



di Serena Fugalli  
Le Calorie Srl - Caserta. [fugalliserena@msn.com](mailto:fugalliserena@msn.com)

## ACIDO LEVULINICO

### Dai fanghi di cartiera e dalle biomasse un prodotto chimico di elevata versatilità

*Fanghi di cartiera, scarti agricoli, vinaccia esausta e biomasse: tutti rifiuti speciali non pericolosi che diventano materia prima per un impianto chimico. È questa sicuramente una soluzione che presenta le caratteristiche tipiche della chimica verde per l'innovazione sostenibile.*

La Società Le Calorie ha realizzato un impianto nell'Asi di Caserta su un'area di circa 50.000 mq, la cui attività produttiva è la produzione di acido levulinico ed etil-levulinato, usando come materia prima rifiuti cellulosici. A tale produzione principale si affianca un impianto per la produzione di mattonelle da vetro di recupero. Nonostante possano apparire completamente differenti, tuttavia queste due linee di produzione hanno come comune denominatore il recupero di rifiuti: l'obiettivo principale dell'Azienda, infatti, è di creare un'attività ad alta valenza ecologica che rappresenti una giusta risposta positiva alle pressanti esigenze ambientaliste e che possa utilizzare una vasta gamma di rifiuti a matrice cellulosica. Per rendere infine l'intero ciclo produttivo a basso impatto ambientale, i residui solidi provenienti dall'impianto chimico per la produzione di acido levulinico vengono convertiti in energia mediante un impianto di gassificazione a letto mosso brevettato da Thermogenics, Inc., New Mexico (Usa): in tal modo, quindi, si copre parte del fabbisogno energetico dell'impianto oltre a ridurre fortemente i costi di smaltimento dei reflui del processo.

#### Materie prime impiegate

Il processo consente di utilizzare una vasta gamma di rifiuti a matrice cellulosica. La scelta è ricaduta su scarti vegetali, fanghi di cartiera, vinaccia esausta, cruschetto e trucioli di legno. L'area geografica in cui è insediata tale realtà produttiva presenta le giuste caratteristiche in quanto è un territorio a prevalente vocazione agricola, per cui è possibile reperire grandi quantitativi di scarti agricoli provenienti da processi di prima e di seconda lavorazione. Ovviamente, per garanti-

re una materia prima pulita, sono preferiti gli scarti provenienti da impianti di lavorazione ortofrutticola che forniscono materiale già lavato, oltre al fatto di garantire un approvvigionamento quasi costante. La stagionalità di questo tipo di prodotto, infatti viene superata grazie alle coltivazioni condotte in serra che riescono a garantire una produzione annua pressoché costante, evitando i danni arrecati dagli agenti atmosferici, oltre all'utilizzo di sistemi di coltivazione intensiva che aumentano esponenzialmente le rese.

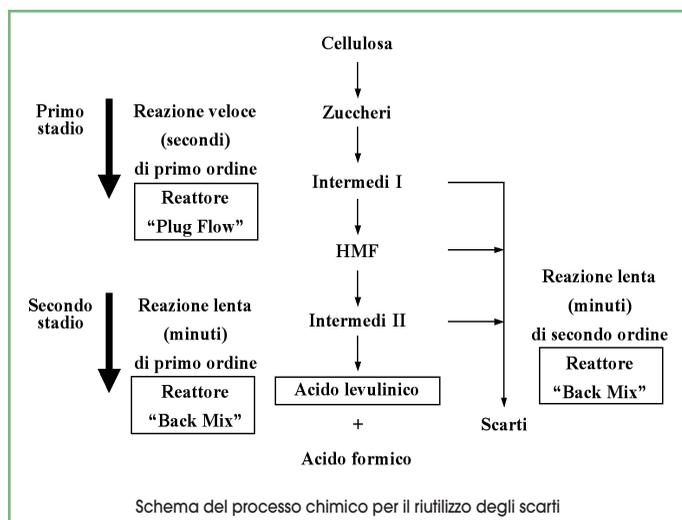
L'utilizzo di scarti agricoli, comunque, richiede un trattamento preliminare di triturazione e successiva essiccazione al fine di consentire un agevole stoccaggio evitando le normali reazioni di degradazione della sostanza organica. La materia prima principale è costituita dai fanghi di cartiera, che possono essere facilmente stoccati, e che presentano granulometria e umidità ideali per il processo. Ai fanghi di cartiera, quindi, presenti in percentuale predominante nell'input del processo, sono aggiunti in minore quantità, scarti agricoli, vinaccia e segatura, reperibili nell'ambito regionale.

#### Il processo

Il processo chimico consiste in un'idrolisi acida, reazione chimica ampiamente studiata e sperimentata:

**cellulosa → acido levulinico + acido formico + acqua**

L'innovazione tecnologica infatti, risiede nella configurazione brevettata dei reattori che permettono condizioni di reazione mai sperimentate e provate, ed anche nel fatto che si tratta di un processo di tipo con-



tinuo. Tale brevetto è stato sviluppato dalla Biofine Inc., Compagnia con sede nel Massachusetts (Usa), in collaborazione con Nysesda, New York State Energy Research and Development Authority, e con Doe, US Department of Energy. Tale brevetto ha ricevuto nel 1999 la Presidential Green Chemistry Challenge Award, uno tra i più prestigiosi riconoscimenti in campo ambientale. La Società Le Calorie ha acquistato tale brevetto, realizzando il primo impianto in scala industriale. Il processo può essere così sintetizzato attraverso le fasi di seguito riportate.

### Preparazione della materia prima

La materia prima solida, entra in stabilimento su camion cassonati, viene stoccata in un magazzino e da questo prelevata da una pala meccanica ed avviata alla successiva fase di macinazione. Il macinato è raccolto in un opportuno silos di stoccaggio e da questo, tramite un sistema di pesatura, inviato alla successiva fase di lavorazione.

### Miscelazione e reazione

Al macinato è aggiunta, in un opportuno serbatoio munito d'agitatore meccanico, dell'acqua e dell'acido solforico, formando così la miscela di reazione. La miscela viene, con una specifica pompa volumetrica ad alta pressione, inviata ai due reattori d'idrolisi che operano in sequenza. La temperatura, la pressione, il tempo di reazione e la concentrazione dell'acido sono attentamente controllati.

Nel primo reattore la miscela viene idrolizzata ad una temperatura di circa 210-230 °C ed ad una pressione di circa 16 bar per 13-25 secondi circa; temperatura e pressione sono garantiti mediante l'iniezione di vapore saturo ad alta pressione. Il primo reattore è tubolare in modo tale da evitare una significativa miscelazione assiale: la mancanza di miscelazione assiale evita che il materiale introdotto permanga per troppo tempo nel reattore. Le molecole realmente interessate alla reazione di idrolisi sono i polimeri di cellulosa, emicellulosa e amido. I prodotti della prima reazione sono monomeri di zuccheri

esosi e pentosi: gli esosi vengono convertiti in idrossimetilfuraldeide, mentre i pentosi in furaldeide. L'idrossimetilfuraldeide, che è l'intermedio di reazione principale, viene rimosso in continuo dal primo reattore ed inviato al secondo reattore, dove sarà completata la reazione d'idrolisi. Il flusso della miscela è controllato da un sistema di valvole regolatrici della portata, in modo da mantenere costanti le condizioni di reazione. Nel secondo reattore l'idrossimetilfuraldeide viene idrolizzata a 195-215 °C, in un tempo che va dai 15 ai 30 minuti. Il prodotto finale di questa idrolisi, che è una miscela contenente acido levulinico e residui solidi contenuti nella materia prima d'origine, è chiamata idrolizzato.

### Rimozione dei solidi e recupero dell'acido levulinico

L'idrolizzato è inviato in un sistema costituito da decantatori, filtri ed evaporatori che separano l'acido levulinico dai solidi, dai sottoprodotti di reazione (acido formico e furaldeide) e dall'acqua. I residui solidi prodotti dalla reazione, totalmente inerti perché provenienti da rifiuti a matrice organica, vengono separati mediante sistemi di filtrazione e centrifugazione ed infine convogliati all'impianto di gassificazione per produrre energia elettrica.

### Esterificazione

All'acido levulinico è successivamente aggiunto alcool etilico (etanolo) per permettere la reazione d'esterificazione. Tale reazione, di tipo batch, avviene ad una temperatura di circa 80 °C con la presenza di acido solforico che opera come catalizzatore. I prodotti della reazione sono etillevulinato, acqua ed etanolo non reagito, dato in eccesso per garantire la completa conversione dell'acido levulinico.

### Distillazione

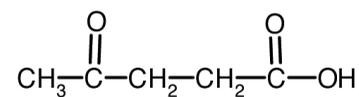
La miscela è successivamente sottoposta ad una distillazione, sempre con sistema batch, per separare l'etillevulinato dall'etanolo non reagito e dall'acqua.

### Il prodotto

L'acido levulinico è un intermedio chimico molto versatile che

può essere convertito in molti altri prodotti chimici di enorme interesse, come solventi, pesticidi, erbicidi, resine polimeriche, prodotti farmaceutici, ma anche additivi per le benzine. L'attuale prezzo di mercato dell'acido levulinico è talmente alto che impedisce il suo uso su larga scala come intermedio chimico: il processo impiegato nell'impianto di Le Calorie, consente di rendere tale produzione molto economica e nel contempo agevola lo sviluppo del mercato, in un'ottica ecologica, in quanto si riduce notevolmente la quantità di rifiuti da destinare allo smaltimento tradizionale.

L'acido levulinico è il più semplice acido  $\gamma$ -cheto-carbossilico. In passato si otteneva mediante riscaldamento dello zucchero con acido



inorganico; infatti l'acido levulinico prende il suo nome dall'osservazione che esso si forma più facilmente dalle molecole di levulosio, rispetto alle molecole di destrosio. L'acido levulinico, contenendo una funzione carbossilica ed una funzione chetonica, è una molecola altamente polare. Un'altra indicazione della sua natura altamente polare è il suo elevato punto di ebollizione (245 °C). L'acido levulinico ha le tipiche reazioni sia del gruppo chetonico sia del gruppo carbossilico, oppure reazioni in cui si combinano entrambi gli effetti di questi due siti d'azione. Queste caratteristiche, quindi, rendono l'acido levulinico un'ottima nonché interessantissima piattaforma chimica da cui partire per ottenere ulteriori composti chimici.



Fanghi di cartiera

### Proprietà dell'acido levulinico

Le proprietà dell'acido levulinico dipendono in grande misura dalla sua purezza. Il prodotto raffinato ha una temperatura di fusione di 37 °C. L'acido levulinico è un acido grasso a basso peso molecolare, contenente un radicale carbonile; di conseguenza, è completamente o parzialmente compatibile con gli idrocarburi alifatici, con solventi come acqua, alcool, chetoni, aldeidi, acidi organici, esteri, eteri, idrocarburi aromatici. Il gruppo carbossilico dell'acido levulinico reagisce normalmente con alcoli per formare esteri (se ne formano oltre 75) le cui proprietà dipendono dall'alcool da cui derivano.

### Derivati dell'acido levulinico

I composti chimici ottenibili dall'acido levulinico sono molteplici e collocabili in diverse nicchie di mercato. Tra questi, quelli di sicuro interesse sono gli esteri dell'acido levulinico, l'acido difenolico (DPA), l'acido- $\delta$ -ammino levulinico (DALA), l'acido succinico (SA), il metiltetraidrofurano (MTHF).

#### Esteri dell'acido levulinico

Gli esteri a basso peso molecolare presentano un forte odore di frutta e per tale motivo sono stati indicati per uso in profumeria,

come agenti per essenze e nei prodotti da tabacco. Gli esteri ad alto peso molecolare mostrano considerevoli capacità come plastificanti.

Alcuni esteri dell'acido levulinico prendono parte alla copolimerizzazione vinilica. Il vinil-levulinato è stato copolimerizzato con cloruro di vinile e con acrilonitrile. Anche altri esteri dell'acido levulinico possono servire per "iniziare" la polimerizzazione vinilica. Tra tutti gli esteri ottenibili, l'etil-levulinato rappresenta un prodotto con nuove possibilità di inserimento sul mercato. L'etil-levulinato può essere utilizzato come additivo ossigenato sia per combustibile diesel di alta qualità sia in miscele alchilate per aviomotori; in particolare, una nuova formulazione di miscela consistente in 20% di etil-levulinato, 1% di co-additivo e 70% diesel incontra e supera gli standard ASTM D-975, specifici per miscele diesel e soddisfa ampiamente anche altri standard di riferimento.

#### Acido difenolico (DPA)

È un prodotto di condensazione dell'acido levulinico e del fenolo, che può essere usato come sostituto del bisfenolo A, la principale materia prima per le resine epossidiche. Il DPA ha impiego nella produzione di policarbonati, poliesteri, film di rivestimento, resine anti-fiamma bromurate. Composti come i triacidi, formati dal DPA con acido monocloroacetico, sono usati come plastificanti o come agenti di reticolazione nelle catene polimeriche. Il DPA e i suoi esteri hanno effetti antiossidanti. Questo effetto può essere incrementato con alcuni metodi come la trasposizione di un radicale elettricamente positivo nell'anello benzenico.

#### Acido- $\delta$ -ammino levulinico (DALA)

Il DALA è un pesticida molto potente non tossico e biodegradabile. Studi approfonditi su tale prodotto sono stati condotti da un gruppo di ricercatori giapponesi che ne hanno suggerito l'impiego anche in formulazioni di fertilizzanti.

### Levulinic Acid: from Biomass, Cellulosic Waste and Paper Mill Sludge a Versatile Chemical Platform

*Le Calorie is a Company that utilizes an innovative technological process to obtain the conversion of cellulosic waste in levulinic acid (LA). The process is an acid hydrolysis that uses heat, water and a dilute mineral acid to convert cellulose from various sources into LA. LA is a very interesting compound because it is a platform to produce several high value products, like solvents, chemicals, bio-herbicides, bio-pesticides, fuel additives, specialty monomers, resins, plastics. Le Calorie, that has acquired this patent, has realized the first industrial plant in Caserta, Italy.*

ABSTRACT 

### Acido succinico (SA)

Il SA, usato nella produzione di esteri, di polimeri e materiali di rivestimento, viene prodotto su scala commerciale a partire dall'anidride maleica, un composto petrolchimico.

### Metiltetraidrofurano (MTHF)

Il MTHF può essere miscelato alla benzina in percentuali superiori al 70% senza influenzare negativamente il rendimento del motore. Il numero di ottano è 87, ovvero equivalente a quello di una normale benzina e incontra le nuove indicazioni EPA per maggiori livelli di ossigeno nelle benzine ed allo stesso tempo una più bassa pressione di vapore Reid per le miscele.

### Collaborazioni con organizzazioni esterne di ricerca

Le Calorie ha già in attivo diversi accordi e convenzioni con importanti centri di ricerca e università per lo svolgimento di attività di interesse scientifico e di spin-off d'impresa. In particolare sono attivi:

- un protocollo d'intesa tra Le Calorie ed il Centro Regionale di Competenza sull'"Analisi e Monitoraggio dei Rischi Ambientali" - AMRA, firmato il 31/7/2003. Il protocollo prevede la collaborazione tra la Società

e il CRdC su tematiche di recupero di energia e di materia da combustibili alternativi, tra cui rifiuti di diversa natura. La Società Le Calorie si è impegnata nella gestione congiunta con i ricercatori del Centro di un gassificatore in scala pilota da realizzarsi presso la propria struttura. I due enti si sono inoltre impegnati a presentarsi insieme per la richiesta di finanziamenti a progetti di interesse nazionale che prevedano attività di sviluppo imprenditoriale, nel settore del trattamento di rifiuti;

- una convenzione tra Le Calorie e la Seconda Università di Napoli per il finanziamento di una borsa di studio da utilizzarsi nell'ambito del Dottorato di Ricerca in "Analisi dei Rischi, Sicurezza Industriale e Prevenzione nei Luoghi di Lavoro", firmata il 19/9/2003. La convenzione prevede che la Società finanzi una borsa di studio triennale per uno studente risultato idoneo al prossimo concorso di ammissione al Dottorato in oggetto;

- una convenzione tra la Società Le Calorie ed il Dipartimento di Scienze Ambientali della Seconda Università di Napoli, firmata il 26/9/2003. La convenzione prevede che la Società ospiti tutti i reattori di laboratorio del gruppo del Dipartimento di Scienze Ambientali coordinato dai proff. Arena e Mastellone. Le ricerche che verranno svolte presso i locali della Società sono quelle relative al trattamento di rifiuti diversi per un loro smaltimento corretto, con recupero di energia e di materia.