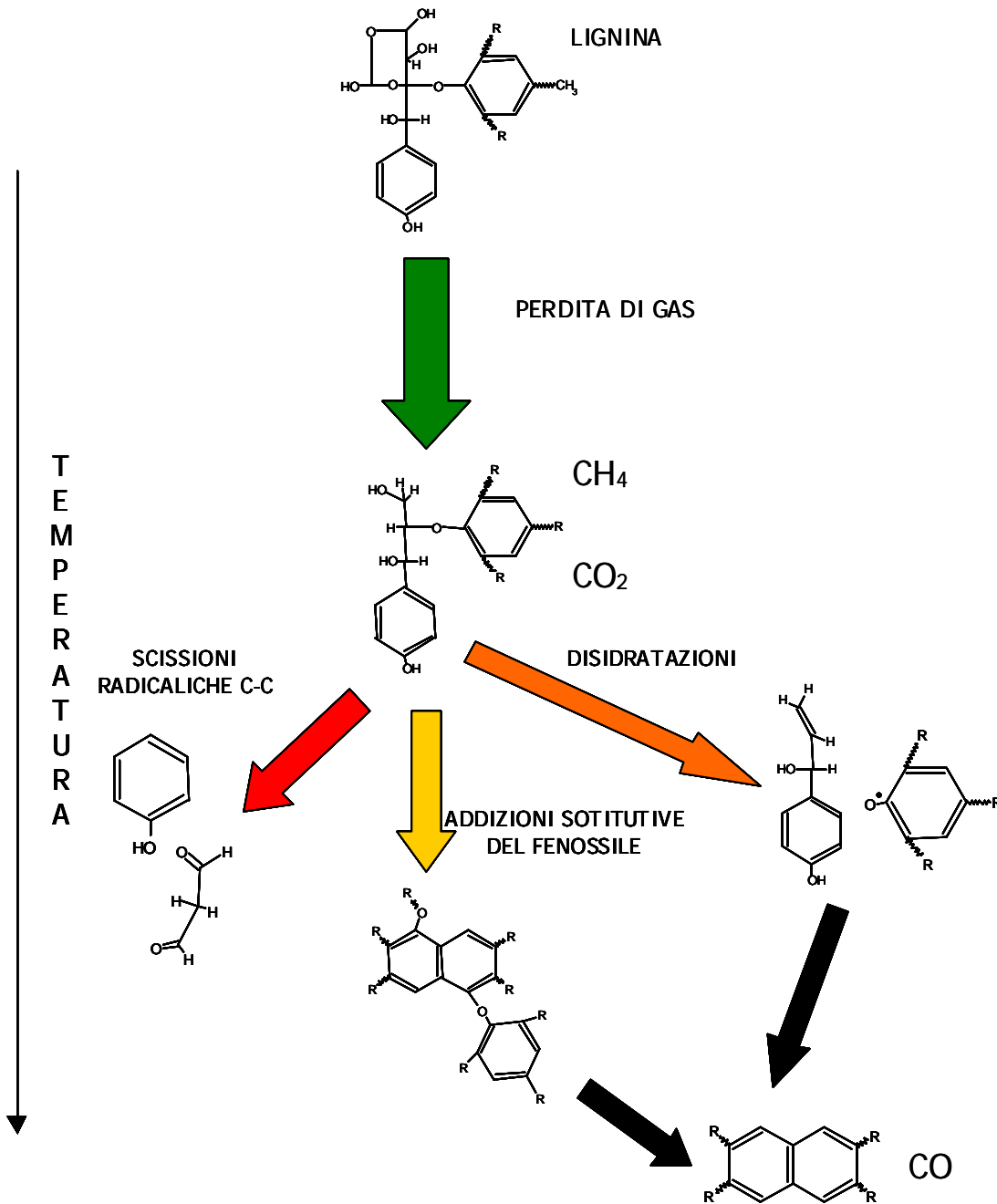


Figura 39. Schema dei percorsi reattivi della lignina

Per le reazioni di perdita di questi gas, si è fatto riferimento a una cinetica di rilascio di CO₂ di tipo molecolare a bassa temperatura proposta nel caso dei policarbonati [69].

$$k = 1.0 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Anche in questo caso l'acqua è presente come impurità.

Il risultato quantitativo di queste reazioni di bassa temperatura si nota in figura 40. Le analisi sono condotte con una lignina di composizione media (55 LINCES, 20 LINH, 25 LINO, vedi appendice I).

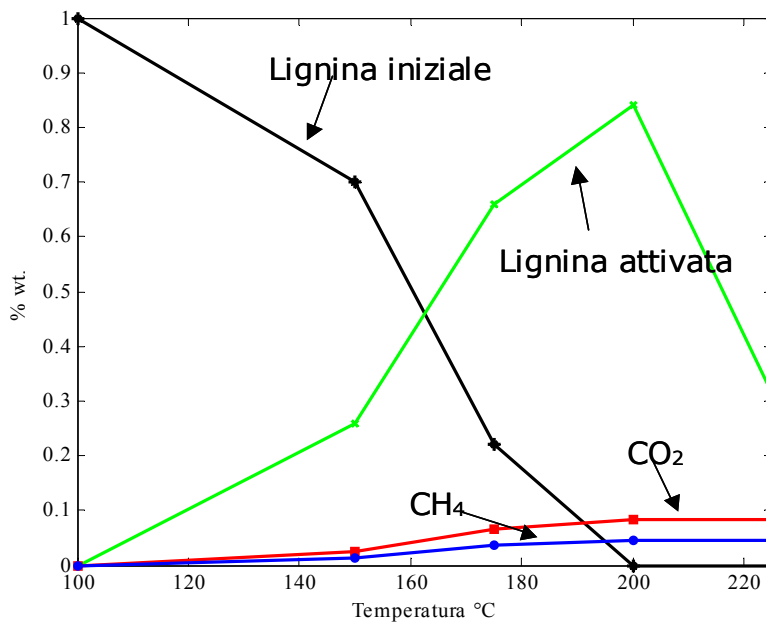


Figura 40. Evoluzione della lignina di partenza e dei principali prodotti a bassa temperatura

Si può notare come la decomposizione cominci ad aver effetto superati i 150°C e operi in una finestra di temperatura piuttosto breve: a 200°C la lignina iniziale si può ritenere già completamente degradata. Appena superati i 200°C il processo molecolare può considerarsi poco competitivo e cominciano a risultare importanti i processi degradativi di natura radicalica.

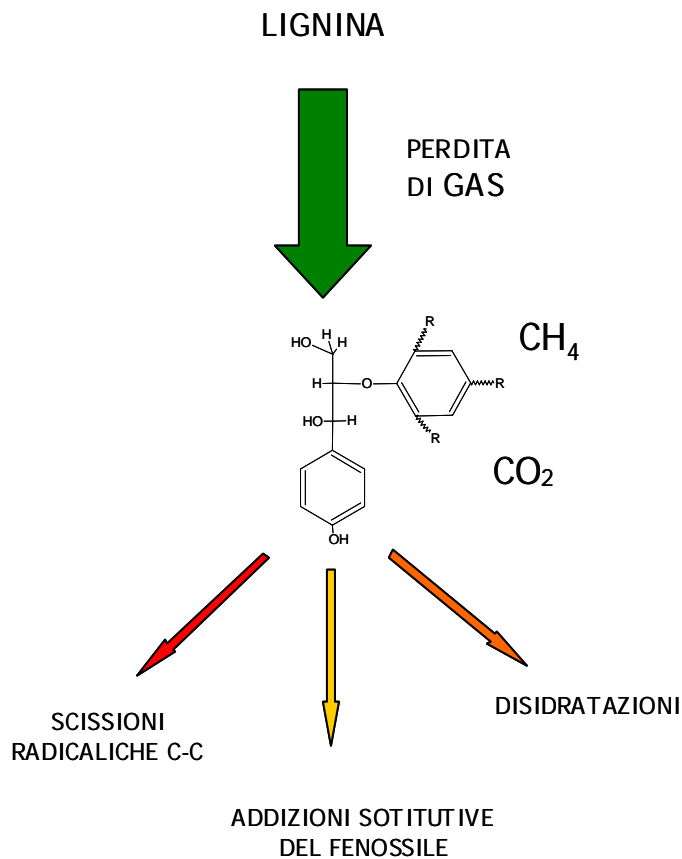


Figura 41. Reazioni caratteristiche a bassa temperatura

Si può quindi cercare di sintetizzare ciò che accade operando una pirolisi a bassa temperatura osservando la figura 41. La struttura ottenuta risulta stabile per temperature non superiori ai 200°C, a temperatura più elevata cominciano ad intervenire altri processi.

Come detto in precedenza, sopra i 200°C cominciano a prevalere le reazioni di tipo radicalico. Le classi di reazioni che finiscono per interessare le due strutture rimaste dopo la perdita di gas, lo pseudocomponente hardwood e softwood, sono sostanzialmente le stesse. Non vi sono significativi differenze dovute alla presenza o meno di gruppi metossili. L'unica classe di reazioni peculiari è quelle delle addizioni sostitutive come verrà illustrato più avanti.

Sia per la struttura hardwood che softwood è stata proposta una reazione di inizio che porta alla rottura di un legame C-O con il rilascio di un radicale fenossile, questa ipotesi incontra ripetuti riscontri in letteratura [42], [43], ed è riportata in figura 42.

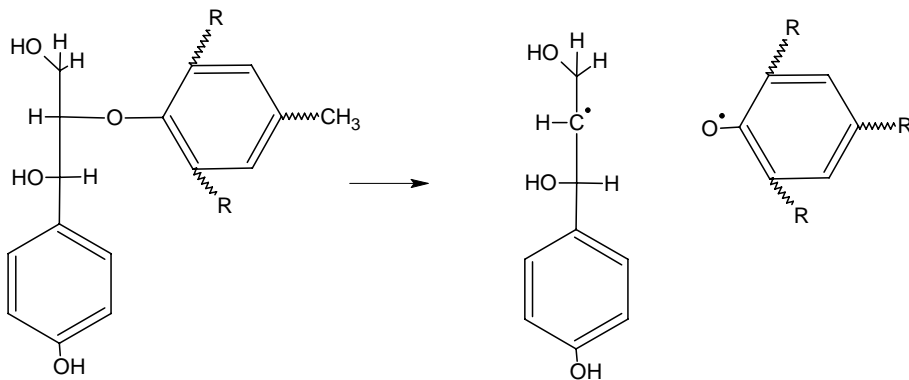


Figura 42. Reazione di inizio

La cinetica proposta per questa reazione di inizio è identica sia per le softwood che per le hardwood e ha la seguente espressione:

$$k = 1.0 \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{42000}{RT}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Cinetiche per reazioni analoghe in fase gas sono state proposte da Back [57], ma con energie di attivazioni superiori. Si è considerato di poter ridurre l'energia di attivazione di circa 10000 kcal/kmole in modo da adattare al caso di reazioni condotte in fase liquida.

Come si può notare le energie di attivazione coinvolte sono molto inferiori a quelle proposte per la cellulosa. Ciò può essere spiegato considerando la struttura della lignina: questa si presenta come una macromolecola disordinata, rispetto alla struttura polimerica lineare della cellulosa. In questa struttura disordinata è più facile rendere accessibili quei legami detti "weak links" dai quali può avere inizio la decomposizione.

Una volta disponibili i primi radicali nel teatro reattivo cominciano ad aver origine reazioni di estrazione sia sulle strutture della lignina che sui tar che, una volta formati, non sono ancora in grado di evaporare. Anche all'evaporazione dei tar della lignina si possono estendere i ragionamenti fatti per il levoglucosano nel caso della cellulosa.

Per quel che riguarda le cinetiche di estrazione, anche in questo caso le costanti adottate sono analoghe a quelle proposte per cellulosa ed emicellulosa. La principale differenza è costituita dall'estrazione di idrogeno da siti fortemente favoriti per risonanza.

Una volta formati i radicali per estrazione questi possono evolvere sostanzialmente in due modi: scindere il legame C-C con una cinetica analoga a quanto è stato proposto per la cellulosa:

$$k = 1. \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

altrimenti, ove possibile, possono disidratare rilasciando un radicale ossidrilico secondo la cinetica:

$$k = 1. \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{25000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

queste espressioni cinetiche risultano sempre ricavate da reazioni analoghe proposte per la fase gas, illustrate precedentemente nel paragrafo della cellulosa.

Le reazioni di β -decomposizione contribuiscono alla formazione di tar più pesanti a partire dalla struttura della lignina stessa, figura 43, e in parte contribuiscono alla formazione dei volatili più leggeri come il fenolo e il siringolo, decomponendo i tar più pesanti, figura 44.

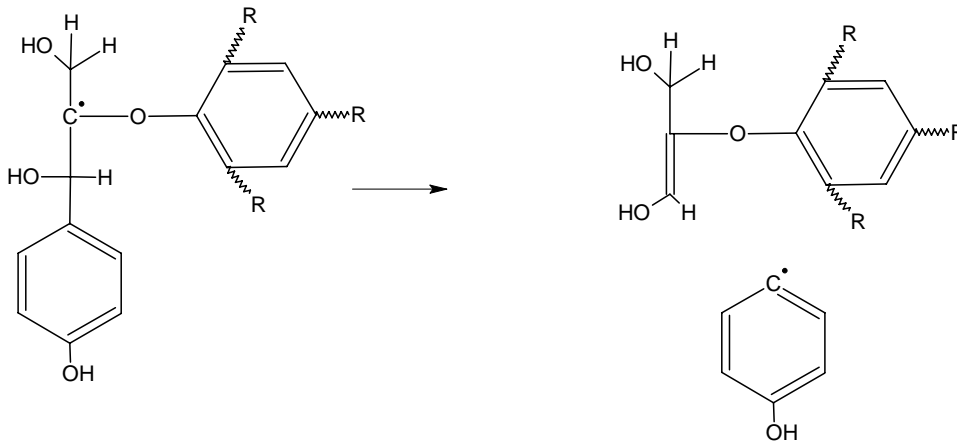


Figura 43. Formazione del radicale del fenolo per β -decomposizione della lignina

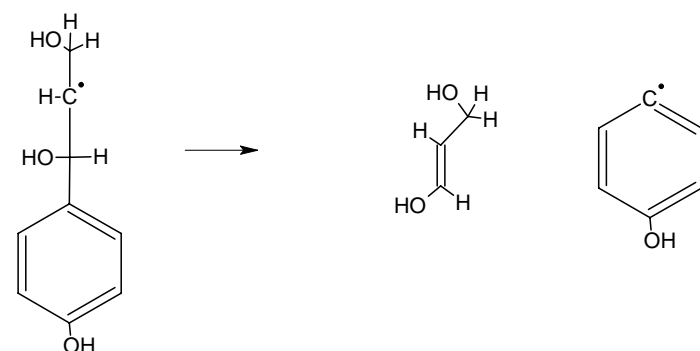


Figura 44. Decomposizione di un tar pesante C_9 a fenolo e prodotti volatili

Competitivamente a queste reazioni di scissione dei legami C-C e C-O, in un ambiente di reazione come quello considerato dove sono molto abbondanti radicali di tipo fenossilico, si può assistere a reazioni di addizione sostitutiva. A temperature non troppo elevate i radicali fenossili sono in grado di operare delle addizioni sostitutive come quelle mostrate in figura 45.

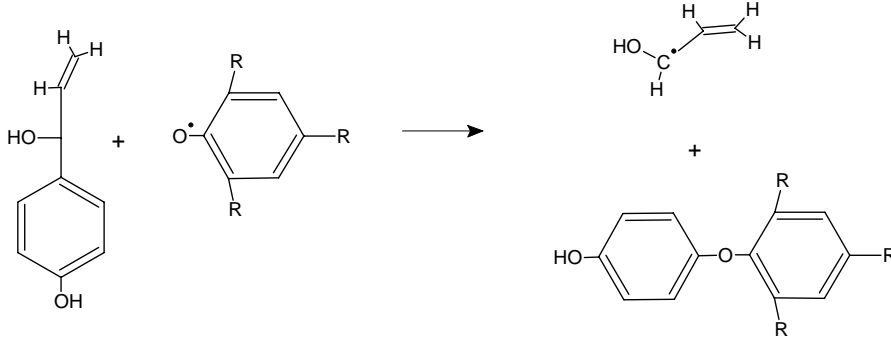


Figura 45. Addizione sostitutiva di un radicale fenossile

Le cinetica proposta per questo tipo di reazione è del tipo:

$$k = 1. \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{29000 \div 31000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

a seconda che il radicale derivi da strutture hardwood o softwood. Nel primo caso si è ritenuto che per il minor impaccamento il radicale riesca a diffondere meglio e necessiti quindi di un'energia di attivazione inferiore rispetto al corrispettivo softwood. Le costanti sono state stimate riferendosi al lavoro di Khachatryan et al. [56].

Questo tipo di reazione contribuisce alla degradazione dei tar più pesanti contribuendo alla formazione di gas leggeri. In figura viene mostrata l'analisi dei flussi condotta a 300°C e mostra l'influenza dei diversi processi nella formazione del radicale del siringolo. Si nota come le reazioni di scissione del legame C-C siano predominanti, figura 46.

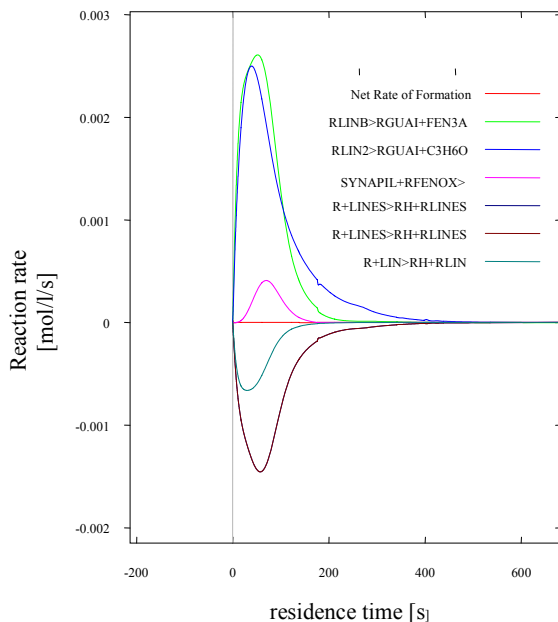


Figura 46. Analisi dei flussi per il radicale del siringolo condotta a 300°C

Dall'analisi dei risultati, ottenuti sempre dalla simulazione condotta a 300°C si può vedere come la struttura dei due pseudocomponenti hardwood e softwood sia completamente degradata intorno ai 300°C. Ormai le strutture hanno subito una prima degradazione e nel residuo rimangono sia tar non ancora evaporati, ma soprattutto i precursori del char. Tra questi sono presenti strutture di policondensazione con ancora dei gruppi metossili sull'anello. I radicali fenossili possono operare delle addizioni sostitutive anche rispetto a questi gruppi liberando un radicale precursore del metanolo, figura 47. Perché possa

avvenire questa tipologia di reazione deve essere presente almeno uno dei due pseudocomponenti basati sulla struttura hardwood, l'unica che contiene gruppi metossile.

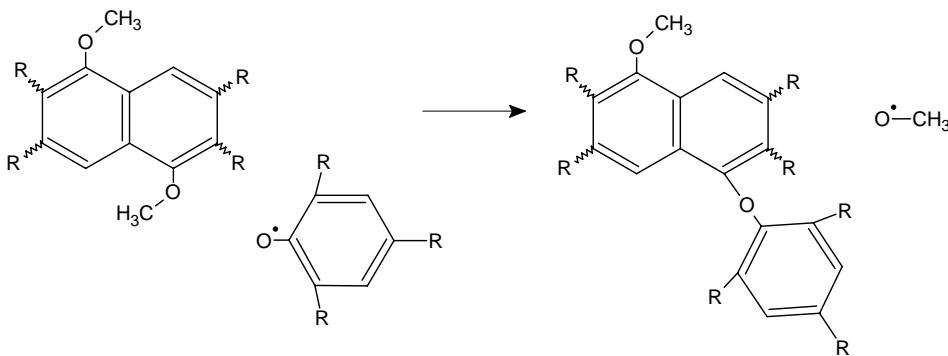


Figura 47. Addizione sostitutiva e rilascio di radicali metossile

Il radicale fenossico operando queste reazioni finisce per impacciarsi all'interno della struttura del residuo. Le classi di reazioni radicaliche considerate operano nel campo che va dai 200°C fino a oltre i 400°C. In questo range si assiste alla progressiva degradazione della lignina attiva, all'evaporazione dei tar e alla parziale decomposizione degli stessi.

Tra i prodotti di reazione non è ancora riscontrabile una sensibile quantità di monossido di carbonio. Il rilascio di CO è caratteristico, come riportato in letteratura, delle ultime fasi della pirolisi. Operando alcune simulazioni isoterme a temperature intermedie si può vedere l'accumulo di strutture precursori del CO nel residuo. Questi precursori sono in grado di liberare il gas solo a temperature superiori ai 350°C come si può apprezzare dalla figura 48.

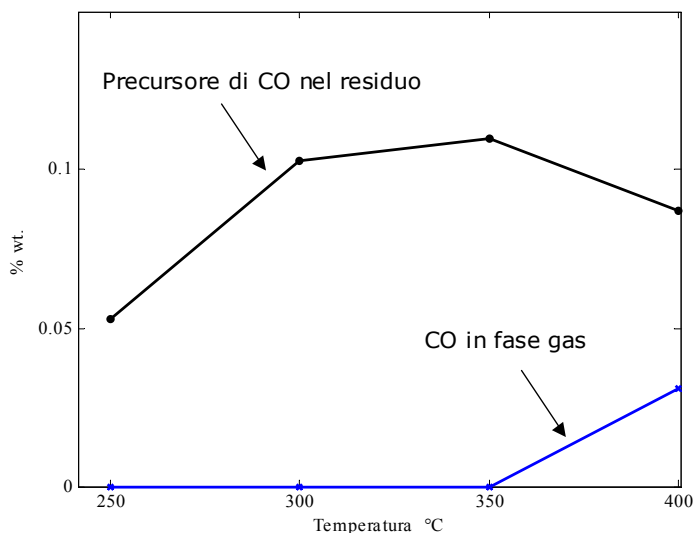


Figura 48. Frazione massiva di precursori di CO e CO liberato a temperatura intermedia

Si può notare come il monossido di carbonio nelle quattro prove isoterme compaia come prodotto gassoso solo verso i 400°C, prima si assiste solo ad un accumulo dei precursori del CO in gruppi eteri o carbonilici. Questi precursori fanno parte della struttura del residuo e risultano stabili fino a 400°C, quando la loro decomposizione libera CO gassoso.

Sempre nell'intorno dei 400°C si completa l'evaporazione dei diversi tar, rimane quindi un solo ulteriore meccanismo di volatilizzazione: la formazione del monossido di carbonio alle alte temperature.

Superata la soglia dei 400°C si assiste alla progressiva perdita di monossido di carbonio, con la formazione di un residuo carbonioso stabile, figura 49.

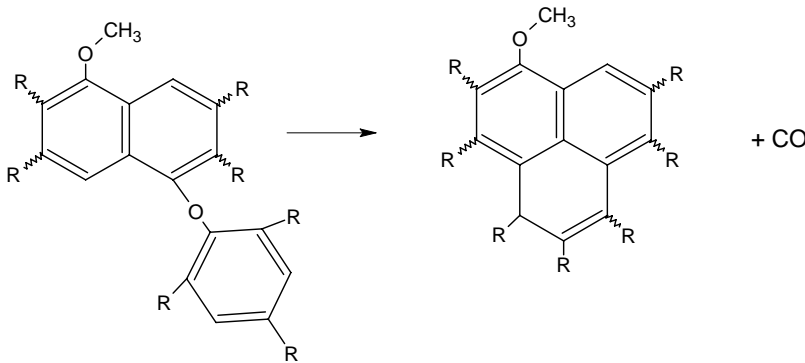


Figura 49. Rilascio di CO

Da evidenze sperimentali si è potuto notare come il rilascio di CO è un processo che copre un'ampia finestra di temperature: dalle prove dinamiche di riscaldamento l'ultima fase della volatilizzazione risulta lenta e copre il range tra 400 e 700°C circa. La cinetica di rilascio di CO è del tipo:

$$k = 1. \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{36000 \div 42000}{RT}\right) \quad [s^{-1}]$$

sono state proposte due diverse energie di attivazione, la prima minore descrive il rilascio di CO da parte di strutture hardwood, la seconda da parte di strutture softwood. Effettivamente osservando prove dinamiche di lignine hardwood e softwood si osserva che le prime subiscono una devolatilizzazione nelle fasi finali della pirolisi più rapida, mentre le seconde sembrano richiede una temperatura maggiore per poter portare a termine la devolatilizzazione. Si è ritenuto che ciò possa essere in qualche modo legato ad una maggiore difficoltà del gas a diffondere nella struttura softwood, maggiormente impaccata, rispetto ad una hardwood.

Il processo di devolatilizzazione della lignina si può ritenere praticamente completo superati i 600°C.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.crea.unile.it>
- [2] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A28, p315.
- [3] IPCC, 2001, *Impacts, Adaptation, and Vulnerability*.
- [4] <http://www.arpa.it>
- [5] <http://enelgreenpower.enel.it>
- [6] <http://www.energoclub.it>
- [7] <http://www.energiiaeolica.it>
- [8] Comunicazione della Commissione COM(97) 599, novembre 1997
- [9] Eurostat, 1995, *Renewable Energy Sources Statistics*.
- [10] Kaltschmitt M., Dinkelbach, L., 1997, *Biomass for energy in Europe – status and prospect*.
- [11] <http://www.vtt.fi>
- [12] <http://www.btgworld.com/technologies/gasification.html>
- [13] <http://www.chemistry.ohiostate.edu>
- [14] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 199, p509.
- [15] <http://www.ngb.netzsch.com/english/products/dsc200pc.htm>
- [16] Madorsky S.L. et al., 1956, *Pyrolysis of cellulose in a vacuum*. J. Res. Nat. Bur. Std. 56.343-354.

- [17] Pakhomov A.M., 1957, *Radical mechanism of thermal decomposition of cellulose and formation of levoglucosan*. Izvest. Akad. Nauk, 1497-1499.
- [18] Golova, O. P., Krylova R. G., 1957, *Thermal decomposition of cellulose and its structure*. Doklady Akad. Nauk 116(3). 419-421. 56.343-354.
- [19] Kilzer F. J., Broido A., 1965, *Speculations on the nature of cellulose pyrolysis*. Pyrokinetics 2. 151-163.
- [20] Byrne G. A. et al., 1966, *Pyrolysis of cellulose and the action of flame-retardants. II. Further analysis and identification of product*. J. Appl. Chem. 16. 81-88.
- [21] Shafizadeh F., et al., 1977, *A kinetic model for pyrolysis of cellulose*, J. Appl. Polym. Sci. 43. 57.
- [22] Shafizadeh F., et al., 1979, *Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures*, J. Appl. Polym. Sci. 23. 3525-3535.
- [23] Piskorz, J., et al., 1986, *On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose*. J. of Anal. and Appl. Pyr., 9. 121-137.
- [24] Richards G. N., 1987, *Glycolaldehyde from Pyrolysis of Cellulose*, J. Anal. Appl. Pyrol., 10 251-255.
- [25] Radlein D., et al., 1988, *Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose*. Res. in Thermochem.
- [26] Boon J.J., 1990, *High-Performance Liquid Ionization M.S. Analysis of Pyrolysates of Amylose and Cellulose*, Anal. Chem. 62. 1519.
- [27] Piskorz J., et al., 1989, *Pretreatment Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process*, J. Anal. Appl. Pyr. 19. 41-63.
- [28] Piskorz J., et al., 1991, *Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis*, J. Anal. Appl. Pyr. 16. 127-42.
- [29] Di Blasi C., 1994, *Numerical simulation of cellulose pyrolysis*, Biomass and bioenergy 7. 87-98.
- [30] Di Blasi C., 2001, *Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Res. 38. 2216-2224.
- [31] Volker S.; Rieckmann T., 2002, [Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis, impact of initial and final mass on kinetic results](#), J. Anal. Appl. Pyr. 62. 165-177.
- [32] Lédé J., et al., 2002, *Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions*, Fuel, 81. 1269-1279.
- [33] Antal M.J., Vahegyi G., 1995, *Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge*, Ind. Eng. Chem. Res. 34. 703-717.
- [34] Kudo K., Yoshida E., 1957, *On the decomposition process of wood constituents in the course of carbonization*. J. Jap. Wood Res. Soc. 3 (4). 125-127.
- [35] Domansky R., Rendos F., 1962, *On the pyrolysis of wood and its constituents*. Holz als Roh und Werkstoff 20. 473-476.
- [36] Tang W.K., 1967, *Effects of inorganic salt on pyrolysis of wood, cellulose and lignin determined by dynamic T.G.* U.S. Forest Res. Serv.
- [37] Domburgs E., et al., 1972, *Thermal analysis of lignin*. Wiedemann H.G. 327-340.
- [38] Brezny R., et al., 1983, *Low-temperature thermolysis of lignin*. Holzforschung 37. 99-204
- [39] Faix O., et al., 1988, *Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of two trimeric lignin model compounds with alkyl-aryl ether structure*. J. Anal. Appl. Pyr. 14. 135-148.
- [40] Evans R.J., et al., 1986, *Direct mass-spectrometry studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels*. J. Anal. Appl. Pyr. 9. 207-236.
- [41] Faix O., et al., 1988, *Study on low mass thermal degradation products of milled wood lignins by T.G./M.S.* Wood Sci. Tech. 22. 323-334.
- [42] Jakab E., et al., 1997, *Thermal decomposition of milled wood lignins studied by T.G./M.S.*. J. Anal. Appl. Pyr. 40. 171-186.
- [43] Amen-Chen C., et al., 2001, *Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review*. Bioresource Tech. 79. 277-299.
- [44] Domburgs G., et al., 1966, *Thermal analysis in the chemistry of wood*. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis 12. 52-57.

- [45] Ramiah M. V., 1970, *Thermal studies on wood and wood-polymer composites: an update*, J. Appl. Polymer Sci. 14. 1323-1337.
- [46] Varhegyi G., et al., 1989, *Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse*, Energy and fuel 3. 329.
- [47] Koufopoulos C. A., et al., (1989). *Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components*. Can. J. of Chem. Eng. 67. 75-84.
- [48] Ward S. M., Braslaw J., 1985, *Experimental Weight loss kinetics of Wood*, Combustion and Flame 61. 261.
- [49] Muller-Hagedorn M, et al., 2003, *A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species*. J. Anal. Appl. Pyr. 68/69. 231-249.
- [50] Shafizadeh F., Mc Ginnis G.D., 1971, *Cabohydr. Res.* 16. 273-277.
- [51] Beall F. C., 1971, *Wood Sci. Tech.* 5. 156.
- [52] Richard J. R., Mellotte H., 1983, *Energy from biomass*, 523-529.
- [53] Warnatz, J., 1984, *Rate coefficients in the C/H/O system*, in Combustion Chemistry.
- [54] Diau E.W-G.; Lee, Y-P., 1992, *Detailed rate coefficients and the enthalpy change of the equilibrium reaction $OH+C_2H_4(+M) = HOC_2H_4(+M)$ over the temperature range 544-673 K*, J. Chem. Phys., 96. 377 – 386.
- [55] Dombrowsky, Ch., et al., 1991, *An investigation of the methanol decomposition behind incident shock waves*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 95. 1685 – 1687.
- [56] Khachatryan L. A., Dellinger, B., 2003, *Combustion and Flame* 132, 406-421.
- [57] Back M.H., 1989, *Comment on the thermal decomposition of anisole and the heat of formation of the phenoxy radical*, J. Phys. Chem. 93
- [58] Hoare D. E., Patel M, 1969, *Role of OH and HO₂ radicals in the slow combustion mixtures of methane, ethane and ethylene*, Trans. Faraday Soc 65.
- [59] Antal M.J., et al., 1998, *Cellulose pyrolysis kinetics: revisited.*, Ind. Eng . Chem. Res. 37.
- [60] Milosavljevic I., Suuberg E.M., 1995, *Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics*, Ind. Eng . Chem. Res., 34.
- [61] Caphart R., et al., 2004, *Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose*, Thermochemica Acta, 417.
- [62] Fushimi C., et al., 2003, *“Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 2. Thermogravimetric-Mass Spectrometric (TG-MS) Analysis of Gas Evolution”*, Ind. Eng . Chem. Res., 42.
- [63] Williams P., Besler S., 1996, *The influence of temperature and heating rates on the slow pyrolysis of biomass*, Ren. Energy 7. 233-250.
- [64] Jan Li, et al., 2001, *The study of flame retardants on thermal degradation and charring process of manchurian ash lignin in the condensed phase*, Polymer Degradation and Stability 72. 493-498.
- [65] Lopez Pasquali C. E., Herrera H., 1997, *Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues*, Thermochemica Acta 293. 39-46.
- [66] Caballero J. A., et al., 1996, *Study of the primary pyrolysis of Kraft lignin at high heating rates: yields and kinetics*, J. Anal. Appl. Pyr. 36. 159-178.
- [67] Caballero J. A., et al., 1997, *Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions*, J. Anal. Appl. Pyr. 42. 159-175.
- [68] Biagini E., et al., 2002, *Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation*, Fuel 81. 1041-1050.
- [69] Avigo N., Selmi L., 2004, *Degrado termico di policarbonati*, tesi di laurea.

CARATTERIZZAZIONE DELLA LIGNINA

Le lignine trattate durante le simulazioni hanno richiesto un'opportuna caratterizzazione: è stato necessario trovare un metodo per ripartire i tre pseudocomponenti utilizzati all'interno del programma di simulazione.

I tre pseudocomponenti sono:

- **LINCES** 66,9%C - 5,2%H - 27,9%O
- **LINH** 61,8%C - 8,2%H - 30,0%O
- **LINO** 54%C - 4,9%H - 41,1%O

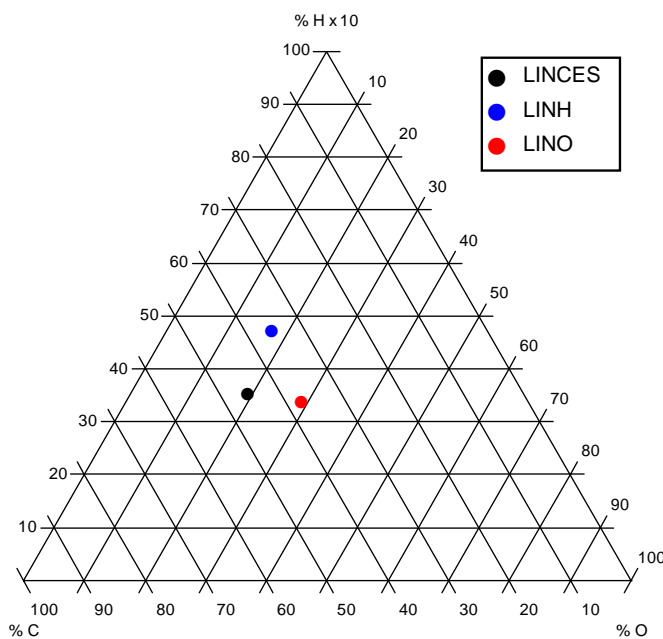


Figura I. 1 diagramma triangolare C-H-O

Si è cercato di ottenere una regola di caratterizzazione molto semplice e che richiedesse informazioni sulla lignina di partenza facilmente reperibili. Ci si è così basati sull'analisi elementare della lignina utilizzate nelle diverse prove sperimentali.

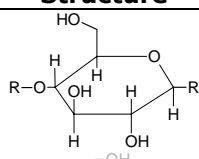
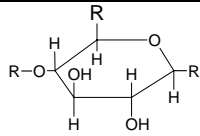
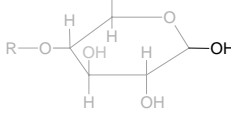
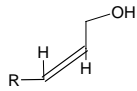
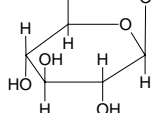
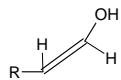
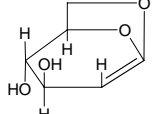
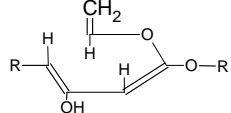
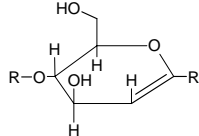
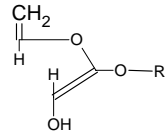
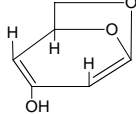
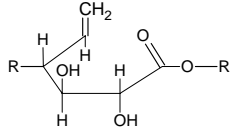
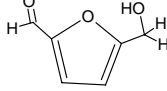
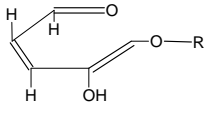
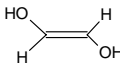

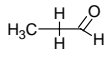
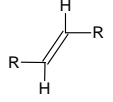

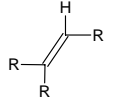

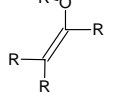
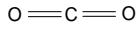


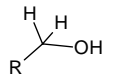
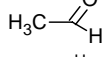
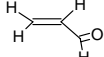

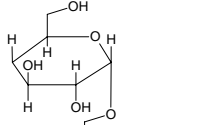
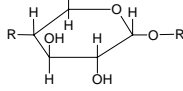
Basandosi sulla distribuzione di carbonio, idrogeno ed ossigeno si sono semplicemente ripartiti i tre pseudocomponenti in modo da riprodurla. In un diagramma ternario C-H-O è stato individuato un triangolo ai cui vertici sono disposti i tre pseudocomponenti con le rispettive percentuali, figura I.1.

Nella tabella sono poi riportate le analisi elementari delle 16 diverse lignine analizzate da Jakab. Sulla base di questi dati è stata proposta una caratterizzazione poi utilizzata nelle simulazioni.

	Xc	Xh	x linces	x linh	x lino
picea abies	0,6260	0,0615	0,67	0,22	0,11
arachis hypogaea	0,6161	0,0579	0,71	0,14	0,15
dalbergia melanoxylon	0,6137	0,0582	0,68	0,15	0,17
miscantus sinensis	0,5941	0,0580	0,49	0,18	0,33
milletia laurentii	0,6098	0,0575	0,67	0,14	0,20
matasequoia g.	0,6158	0,0595	0,67	0,18	0,15
afzelia sp.	0,6097	0,0570	0,68	0,12	0,20
dalbergia granadillo	0,6133	0,0602	0,64	0,20	0,16
tieghemella heckelii	0,6012	0,0581	0,57	0,17	0,26
junghans regia i.	0,5955	0,0598	0,45	0,24	0,31
olea sp.	0,5938	0,0592	0,45	0,22	0,33
caesalpinia pauciflora	0,5928	0,0598	0,42	0,24	0,33
manihot sp.	0,5981	0,0593	0,50	0,21	0,29
prunus serotina	0,5905	0,0597	0,40	0,25	0,36
entandrophragma c.	0,5972	0,0586	0,51	0,20	0,30
liriodendrum tulipifera	0,5795	0,0583	0,30	0,23	0,47

Tabella I. 1 Analisi elementare delle 16 lignine proposte da Jakob e caratterizzazione proposta

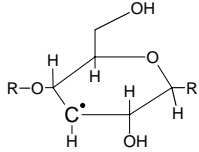
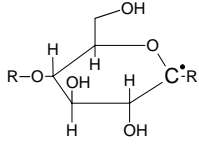
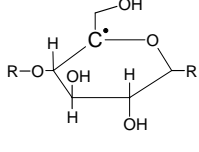
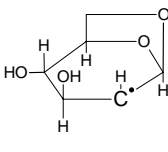
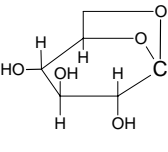
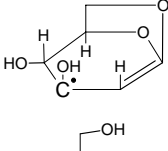
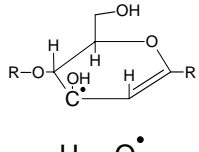
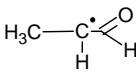
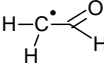
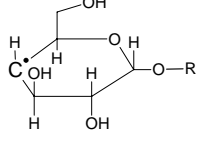

Appendice II a Specie e pseudocomponenti coinvolti nel modello cinetico della cellulosa

Structure	Name	Structure	Name
	MON		MONTB
	MONOH		MC3H5O
	LG, LGV		MC2H3O
	LGD, LGDV		MC6H6O3M
	MOND		MC4H5O3
	LGONE, LGONEV		MC6H8O4M
	FURANI		MC5H5O3
	C₂H₄O₂		CARBOX
	C₆H₆O		GC2H2
	H₂O		GC2H
	CO		GC2O
	CO₂		CH2O
	C₂H₂O₂		GCPRIMOH
	C₄H₄O		
	C₃H₄O		
	CH₃OH		
	DIETMON		
			

Structure	Name
	GC2HOH

Structure	Name
	GC2HO2
	GC2OOH
	GCTERZ
	GC2
	GCQUAT
	GCTERZOH
	GCSEC
	GCSECOH
	GALD
	GC02
H₂	H₂
	O₂

Appendice II b radicali coinvolti nel modello cinetico della cellulosa

Structure	Name
	RMON
	RMON1
	RMON5
	RLG
	RLG1
	RLGD3
	RMOND3
$\text{H}-\text{O}^{\bullet}$	OH
	RC₃H₅O
	RC₂H₃O
	RMLG4
$\text{H}_2\text{C}^{\bullet}-\text{OH}$	RCH₂OH
	RFORM

Structure	Name
	RCSEC
	RCPRIMOH
	RMONTB
	RMONTB1
	RMONTB5
	RETMON1
	RETMON5

Appendice II c schema cinetico della cellulosa $k = AT^n \exp(-E_{Att}/RT)$ (unità: l, kmol, s, kcal)

n°	REAZIONI	A	n	Eatt
1) REAZIONI DI INIZIAZIONE RADICALICA				
1	LG > OH + RLG	1×10^{14}	0	62000
2	MON > OH + RMON	1×10^{14}	0	62000
3	MONTB > RMONTB + OH	1×10^{14}	0	62000
4	DIETMON > OH + RMONTB + MON	1×10^{14}	0	62000
5	DIETMON > OH + RMON + MONTB	1×10^{14}	0	62000
2) UNZIPPING				
6	MON + MONOH > LG + MONOH	3.5×10^{12}	0	30500
3) REAZIONI DI RETICOLAZIONE A BASSA TEMPERATURA				
7	MON + MON > DIETMON + GOH	2.5×10^8	0	21000
8	DIETMON + GOH > MON + MON	2×10^{11}	0	39500
3A) B-DECOMPOSIZIONI ROTTURA DEL LEGAME C-C				
9	RLG1 > C2H4O2 + CO2 + RC3H5O	1×10^{14}	0	30000
10	RLG1 > C2H2O2 + C2H4O2 + RC2H3O	1×10^{14}	0	30000
11	RLG1 > C2H4O2 + CO2 + RC3H5O	1×10^{14}	0	30000
12	RLG1 > C2H4O2 + CO2 + RC3H5O	1×10^{14}	0	30000
13	RLG1 > C2H2O2 + C2H4O2 + RC2H3O	1×10^{14}	0	30000
14	RLG1 > C2H2O2 + C2H4O2 + RC2H3O	1×10^{14}	0	30000
15	RMON1 + MON > C2H4O2 + CO2 + MC3H5O + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
16	RMON1 + ETMON > C2H4O2 + CO2 + MC3H5O + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
17	RMON1 + DIETMON > C2H4O2 + CO2 + MC3H5O + RMLG4 + MONTB	1×10^{14}	0	30000
18	RMON1 + MON > C2H4O2 + C2H2O2 + MC2H3O + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
19	RMON1 + ETMON > C2H4O2 + C2H2O2 + MC2H3O + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
20	RMON1 + DIETMON > C2H4O2 + C2H2O2 + MC2H3O + RMLG4 + MONTB	1×10^{14}	0	30000
21	RMON5 + MON > C2H4O2 + MC4H5O3 + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
22	RMON5 + ETMON > C2H4O2 + MC4H5O3 + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
23	RMON5 + DIETMON > C2H4O2 + MC4H5O3 + RMLG4 + MONTB	1×10^{14}	0	30000
24	RMONTB1 + MON > 2MC2H3O + C2H2O2 + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
25	RMONTB1 + ETMON > 2MC2H3O + C2H2O2 + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
26	RMONTB1 + DIETMON > 2MC2H3O + C2H2O2 + RMLG4 + MONTB	1×10^{14}	0	30000
27	RMONTB1 + MON > GCSEC + GC2H2 + C2H4O2 + CO2 + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
28	RMONTB1 + ETMON > GCSEC + GC2H2 + C2H4O2 + CO2 + RMLG4	1×10^{14}	0	30000
29	RMONTB1 + DIETMON > GCSEC + GC2H2 + C2H4O2 + CO2 + RMLG4 + MONTB	1×10^{14}	0	30000
30	RMLG4 > RC2H3O + GC2OOH + H2 + C2H4O2	1×10^{14}	0	30000
31	RMONTB5 + MON > RMLG4 + C2H4O2 + GC2H + CARBOX + 0.5H2 + GCSEC	1×10^{14}	0	30000
32	RMONTB5 + ETMON > RMLG4 + C2H4O2 + GC2H + CARBOX + 0.5H2 + GCSEC	1×10^{14}	0	30000
33	RMONTB5 + DIETMON > RMLG4 + C2H4O2 + GC2H + CARBOX + 0.5H2 + GCSEC	1×10^{14}	0	30000
3B) B-DECOMPOSIZIONI ROTTURA DEL LEGAME O-C				

31	RLG1 > OH + LGD	1×10^{11}	0	25000
32	RLGD3 > OH + LGONE	1×10^{11}	0	25000
33	RMON1 > OH + MOND	1×10^{11}	0	25000
34	RMON1 > MC2H3O + MC4H5O3 + OH	1×10^{11}	0	25000
35	RMON1 > OH + MC6H8O4M	1×10^{11}	0	25000
36	RMOND3 > OH + MC6H6O3M	1×10^{11}	0	25000
37	RMONTB1 > OH + H2O + GCSEC + GCTERZ + GC2H + GC2HO2	1×10^{11}	0	25000
38	RMLG4 > RCH2OH + MC5H5O3 + H2O	1×10^{11}	0	25000
3C) FORMAZIONE DEI FURANI				
39	RLG1 > FURANI + H2O + OH	1×10^{14}	0	35000
40	RLGD3 > FURANI + OH	1×10^{14}	0	35000
41	RMON5 > FURANI + H2O + OH	1×10^{14}	0	35000
42	RMON5 + ETMON > FURANI + 2H2O + RMLG4	1×10^{14}	0	35000
43	RMON5 + DIETMON > FURANI + 2H2O + RMLG4 + MONTB	1×10^{14}	0	35000
4) ADDIZIONI DI RADICALI ALLE INSATURAZIONI				
44	$[R_1\bullet] + [M] > [R\bullet] + \sum \alpha_i \times M_i$	1×10^9	0	20000
5) ESTRAZIONI				
45	$[R\bullet] + [R_1-H] \rightarrow [R_1-H] + [R_1\bullet]$	vedi	nota (a)	
6) TERMINAZIONI				
46	$OH\bullet + OH\bullet > 0,5O_2 + 0,5H_2$	1×10^9	1	0
47	$[R_2\bullet] + [R_2\bullet] > [M]$	1×10^8	0	5000
48	$[R_3\bullet] + [R_3\bullet] > [M]$	$1 \times 10^{7.5}$	0	18000

$[R_2\bullet]$ = tutti i radicali in grado di estrarre idrogeno e formare composti volatili

$[R_3\bullet]$ = tutti i radicali diversi da $[R_2\bullet]$

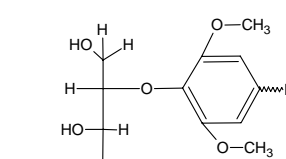
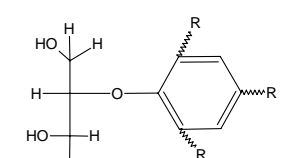
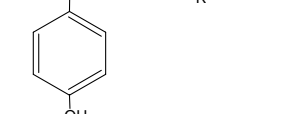
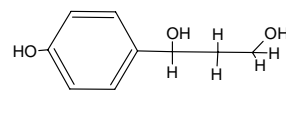
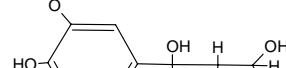
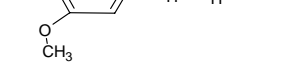
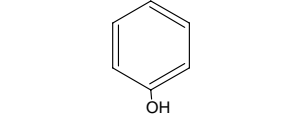
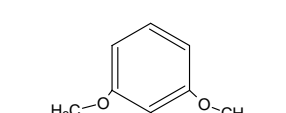
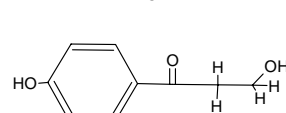
$[M]$ = specie molecolari o pseudocomponenti

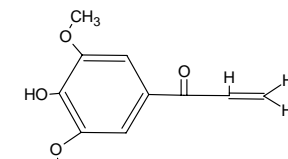
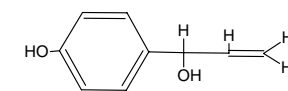
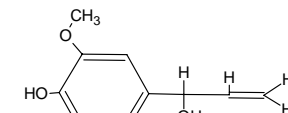
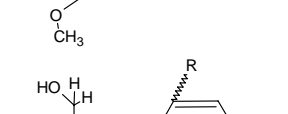
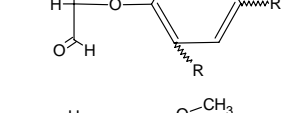
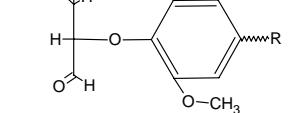
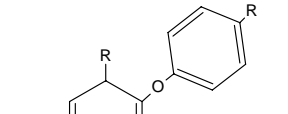
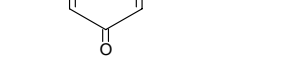

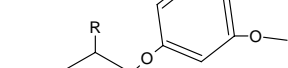
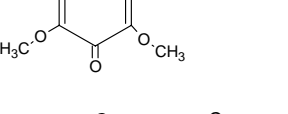
(a): reazioni di estrazione. L'espressione cinetica è del tipo:

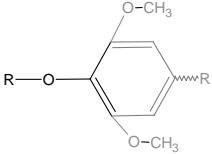
$$k = \alpha \cdot A \cdot T^n \exp\left(\frac{-E_{Att} - \Delta H}{RT}\right)$$

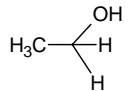
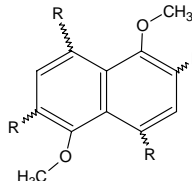
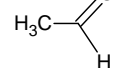
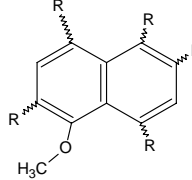
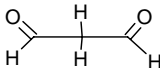
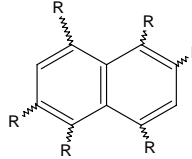
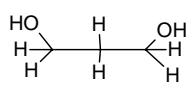
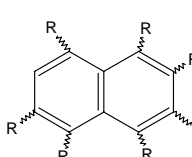
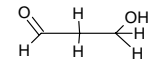
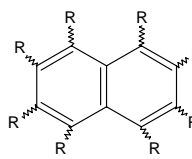
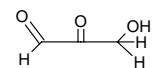
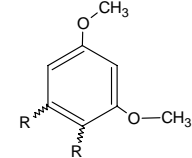
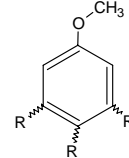
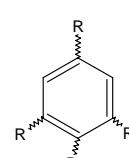



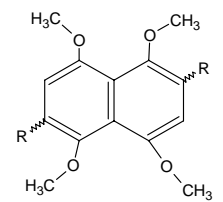
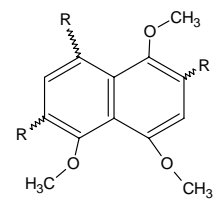
dove α è il numero di atomi di idrogeno che possono subire estrazione e ΔH dipende dal tipo di idrogeno.

Appendice III a Specie e pseudocomponenti coinvolti nel modello cinetico della lignina

Structure	Name
	LIN
	LINES
	ALCOLONE
	ALCOLON
	FENOL
	GUAI
	FCHETOAES
	FCHETOA
	FDCHETOAES

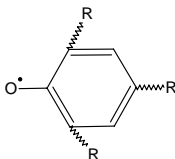
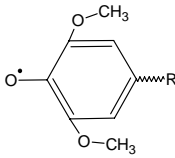
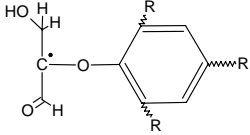
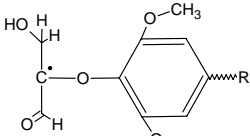
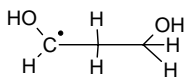
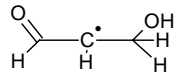
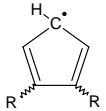
Structure	Name
	FDCHETOA
	CUMARIL
	SINAPIL
	FEN3ALES
	RFEN3AL
	CHINONES
	CHINON
	CO₂
	H₂O
	O₂
	COH

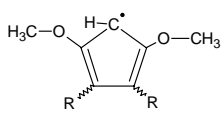
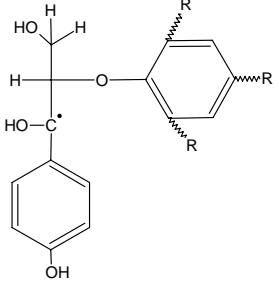
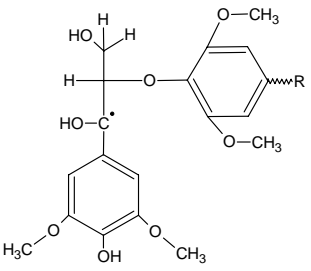
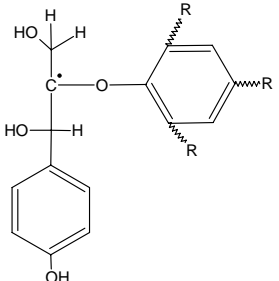
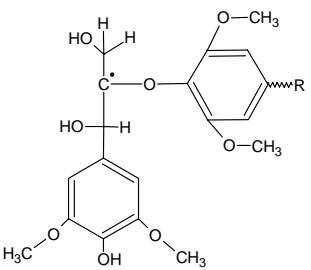
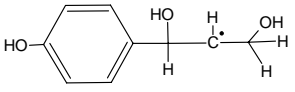
Structure	Name
	COS

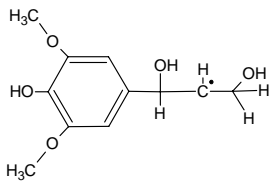
Structure	Name	Structure	Name
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	C_2H_6		
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		NAFT2M
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$		NAFT1M
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$		NAFT
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$		SUPERNAFT
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$		ULTRANAFT
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$		BEN2M
CH_4	CH_4		BENZ1M
$\text{HO}-\text{CH}_3$	CH_3OH		BENZ
	H_2O		
$\text{C}=\text{O}$	CO		
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	CO_2		
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$		
	GCSECOH		
	NAFT4M		
	NAFT3M		

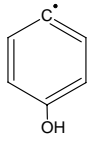
Structure	Name
	LINO
	LINH
	LINCES

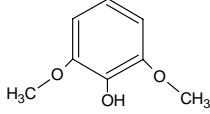
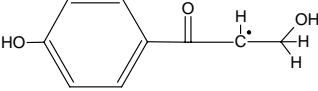
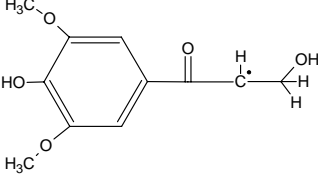




Appendice III b radicali coinvolti nel modello cinetico della lignina

Structure	Name
	RFENOXES
	RFENOX
$\text{H}-\text{O}^{\bullet}$	OH
	RFEN3ALES
	RFEN3AL
$\text{O}^{\bullet}-\text{CH}_3$	RCH₂OH
	RC₃H₇O₂
	C₃H₅O₂
CH_3^{\bullet}	RCH₃
	RPENTES

Structure	Name
	RPENT
	RLINESA
	RLINA
	RLINESB
	RLINB
	RLINES2

Structure	Name
	RLIN2

Structure	Name
	RFENOL

Structure	Name
	RGUAI
	RFCHETOAES
	RFCHETOA
	RCSEC
	RCPRIMOH
	RCTERZ
	RCSECOH

Appendice III c schema cinetico della lignina $k = AT^n \exp(-E_{Att}/RT)$ (unità: l, kmol, s, kcal)

n°	REAZIONI	A	n	Eatt
1) REAZIONI DI INIZIAZIONE RADICALICA				
1	LIN > RFENOX + RLIN2	1×10^{13}	0	41000
2	CHINON > 2RFENOX	1×10^{14}	0	10000
3	LINES > RFENOXES + RLINES2	1×10^{13}	0	41000
4	CHINONES > 2RFENOXES	1×10^{14}	0	10000
2) RILASCIO DI GAS				
5	LINCES > LINES + 0.5CO2 + 0.5CH4	1×10^9	0	21000
6	LINH > LIN + 3CH4	1×10^9	0	21000
7	LINO > LIN + 2CO2	1×10^9	0	21000
8	GCPRIMOH + FCHETOA > C2H6O + CO2 + COS + H2 + 0.5NAFT4M + GCSEC	1×10^{11}	0	21000
9	GCPRIMOH + FDCHETOA > GUAI + CO2 + GCSEC + GC2H2 + 0.5H2	1×10^{11}	0	21000
10	GCPRIMOH + FCHETOAES > C2H6O + CO2 + COS + 2H2 + 0.5NAFT + GCSEC	1×10^{11}	0	21000
11	GCPRIMOH + FDCHETOAES > FENOL + CO2 + GCSEC + GC2H2 + 0.5H2	1×10^{11}	0	21000
3) RILASCIO DI CO				
12	COS > CO	1×10^8	0	42000
13	COH > CO	1×10^8	0	36000
3A) B-DECOMPOSIZIONI ROTTURA DEL LEGAME C-C				
14	RLIN2 > RGUAI + C3H6O2	1×10^{13}	0	31000
15	RLINA > FCHETOA + RFENOX	1×10^{13}	0	31000
16	RLINB > RGUAI + FEN3AL	1×10^{13}	0	31000
17	RFEN3AL > RFENOX + C3H4O2	1×10^{13}	0	35000
18	RLINES2 > RFENOL + C3H6O2	1×10^{13}	0	37000
19	RLINESA > FCHETOAES + RFENOXES	1×10^{13}	0	33000
20	RLINESB > RFENOL + FEN3ALES	1×10^{13}	0	35000
21	RFEN3ALES > RFENOXES + C3H4O2	1×10^{13}	0	35000
3B) B-DECOMPOSIZIONI ROTTURA DEL LEGAME O-C				
22	RLIN2 > OH + SYNAPIL	1×10^{11}	0	25000
23	RFCHETOA > OH + FDCHETOA	1×10^{11}	0	25000
24	RLINES2 > OH + CUMARIL	1×10^{11}	0	25000
25	RFCHETOAES > OH + FDCHETOAES	1×10^{11}	0	25000
3C) B-DECOMPOSIZIONI ROTTURA RADICALE FENOSSILE				
26	RFENOX > CO + RPENT	1×10^{14}	0	56000
27	RFENOXES > CO + RPENTES	1×10^{14}	0	56000
4A) ADDIZIONI SOSTITUTIVE DEL RADICALE FENOSSILE				
28	ALCOLON + [RO•] > + [R•] + $\sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
29	FCHETOA + [RO•] > + [R•] + $\sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000

30	$FDCHETOA + [RO\bullet] > + [R\bullet] + \sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
31	$SYNAPIL + [RO\bullet] > + [R\bullet] + \sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
32	$ALCOLONE + [RO\bullet] > + [R\bullet] + \sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
33	$FCHETOAES + [RO\bullet] > + [R\bullet] + \sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
34	$FDCHETOAES + [RO\bullet] > + [R\bullet] + \sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
35	$CUMARIL + [RO\bullet] > + [R\bullet] + \sum a_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
36	$[RO\bullet] + [C] > [R\bullet] + \sum \alpha_i \times M_i$	1×10^9	0	30000
4B) ADDIZIONI SOTTITUITIVE DEL FENILE				
37	$[RF\bullet] + [C] > [R\bullet] + \sum \alpha_i \times M_i$	1×10^9	0	34000
5) ADDIZIONI DI RADICALI ALLE INSATURAZIONI				
38	$[R_1\bullet] + [M] > [R\bullet] + \sum \alpha_i \times M_i$	1×10^9	0	20000
6) ESTRAZIONI				
39	$[R\bullet] + [R_1-H] > [R_1-H] + [R_1\bullet]$	vedi	nota (a)	
7) TERMINAZIONI				
40	$OH\bullet + OH\bullet > 0,5O_2 + 0,5H_2$	1×10^9	1	0
41	$[R_2\bullet] + [R_2\bullet] > [M]$	1×10^8	0	3000
42	$[R_3\bullet] + [R_3\bullet] > [M]$	$1 \times 10^{7.5}$	0	20000

$[R_2\bullet]$ = tutti i radicali in grado di estrarre idrogeno e formare composti volatili

$[R_3\bullet]$ = tutti i radicali diversi da $[R_2\bullet]$

$[M]$ = specie molecolari o pseudocomponenti

$[C]$ = pseudocomponenti del residuo carbonioso

(a): reazioni di estrazione. L'espressione cinetica è del tipo:

$$k = \alpha \cdot A \cdot T^n \exp\left(\frac{-E_{Att} - \Delta H}{RT}\right)$$

dove α è il numero di atomi di idrogeno che possono subire estrazione e ΔH dipende dal tipo di idrogeno.