



Luigi Vaccaro, Assunta Marrocchi
Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry
Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie
Università di Perugia
luigi.vaccaro@unipg.it

LOHCs (LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS) COME FONTE SICURA DI IDROGENO PER PROCESSI DI VALORIZZAZIONE DELLA BIOMASSA

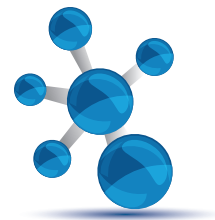
L'uso dell'idrogeno è importante per molti processi chimici industriali ma il suo impiego ad alta pressione è associato a problemi di sicurezza, stoccaggio e conseguenti costi elevati. Una sorgente di idrogeno a bassa pressione è rappresentata dai LOHC. In questo articolo verrà focalizzata l'attenzione sull'uso dei LOHC per la manipolazione di prodotti chimici derivanti da biomassa.

Nella produzione chimica industriale, le tecnologie basate sull'idrogeno sono estremamente utili e considerate di grande prospettiva per la decarbonizzazione del sistema energetico attuale. L'idrogeno molecolare viene tipicamente prodotto via reforming catalitico di gas naturale con vapore oppure, ove occorra un'elevata purezza (>99,5%), mediante il processo di elettrolisi dell'acqua. La reazione di reforming è senza dubbio il metodo più economico, anche se questo implica la co-produzione di CO₂, che può incidere significativamente sull'impatto ambientale complessivo del processo [1]. Per ottenere idrogeno "decarbonizzato", è possibile affiancare una tecnologia di sequestro e immagazzinamento della CO₂ co-prodotta, ma una tale scelta è economicamente da considerarsi solo per produzioni su larga scala.

L'elettrolisi dell'acqua non genera emissioni di gas che alterano il clima, tuttavia è un processo altamente intensivo dal punto di vista energetico.

L'idrogeno è infatti caratterizzato da un contenuto energetico per unità di massa pari a 120 MJ kg⁻¹ (33,3 kWh kg⁻¹), superiore a quella di tutti i combustibili e i carburanti, ad esempio circa tre volte quello della comune benzina (44 MJ kg⁻¹). Tuttavia, in rapporto al volume, l'idrogeno presenta una densità ridotta, qualsiasi sia il suo stato di aggregazione [1, 2].

Ciò costituisce un aspetto critico per il suo immagazzinamento che può avvenire comunemente con la liquefazione, la quale permette di aumentare notevolmente la densità di energia per unità di volume (10,1 MJ L⁻¹ vs 0,01 MJ L⁻¹). In questo caso, sono però richieste temperature criogeniche (~-253 °C), che comportano costi energetici notevoli per il raffreddamento del fluido. Inoltre, sebbene l'idrogeno liquefatto possa essere conservato a pressioni di poco superiori a quella atmosferica, si può verificare il costante rilascio in atmosfera di piccole quantità di idrogeno se i recipienti



ti non sono efficacemente isolati termicamente. Un'altra tecnologia consolidata è la compressione dell'idrogeno gassoso, che coinvolge pressioni nell'intervallo 35-70 MPa e che, quindi, richiede l'utilizzo di serbatoi costruiti con materiali avanzati, quali compositi con fibre di carbonio, in grado di soddisfare i requisiti di leggerezza e resistenza meccanica. L'utilizzo di pressioni di ~70 MPa permette di raggiungere densità di energia per unità di volume confrontabili con quelle dell'idrogeno liquefatto. Inoltre, la tecnologia dell'idrogeno "crio-compresso" prevede l'immagazzinamento a temperature criogeniche (~-120/-190 °C) in contenitori in pressione (25-30 Mpa) [1]. L'utilizzo di condizioni estreme di temperatura e/o pressione nelle tecnologie sopra menzionate, richiede infrastrutture tecnologicamente avanzate e costose, non ancora disponibili in tutti i Paesi. Bisogna considerare, inoltre, le criticità in termini di sicurezza associate ad esse, soprattutto per quanto riguarda il rilascio accidentale di idrogeno nell'atmosfera, dato che il suo intervallo di infiammabilità è più ampio di quello di altri vettori energetici (4-75% v/v) [2].

Una tecnologia meno convenzionale ma di grande potenzialità è quella consentita da alcuni materiali solidi o liquidi, i quali possono immagazzinare idrogeno mediante fisisorbimento e/o chemisorbimento [3, 4]. Tale approccio è considerato più sicuro e più funzionale in confronto alle metodologie tradizionali, a causa della maggiore facilità operativa, per la possibilità di rilascio "on-demand" e la stabilità presentata, in generale, dal sistema in seguito all'accumulo di idrogeno.

Nel caso di fisisorbimento, l'idrogeno viene immagazzinato per interazione superficiale oppure per incorporazione in un materiale solido. La quantità di idrogeno adsorbita (o assorbita) è correlata direttamente all'area superficiale del materiale, sebbene capacità di contenimento elevate siano possibili soltanto a temperature criogeniche. Infatti, a causa delle interazioni deboli tra la molecola di idrogeno e la matrice (<~10 kJ/mol), l'idrogeno immobilizzato può essere rilasciato spontaneamente a temperature più alte. Negli anni recenti sono stati introdotti molti candidati promettenti. Un esempio è rappresentato dalla classe di materiali a base di carbonio nanoporoso, in cui è stato raggiunto un rapporto

tra massa di idrogeno immagazzinato e massa del materiale superiore al 10%, a T=-196 °C e P=60 bar. Altri esempi rappresentativi sono i MOF (Metal Organic Framework), i COF (Covalent Organic Framework) e i PAF (Porous Aromatic Framework), per i quali sono stati dimostrati rapporti tra massa di idrogeno immagazzinato e massa del materiale superiori al 17% (T=-196 °C; P=80 bar) [3, 4].

Il chemisorbimento, invece, implica l'immagazzinamento di idrogeno in un materiale, liquido o solido, mediante formazione reversibile di un legame chimico, oppure per complessazione. I vettori chimici di idrogeno permettono di raggiungere le più elevate densità di immagazzinamento, a pressioni moderate. L'idrogeno viene rilasciato mediante reazione chimica, in condizioni sperimentali specifiche; tuttavia, questi processi possono presentare scarsa reversibilità, cinetiche di reazione lente e può essere necessario ricorrere a temperature elevate per promuovere la deidrogenazione. Esempi di vettori chimici solidi sono gli idruri metallici (MgH₂, LiH, AlH₃), gli idruri complessi (NaBH₄, NaAlH₄, Mg₂FeH₆), gli idruri chimici (BH₃NH₃). Queste classi di materiali a base di idruro possono presentare caratteristiche piroforiche e sensibilità verso l'ossigeno e l'umidità. Inoltre, questi sistemi possono presentare una stabilità termica elevata e scarsa reversibilità in condizioni di processo blande [3, 4]. L'utilizzo di liquidi organici capaci di dare luogo a cicli di immagazzinamento/rilascio di idrogeno, attraverso reazioni catalitiche di idrogenazione/deidrogenazione, sta ricevendo un'attenzione sempre crescente. Per questi sistemi è stato coniato il termine "Liquid Organic Hydrogen Carriers" (LOHC). I LOHC offrono il beneficio di compatibilità con le infrastrutture esistenti, e costituiscono un'opzione attraente per l'immagazzinamento di idrogeno in condizioni ambientali. Inoltre, la manipolazione di idrogeno sotto forma di liquido riduce i rischi potenziali ad essa associati [3-7].

Molti sono gli studi che esplorano l'impiego dei sistemi LOHC dal punto di vista energetico ed economico [8]. Tra i diversi LOHC proposti, il peridro-dibenzil toluene (H18-DBT) ha ricevuto un'attenzione particolare [5-7]. Questo composto e il corrispondente prodotto deidrogenato, dibenzil toluene (H0-DBT), presentano un'eccellente den-

sità di immagazzinamento dell'idrogeno teorica (6,23 wt%), un'entalpia di deidrogenazione (ΔH_{d_eidr}) pari a 65,4 kJ/molH₂, una buona stabilità nel fornire cicli di deidrogenazione-idrogenazione, un profilo di sicurezza e tossicologico favorevole, sono liquidi in un ampio intervallo di temperature (-30-360 °C). Questo sistema LOHC è stato il primo ad essere commercializzato [9]. Altri sistemi carbociclici ampiamente studiati sono il cicloesano (capacità di H₂: 7,2 wt%; ΔH_{d_eidr} : 68,6 kJ/molH₂), il metil cicloesano (6,2 wt%; 68,3 kJ/molH₂), la decalina (7,3 wt%; 63,9 kJ/molH₂) e il bicicloesile (7,3 wt%; 62,8 kJ/molH₂). I corrispondenti prodotti di deidrogenazione sono, rispettivamente, benzene, toluene, naftalene e bifenile. Va ricordato che benzene e toluene sono sostanze soggette a restrizione da parte dell'ECHA (Agenzia Europea della Chimica) [10], a causa dei gravi pericoli per la salute dell'uomo inerenti ad esse. Inoltre, il naftalene ed il bifenile sono solidi in condizioni standard, cosa che rende complicato poter implementare un sistema di immagazzinamento basato su decalina o bicicloesile.

Tra i composti eterociclici, il sistema LOHC fra i più promettenti è il peridro-*N*-etilcarbazolo (12H-NEC) [5-7]. Questo è caratterizzato da una densità di immagazzinamento dell'idrogeno teorica pari a 5,8 wt%, leggermente inferiore a quella raggiungibile nel caso dei sistemi carbociclici sopra menzionati. Ciò è bilanciato da un valore

ridotto di ΔH_{d_eidr} (62,8 kJ/molH₂), rendendo possibile l'utilizzo di temperature di processo moderate. Tuttavia, è importante considerare che il corrispondente prodotto di idrogenazione, *N*-etil carbazolo, è solido in condizioni standard.

Sono state, inoltre, esplorate come substrati LOHC opzioni quali alcoli e acido formico (FA) [11, 12]. Sebbene in questo caso un ciclo idrogenazione/deidrogenazione completamente chiuso sia tuttora difficile da realizzare, tali sistemi possono essere deidrogenati in maniera efficiente per fornire idrogeno *in situ*. Tra gli alcoli, un sistema molto interessante per applicazioni specifiche è rappresentato dall'isopropanolo (*i*-PrOH, Fig. 1, a sx). Questo possiede una capacità di idrogeno pari a 3,3 wt%, una densità di immagazzinamento di energia pari a 1,11 kWh kg⁻¹ (or 0,87 kWh L⁻¹) e un'energia libera di deidrogenazione pari a -213,2 kJ mol⁻¹ [13].

Attualmente, la produzione di *i*-PrOH avviene secondo tre vie principali, cioè: 1) idratazione indiretta di propilene, 2) idratazione diretta di propilene e 3) idrogenazione di acetone. Quest'ultima, in particolare, rappresenta la tecnologia più recente e rende l'*i*-PrOH una fonte di idrogeno reversibile. È inoltre importante sottolineare che l'*i*-PrOH può anche essere prodotto attraverso manipolazione biochimica di biomassa vegetale, il che rende questo substrato un vettore di idrogeno rinnovabile.

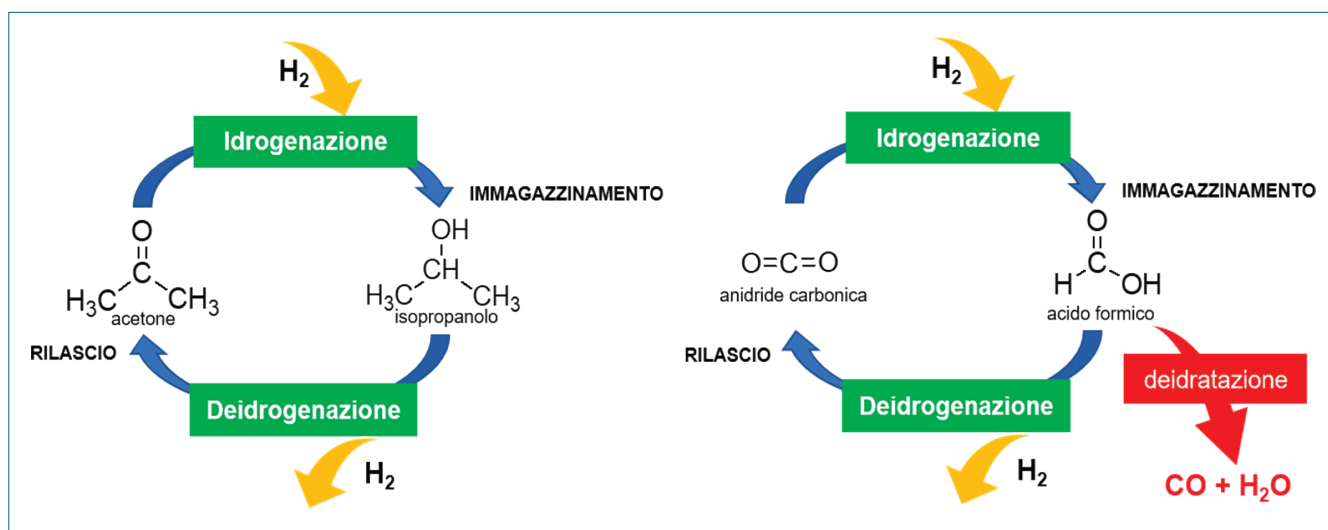


Fig. 1 - Rappresentazione schematica dei sistemi LOHC isopropanolo/acetone (sinistra) e acido formico/CO₂ (destra)

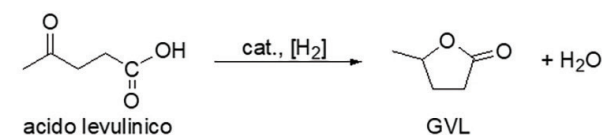


Anche l'acido formico (FA) sta ricevendo un'attenzione sempre maggiore in questo contesto. Questo substrato possiede una capacità di idrogeno pari a 4,4 wt%, una densità di immagazzinamento di energia pari a 1,47 kWh kg⁻¹ e un'energia libera di deidrogenazione pari a -32,9 kJ mol⁻¹. D'altra parte, FA subisce una reazione di eliminazione α , a dare i prodotti stabili CO e H₂O, competitiva alla deidrogenazione (Fig. 1, a dx); di conseguenza, lo sviluppo di catalizzatori che siano selettivi verso la reazione di deidrogenazione gioca un ruolo cruciale in questo contesto. La reazione inversa di produzione di FA per idrogenazione di CO₂ è stata ampiamente investigata negli anni recenti [12].

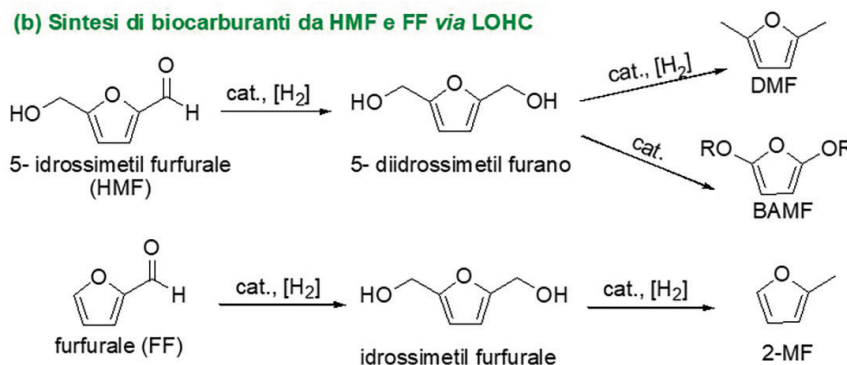
La produzione industriale di FA è tipicamente basata sulla reazione di carbonilazione del metanolo, seguita da idrolisi del formiato risultante. In alternativa, FA può essere generato come sottoprodotto nella produzione di prodotti chimici quali acido acetico, formammide oppure polioli (pentaeritrolo, neopentil glicol, ecc.). Inoltre, può essere preparato via idrolisi-deidratazione di zuccheri esosi derivati da biomassa vegetale [12].

Negli ultimi anni, l'interesse verso la valorizzazione della biomassa come risorsa rinnovabile alternativa alle materie prime fossili per la produzione di una pletora di prodotti è notevolmente aumentato. In particolare, i processi chimici di valorizzazione della biomassa aprono una vasta gamma di possibilità per quanto riguarda prodotti chimici di base, prodotti di chimica fine, principi farmaceutici, vettori energetici e materiali. Nonostante ciò, studi che esplorano l'utilizzo di LOHC carbociclici o eterociclici come vettori di idrogeno per la valorizzazione delle biomasse sono praticamente assenti. Un numero molto ridotto di articoli che riguardano l'utilizzo di metanolo ed etanolo per la generazio-

(a) Sintesi di GVL da acido levulinico via LOHC



(b) Sintesi di biocarburanti da HMF e FF via LOHC



(c) Depolimerizzazione riduttiva della lignina via LOHC

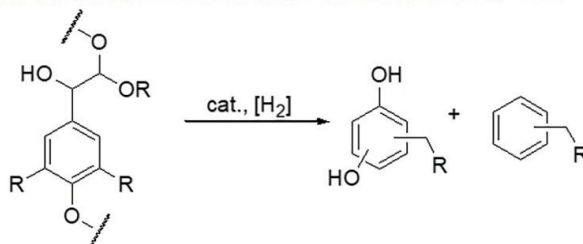


Fig. 2 - Esempi di derivati da biomassa e loro tipiche procedure di sintesi

ne *in situ* di idrogeno sono riportati in letteratura; gli studi si focalizzano principalmente sulla depolimerizzazione della lignina [14-17].

D'altra parte, l'utilizzo di *i*-PrOH ed FA come substrati rinnovabili per la valorizzazione di biomassa è un ambito che trova una maggiore applicazione. In particolare, molti contributi sono apparsi recentemente in letteratura che riportano studi relativi all'utilizzo di FA nella trasformazione di acido levulinico (LA) in γ -valerolattone (GVL), un estere ciclico di alto valore aggiunto che presenta eccellenti proprietà come solvente (Fig. 2a). LA è stato classificato dal Dipartimento di Energia statunitense tra i 10 derivati da biomassa lignocellulosica più importanti nell'ambito della produzione industriale [18]. L'acido levulinico è idrogenato ad acido γ -idrossipentanoico e rapidamente ciclizza in γ -valerolattone [19]. L'utilizzo di FA in questo tipo di trasformazione è particolarmente interessante,

dal momento che LA si ottiene dal processo di produzione in miscela equimolare proprio con FA. Quindi, ci si aspetta che la conversione diretta di miscele LA-FA in GVL dia impulso alle credenziali di sostenibilità del processo, sia in termini ambientali che economici.

In generale, per quanto riguarda la reazione di trasformazione di LA e dei suoi esteri in GVL assistita da LOHC, si possono identificare alcune correlazioni. Ad esempio, sono stati dimostrati processi estremamente efficienti utilizzando catalizzatori eterogenei basati su metalli nobili, in particolare Ru e Au (~70-99%) [20-24]. Risultati promettenti sono stati ottenuti nel caso di sistemi catalitici basati su metalli non nobili, meno costosi, quali ad esempio Cu o Fe (~55-99%) [25-28]. Inoltre, è stato dimostrato che particelle metalliche di dimensioni ridotte e/o il drogaggio dei supporti con specie non metalliche contribuisce positivamente all'efficienza catalitica dei sistemi. I catalizzatori bimetallici promettono buone efficienze (~90-99%) e, inoltre, sono stati osservati effetti sinergici tra i metalli, che permettono notevoli miglioramenti [29-31]. Alcuni studi riportano l'utilizzo di sistemi catalitici tolleranti all'ambiente acido [23]. Tali sistemi meritano particolarmente di essere ulteriormente studiati, soprattutto nel caso delle trasformazioni assistite da FA, in quanto rendono possibile la realizzazione di reazioni sequenziali secondo uno schema "one-pot", che implica processi più sostenibili, a bassa produzione di rifiuti. Infine, è stato dimostrato che la natura del supporto dei sistemi catalitici eterogenei può influenzare marcatamente l'efficienza del processo; per esempio, la presenza di siti acidi nel supporto può influenzare la distribuzione dei prodotti [25, 26]. Supporti basati su materie prime di origine naturale di basso costo sono stati impiegati con successo (85-95%) nel caso delle trasformazioni assistite da *i*-PrOH [32, 33].

Recentemente sono, inoltre, apparsi in letteratura alcuni esempi di trasformazione di LA in prodotti chimici diversi dal GVL, quali pirrolidoni e chinoline, utilizzando l'FA come vettore di idrogeno [34-37].

La produzione di biocarburanti e bioadditivi mediante sistemi LOHC rappresenta un altro ambito in rapida crescita. Un esempio è rappresentato dal processo di sintesi del 2,5-dimetil furano (DMF),

candidato particolarmente attrattivo per la similitudine delle sue proprietà chimico-fisiche con quelle dei carburanti convenzionali. Il DMF è tipicamente ottenuto via 5-idrossimetil furfurale (HMF) che, analogamente a LA, è identificato come una delle molecole piattaforma più importanti derivate da biomassa lignocellulosica (Fig. 2b). Più specificamente, la conversione di HMF a DMF procede via idrogenazione seguita da idrogenolisi dei gruppi -OH dell'intermedio 2,5-diidrossimetil furano [38]. Processi efficienti, sia in termini di conversione che di selettività, sono stati dimostrati utilizzando l'FA come fonte di idrogeno, in presenza di catalizzatori eterogenei quali Ru/C, Pd/C e NiCo/C, sia a partire da HMF (90-95%) che da substrati suoi precursori quali fruttosio, α -cellulosa ecc. (16-32%) [39-41].

HMF costituisce, inoltre, un intermedio chiave per l'accesso a un'importante classe di candidati biocarburanti, i 2,5-bis(alcossimetil)furani (BAMF). La trasformazione prevede due step, cioè l'idrogenazione di HMF a 2,5-diidrossimetil furano seguita da eterificazione (Fig. 2b). Protocolli efficienti sono stati realizzati utilizzando *i*-PrOH come vettore di idrogeno e catalizzatori eterogenei a base di zirconio, in particolare Zr/SBA, Zr- β ed il sistema combinato ZrO(OH)₂/Zr-montmorillonite (~80-95%) [42-44].

Infine, sono riportati alcuni protocolli che utilizzano LOHC per la produzione di 2-metil furano (2-MF), il quale rappresenta un'altra promettente alternativa come biocarburante [38]. Tipicamente, il 2-MF può essere ottenuto a partire da furfurale (un'altra importante molecola piattaforma), via idrogenazione e successiva idrogenolisi del gruppo idrossilico dell'alcool furfurilico intermedio (Fig. 2b). I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando FA come fonte di idrogeno in presenza di catalizzatori bimetallici eterogenei quali Ni-Cu/C e Ni-Cu/Al₂O₃ (~90%) Nel caso dell'impiego di *i*-PrOH quale trasferitore di idrogeno, risultati promettenti sono stati ottenuti utilizzando un catalizzatore a base di Ru (87%) [45-47].

L'utilizzo dei sistemi LOHC è stato dimostrato anche nei processi di valorizzazione della lignina per la produzione di prodotti chimici e carburanti. Tra questi si possono menzionare innanzitutto i processi di depolimerizzazione riduttiva (idrogenazio-

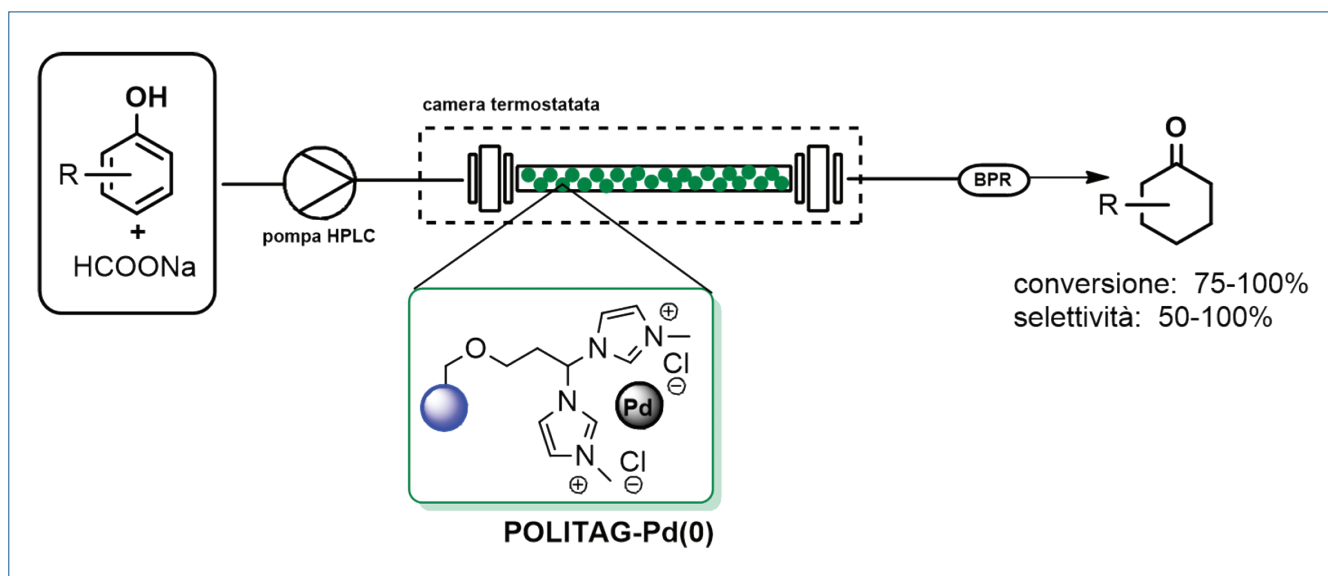


Fig. 3 - Schema di reattore in flusso usato per l'idrogenazione selettiva di fenoli a cicloesanoone usando HCOONa come fonte di idrogeno

ne-idrogenolisi) della lignina a composti aromatici semplici, fenolici (guaiacolo, vanillina, metossieugenolo ecc.) o non fenolici, derivanti dalla idrodeossigenazione dei primi, con una diminuzione complessiva del contenuto di ossigeno (Fig. 2c). In questo contesto, negli ultimi anni l'FA ha ricevuto notevole attenzione. Tra i diversi sistemi catalitici investigati nella depolimerizzazione riduttiva di lignina assistita da FA, risultati promettenti sono stati ottenuti utilizzando catalizzatori a base di Ru (Ru/C, Ru/ Al₂O₃, ~70-90%), Rh (Rh/C, 71%) e catalizzatori bimetallici a base di Ni (~30-40%). L'impiego di *i*-PrOH come trasferitore di idrogeno ha dato buoni risultati in combinazione con sistemi catalitici a base di Ni (~70-99%) [12, 17].

La trasformazione di composti fenolici correlati alla lignina in biocarburanti e composti chimici mediante processi di riduzione catalitica assistiti da LOHC è un altro ambito in continua crescita [12, 48].

In questo contesto si inserisce il lavoro di ricerca svolto nel Laboratorio di Green Synthetic Organic Chemistry dell'Università di Perugia.

Recentemente ci siamo interessati della reazione di trasformazione del fenolo in cicloesanoone. Il cicloesanoone rappresenta un substrato chiave nella sintesi di un gran numero di sostanze intermedie, incluso l'acido adipico e l' ϵ -caprolattame, monomeri utili per la sintesi di Nylon 6,6 e Nylon 6, rispettivamente. L'idrogenazione del fenolo a

cicloesanoone può avvenire in due step (idrogenazione-deidrogenazione) oppure in un unico passaggio. Quest'ultima opzione è preferibile in quanto ha l'effetto di minimizzare i rifiuti associati al processo e, quindi, i costi relativi e l'impatto ambientale, oltre a comportare una maggiore sicurezza operativa. D'altra parte, a causa della sua marcata reattività, il cicloesanoone può facilmente idrogenare a cicloesano e altri sottoprodotti. La selettività, in questo processo, è marcatamente influenzata dalle caratteristiche del catalizzatore.

Al fine di individuare un protocollo efficiente e sostenibile, abbiamo combinato la tecnologia a flusso continuo con l'utilizzo di palladio su carbone attivato (Pd/C 10 wt%) come catalizzatore eterogeneo non costoso e commercialmente disponibile [49]. Il sodio formiato è stato utilizzato come sorgente di idrogeno *in situ*. Abbiamo investigato l'effetto di diversi parametri quali il rapporto molare tra i reagenti, il pH della miscela di reazione, la natura della base che controlla il pH ed il tempo di reazione. È emerso che, ad un pH ottimale pari a 12, l'NaOH rappresenta la scelta migliore in termini sia di conversione che di selettività, rispetto ad altri idrossidi (KOH, Bu₄OH, NH₄OH). Introducendo una miscela 1:2,5 fenolo/sodio formiato nel reattore contenente Pd/C 10 wt% e termostato a 90 °C, è stato possibile ottenere il cicloesanoone con una resa dell'80% [49].

In uno sviluppo successivo [50], il Pd/C 10 wt% è stato sostituito con un catalizzatore a base di nanoparticelle di palladio(0) immobilizzato su tag-ionici legati covalentemente ad una resina di tipo polistirenico. Questi supporti appartengono alla classe dei POLI-TAG (POLYmeric Ionic TAG) e il tag ionico, che è un ligando bidentato di tipo "pincer". Il sistema catalitico ha permesso l'idrogenazione selettiva in flusso continuo del fenolo in acqua, in presenza di sodio formiato, a dare il cicloesanone con una resa isolata dell'87% (selettività=100%). È importante sottolineare la stabilità del catalizzatore nelle condizioni di reazione, che ha permesso la conversione di oltre 100 mmol di substrato utilizzando lo stesso reattore, senza diminuzione di conversione o selettività. Tale stabilità è stata confermata da misure ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer) della presenza di palladio nel prodotto, pari soltanto a 0,01 ppm. Inoltre, nelle stesse condizioni, sono stati ottenuti risultati soddisfacenti (75-100%) a partire da fenoli sostituiti. Si sono avute selettività fino al 100% verso i corrispondenti cicloesani [50] (Fig. 3).

Recentemente, infine, abbiamo riportato il primo esempio di amminazione riduttiva dei fenoli a cicloesilammine, in mezzo acquoso ed in presenza di Pd/C 10 wt%, utilizzando sodio formiato come fonte di idrogeno [51]. La reazione è stata dapprima studiata in condizioni batch ed il protocollo ottimizzato (in presenza di microonde) ha permesso il recupero ed il riutilizzo del catalizzatore. Successivamente, il protocollo in flusso ha portato alla conversione efficiente del fenolo in cicloesilammina su scala più ampia ed in presenza di una ridotta quantità di catalizzatore.

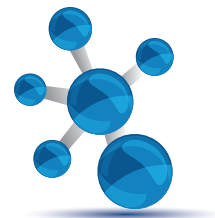
Conclusioni

In conclusione, gli esempi discussi mettono in evidenza il potenziale dell'acido formico e dell'isopropanolo come fonte di idrogeno nella trasformazione di derivati della biomassa in prodotti di elevato valore aggiunto, inclusi i biocarburanti. L'utilizzo dell'isopropanolo, tuttavia, è ancora ad uno stadio preliminare, se confrontato con i processi di conversione assistiti da acido formico.

Esso, analogamente ad altri alcool a basso peso molecolare, è di per se stesso un prodotto di valore, quindi al suo utilizzo sono associati costi più elevati. Questo limite potrebbe essere superato sviluppando protocolli efficienti per il suo riciclo. Infine, il catalizzatore gioca chiaramente un ruolo chiave nella riuscita del processo che utilizza i LOHC, sia in termini di resa che di selettività. Tuttavia, per una tecnologia affidabile, è altrettanto importante dirigere gli sforzi sia verso la modulazione delle condizioni di reazione che verso l'implementazione di reattori a flusso continuo, per applicazioni su larga scala.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Julianelli, A. Basile (Eds.), *Advances in hydrogen production, storage and distribution*, 1st Ed., Woodhead Publishing, 2014.
- [2] P. Haussinger, R. Lohmueller *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [3] M. Hirscher, V.A. Yartys *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 2020, **827**, 153548.
- [4] T. He, P. Pachfule *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16059.
- [5] E. Gianotti, M. Taillades-Jacquín *et al.*, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 4660.
- [6] P.M. Modisha, C.N.M. Ouma *et al.*, *Energy Fuels*, 2019, **33**, 2778.
- [7] G. Sievi, D. Geburtig *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 2305.
- [8] M. Niermann, A. Beckendorff *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 6631.
- [9] <https://www.hydrogenious.net/index.php/en/hydrogen-2-2/>, ultimo accesso: giugno 2021.
- [10] <https://echa.europa.eu/>, ultimo accesso: giugno 2021.
- [11] A.F. Dalebrook, W. Gan *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8735.
- [12] F. Valentini, V. Kozell *et al.*, *Energy Env. Sci.*, 2019, **12**, 2646.
- [13] A.J. Papa, Propanols, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-



- VCH, 2011, Weinheim, Germany.
- [14] X. Cao, J. Wei *et al.*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2019, **94**, 167.
- [15] X. Cao, H. Liu *et al.*, *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 192.
- [16] L. Grazia, D. Bonincontro *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4412.
- [17] B. Zhao, Y. Hu *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 16987.
- [18] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green. Chem.*, 2010, **12**, 539.
- [19] K. Yan, C. Jarvis *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **51**, 1364.
- [20] L. Deng, Y. Zhao *et al.*, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1172.
- [21] G. Amenuvor, B.C.E. Makhubela *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6010.
- [22] V. Fábos, L.T. Mika *et al.*, *Organometallics*, 2014, **33**, 181.
- [23] X.L. Du, L. He *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7815.
- [24] X.L. Du, Q.Y. Bi *et al.*, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1838.
- [25] S. Lomate, A. Sultana *et al.*, *Catal. Lett.*, 2018, **148**, 348.
- [26] S. Lomate, A. Sultana *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 3073.
- [27] J. Yuan, S.S. Li *et al.*, *Energy. Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3308.
- [28] G. Metzker, A.C.B. Burtoloso, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 14199.
- [29] P.P. Upare, M.G. Jeong *et al.*, *Appl Catal. A*, 2015, **491**, 127.
- [30] A.M. Ruppert, M. Jędrzejczyk *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4318.
- [31] E. Soszka, H. Reijneveld *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 14607.
- [32] J. Song, B. Zhou *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 9399.
- [33] Y. Leng, L. Shi L *et al.*, *Green Chem.*, 2020, **22**, 180.
- [34] G. Metzke, R.M.P. Dias *et al.*, *Chemistry Select*, 2018, **3**, 368.
- [35] A.S. Amarasekara, Y.M. Lawrence *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 1832.
- [36] Y. Wei, C. Wang *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1093.
- [37] A. Ledoux, L.S. Kuigwa *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 3251.
- [38] M. Boo. (Ed.) *Biofuels from lignocellulosic biomass. Innovations beyond bioethanol*, Wiley-VCH, 2016, Weinheim, Germany.
- [39] S. De, S. Dutta *et al.*, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1826.
- [40] J. Mitra, X. Zhou *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **17**, 307.
- [41] P. Upare, M.-G. Jeong *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2015, **491**, 127.
- [42] J. Wei, T. Wang *et al.*, *Energy Technol.*, 2019, **7**, 1801071.
- [43] J. Jae, E. Mahmoud *et al.*, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 508.
- [44] S. Shinde, C. Rode *et al.*, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 4090.
- [45] Z. Fu, Z. Wang *et al.*, *Energy Sources A*, 2017, **39**, 1176.
- [46] Z. Fu, Z. Wang *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2017, **547**, 248.
- [47] A.S. Nagpure, P. Gogoi *et al.*, *Sustainable Energy Fuels*, 2020, **4**, 3654.
- [48] Z. Gao, F. Liu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **480**, 548.
- [49] F. Valentini, N. Santillo *et al.*, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 1277.
- [50] V. Trombettoni, F. Ferlin *et al.*, *Mol. Catal.*, 2021, 509.
- [51] V.R. Jumde, E. Petricci *et al.*, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 3990.

LOHCs (Liquid Organic Hydrogen Carriers) as a Safe Source of Hydrogen for Biomass Enhancement Processes

The use of hydrogen is important for many industrial chemical processes but its use at high pressure is associated with problems of safety, storage and consequent high costs. A low pressure source of hydrogen is represented by LOHCs. In this article, it will be discussed the use of LOHCs for the transformation of chemicals derived from biomass.