



CHEMICALS A PARTIRE DA ACIDO SUCCINICO

L'acido succinico ha numerose applicazioni nell'industria chimica. I processi di produzione per via fermentativa rappresentano un'alternativa promettente a quelli petrolchimici. L'obiettivo del lavoro è stato il recupero e la purificazione di acido succinico ottenuto a partire da Arundo donax mediante un impianto pilota e la successiva produzione di chemicals tramite un reattore a ricircolo.

La disponibilità e la sostenibilità limitata delle fonti fossili, come petrolio, carbone e gas naturale, hanno portato allo sviluppo di nuovi processi basati su materie prime rinnovabili; tra queste la biomassa lignocellulosica è la più abbondante sulla Terra ed è considerata come una delle più interessanti alternative alle risorse fossili per la produzione di carburanti, additivi e prodotti della chimica fine [1]. In questo lavoro saranno riportati i risultati ottenuti nell'ambito di una Tesi

di Laurea Magistrale svolta dall'autore presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II, nel gruppo di ricerca NICL (Naples Industrial Chemistry Laboratory) nello sviluppo delle tecnologie di recupero e purificazione dell'acido succinico e nel suo utilizzo per ottenere esteri con l'impegno di reattori a ricircolo. La tesi si inserisce nell'ambito del progetto PON BioPoliS "Sviluppo di tecnologie verdi per la produzione di BIOchemicals per la sintesi e l'applica-

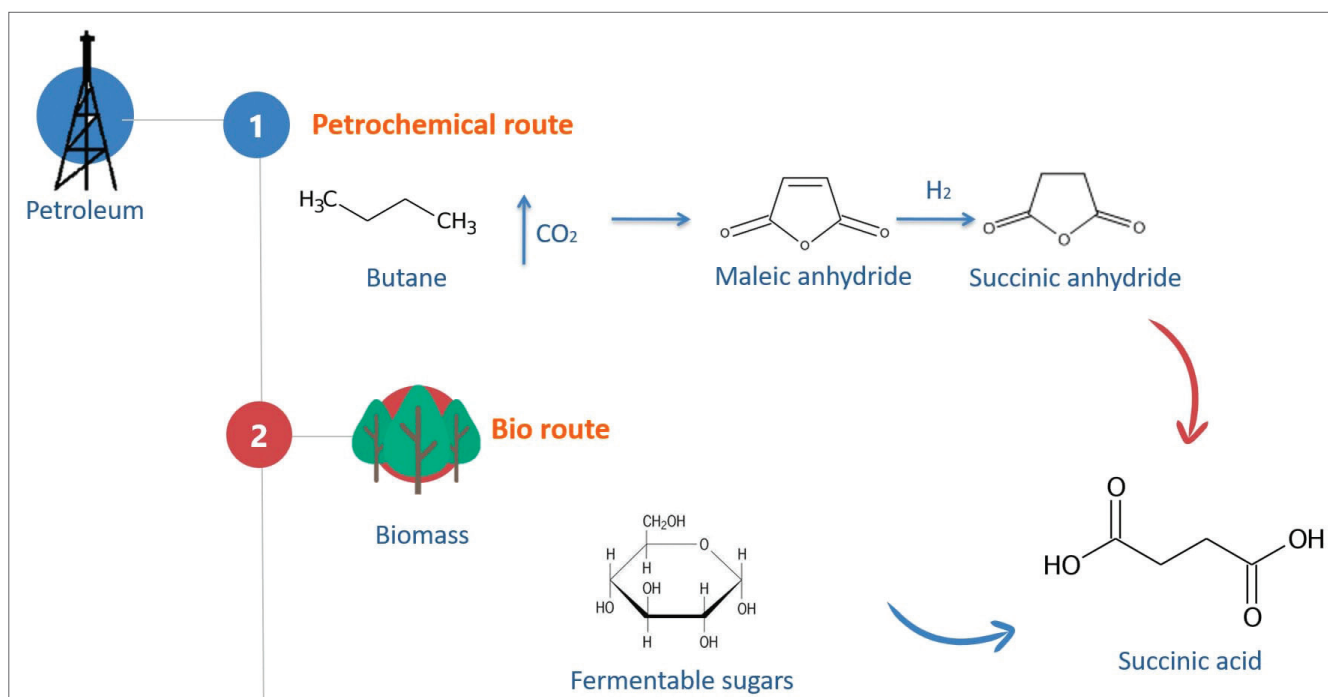
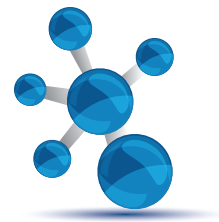


Fig. 1 - Possibili vie di sintesi dell'acido succinico

La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Francesco Taddeo il premio "Miglior Tesi di Laurea Magistrale" per il manoscritto intitolato "Produzione di chemicals da acido succinico derivato da biomasse"



zione industriale di materiali POLImerici a partire da biomasse agricole ottenute da sistemi colturali Sostenibili nella Regione Campania” in cui è stato sviluppato un processo per la produzione di acido succinico da *Arundo donax* [2].

L'*Arundo donax*, è stato preso in considerazione perché è una pianta che cresce facilmente anche su terreni non adatti alle colture alimentari, come terreni poco fertili, degradati o soggetti ad erosione [3]. L'acido succinico è un acido carbossilico impiegato come tensioattivo, detergente e agente schiumogeno, come chelante per prevenire la corrosione dei metalli, nel settore alimentare dove viene utilizzato come acidificante, agente anti-microbico e aromatizzante ed infine nel settore sanitario, per la produzione di prodotti farmaceutici, antibiotici, amminoacidi e vitamine [4].

Tra i derivati degli acidi carbossilici grande importanza rivestono gli esteri che, grazie alle loro eccezionali prestazioni tecnologiche, sono utilizzati in molte applicazioni come lubrificanti, fluidi idraulici e formulazioni [5].

Attualmente, gran parte dell'acido succinico disponibile commercialmente, è sintetizzato a partire da butano (Fig. 1) che viene ossidato ad anidride maleica. L'anidride maleica viene quindi sottoposta a idrogenazione e idratazione. Nel processo BioPoliS si utilizza biomassa lignocellulosica e prevede 4 stadi:

- 1) trattamento ad alta temperatura e pressione per ottenere dal substrato solido un preidrolizzato;
- 2) idrolisi enzimatica della cellulosa;
- 3) fermentazione dell'idrolizzato;
- 4) recupero e purificazione dell'acido succinico.

Il recupero e la purificazione dell'acido succinico

Il recupero e la purificazione dei prodotti ottenuti dalla fermentazione di biomassa (downstream) sono spesso una delle operazioni decisive per stabilire se un processo è scalabile industrialmente o meno. Dopo la fermentazione, il brodo è

stato sottoposto ad un trattamento di decolorazione con carboni attivi a temperatura ambiente in un serbatoio agitato da 150 L per 3 ore. Il successivo passaggio è stato la filtrazione attraverso un sistema composto da 15 piatti coperti da altrettanti filtri in carta per rimuovere i carboni attivi dispersi nel liquido. Il brodo incolore è stato distillato a 40 °C sotto vuoto per ottenere una più alta concentrazione in acido succinico (>100 g/L). Successivamente, acido cloridrico è stato aggiunto al brodo concentrato per raggiungere un pH di circa 2 e sono stati ottenuti i cristalli di acido succinico mantenendo la soluzione a 4 °C per 24 ore e poi filtrando con l'ausilio di un filtro Whatman ed essiccando sotto vuoto a 40 °C. Per incrementare il valore della purezza dei cristalli ottenuti è stato messo a punto un trattamento a pH basico con NaOH [2].

I risultati di tale lavoro sono stati l'ottenimento di circa 4 kg di acido succinico totali, con una resa media del 50% e con valori di purezza finale maggiori del 90%.

Esterificazione dell'acido biosuccinico

L'acido succinico ottenuto è stato poi utilizzato per ottenere esteri.

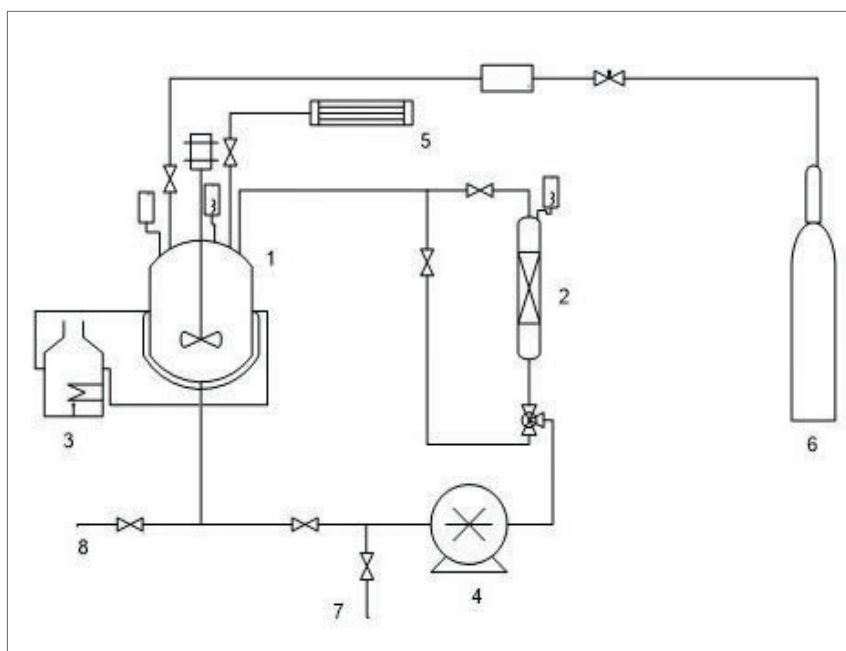


Fig. 2 - Reattore a ricircolo: 1. Reattore agitato; 2. Reattore tubolare; 3. Termostato; 4. Pompa; 5. Condensatore; 6. N₂; 7. Valvola di alimentazione; 8. Punto di prelievo

I catalizzatori tipicamente utilizzati per le reazioni di esterificazione sono catalizzatori acidi omogenei, come ad esempio acido *p*-toluenosolfonico, acido fosforico e acido solforico. Tuttavia, l'uso di catalizzatori acidi omogenei presenta problemi dovuti alla necessità di purificazione del prodotto [5] e problemi ambientali. Un'alternativa è rappresentata da catalizzatori eterogenei, come ad esempio resine acide con una matrice di divinilbenzene e stirene funzionalizzate con gruppi acidi solfonici.

Le tipologie di reattori maggiormente utilizzati sono reattori batch, colonne di distillazione reattiva e letti fissi. L'utilizzo di reattori batch implica diversi svantaggi poiché esso presenta tempi morti per caricare i reagenti, scaricare i prodotti e per le operazioni di pulizia [6]. Inoltre, nel caso di catalizzatori eterogenei, questi devono essere confinati all'interno del reattore batch, dispersi nella fase liquida e successivamente filtrati.

Una possibile alternativa è rappresentata dall'uso di reattori tubolari a letto impaccato (PBR). Il reattore PBR rende l'operazione continua ma, dato che le esterificazioni presentano lunghi tempi di reazione, i tempi di residenza nel reattore PBR devono essere alti, il che comporta flussi bassi e quindi possibile limitazione al mass transfer fluido-solido, oltre che bassa produttività [7].

La soluzione a questo problema è rappresentata dal reattore a ricircolo (Fig. 2) [8], ossia un reattore a letto fisso i cui ingresso e uscita sono connessi ad un tino agitato. Il sistema è discontinuo e permette di lavorare ad alti flussi. Pertanto, anche se si hanno bassi gradi di conversione per singolo passaggio (alte velocità di flusso e bassi tempi di residenza), il fluido parzialmente convertito viene re-inviato per ogni passaggio al letto fisso, permettendo di ottenere buoni gradi di conversione. Con la configurazione del reattore a ricircolo viene, inoltre, eliminato lo step di filtrazione del catalizzatore, semplificando il possibile processo industriale [5].

Per effettuare la reazione di esterificazione è stato progettato e successivamente messo a punto un apparato sperimentale costituito da un reattore a ricircolo. Il reattore era dotato di spurgo per l'eliminazione di acqua formata nella reazione attraverso un leggero flusso di azoto. Sono state

effettuate prove sia in assenza che in presenza di una resina acida (Amberlyst 15), utilizzando come reagenti acido oleico e una miscela di acido oleico/acido succinico 80/20 e 1,3-propandiolo.

Le prove preliminari effettuate hanno messo in evidenza che l'utilizzo del catalizzatore accelera in maniera sostanziale la reazione e che, soprattutto, il catalizzatore non subisce disattivazione. Il prodotto che si ottiene ha interessanti caratteristiche di biolubrificante [5].

Conclusioni

Nel lavoro è stato sviluppato un processo di recupero e purificazione di acido succinico a livello di impianto pilota che ha mostrato risultati promettenti. Il prodotto ottenuto è stato utilizzato per ottenere biolubrificanti con catalizzatori eterogenei di esterificazione in reattori a ricircolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.H. Zhou *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 5588.
- [2] R. Turco *et al.*, *DGMK Tagungsbericht*, 2017, **2**, 83.
- [3] V. Ventorino *et al.*, *Bioenergy Research*, 2017, **10**, 488.
- [4] J.G. Zeikus *et al.*, *Applied Microbiology Biotechnology*, 1999, **51**, 545.
- [5] R. Vitiello *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **329**, 295.
- [6] R. Tesser *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, 7978.
- [7] E. Santacesaria *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 5113.
- [8] R. Tesser *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**, 25.

Chemicals from Succinic Acid

Succinic acid is an important feedstock which finds several applications in the chemical industries. Production processes via fermentation represent an attractive alternative to petrochemical processes. The aim of this work is the recovery and purification of succinic acid, obtained from *Arundo donax* through a pilot plant and the subsequent production of chemicals using a loop reactor.