



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili
A.A. 2021/2022
Sessione di Laurea Luglio 2022

Studio dell'aqueous phase reforming del glicerolo come strategia di valorizzazione degli scarti del biodiesel

Relatori:

Prof. Samir Bensaid
Prof. Raffaele Pirone
Prof. Giuseppe Pipitone

Candidato:

Giovanni Meniconi

Indice

| | |
|--|--------|
| Indice delle figure | - V - |
| Indice delle tabelle | - IX - |
| 1. Introduzione | - 1 - |
| 1.1 Stato dell'arte | - 2 - |
| 1.1.1 Caratteristiche dei biocarburanti | - 2 - |
| 1.1.2 Produzione di biodiesel: processi d'interesse | - 3 - |
| 1.1.3 Glicerolo: utilizzi, purificazione e valorizzazione | - 5 - |
| 1.1.4 Reforming in fase acquosa | - 8 - |
| 1.1.5 APR del glicerolo | - 11 - |
| 1.2 Obiettivo della tesi | - 18 - |
| 2. Materiali e metodi | - 21 - |
| 2.1 Materiali | - 21 - |
| 2.2 Procedura sperimentale | - 21 - |
| 2.3 Analisi | - 22 - |
| 2.4 Metodo di calcolo e parametri | - 24 - |
| 2.5 Riproducibilità degli esperimenti | - 26 - |
| 3. Risultati e discussione | - 29 - |
| 3.1 Influenza di concentrazione e tempo di reazione | - 29 - |
| 3.2 Influenza della temperatura | - 36 - |
| 3.3 Influenza della quantità di catalizzatore | - 38 - |
| 3.4 Osservazioni sul trasferimento di massa | - 42 - |
| 3.4.1 Trasferimento di massa interno | - 42 - |
| 3.4.2 Trasferimento di massa esterno | - 44 - |
| 3.5 Competizione tra glicerolo e PG | - 46 - |
| 3.6 Studio della cinetica della reazione di APR del glicerolo | - 48 - |
| 3.6.1 Studi presenti in letteratura | - 48 - |
| 3.6.2 Determinazione dell'espressione cinetica | - 51 - |
| 3.7 Prospettive di inserimento dell'APR nelle bioraffinerie | - 57 - |
| 4. Conclusioni e sviluppi futuri | - 61 - |
| 5. Bibliografia | - 63 - |
| 6. Ringraziamenti | - 67 - |

Indice delle figure

| | |
|--|------|
| Figura 1: Reazione di transesterificazione dei trigliceridi per la produzione di biodiesel, tradotto da [4]..... | 3 - |
| Figura 2: Schema di processo di un impianto di produzione di biodiesel per transesterificazione, tradotto da [3]..... | 4 - |
| Figura 3: Reazione di idrolisi dei trigliceridi a FFA, tradotto da [6] | 4 - |
| Figura 4: Schema per la purificazione del glicerolo grezzo, adattato e tradotto da [12] | 6 - |
| Figura 5: Principali alternative per la valorizzazione del glicerolo, estratto da [13] | 7 - |
| Figura 6: Numero dei documenti pubblicati riguardanti il processo di APR, tratto da Scopus® in data 06/10/2022..... | 8 - |
| Figura 7: Andamento dell'energia libera di Gibbs e $\ln(P)$ in funzione della temperatura per APR di polioli, SR di alcani e WGS, tratto da [18] | 9 - |
| Figura 8: Percorso di reazione generico di APR di un composto ossigenato (* indica un sito attivo del catalizzatore), tratto da [16] | 10 - |
| Figura 9: Paragone delle prestazioni della reazione di APR del glicole etilenico, tratta da [17] | 11 - |
| Figura 10: Schema di reazione del processo di APR del glicerolo, tratto da [19] | 12 - |
| Figura 11: Supporti maggiormente impiegati per APR del glicerolo e loro proprietà principali , tratto da [15]..... | 13 - |
| Figura 12: Andamento della conversione del glicerolo (globale e verso liquidi e gas) al variare di temperatura e tempo di reazione. Reattore batch, 1 wt% glicerolo, 1g di 65%Ni/silice-allumina. Tratto da [20] | 14 - |
| Figura 13: Effetto della quantità di Pt nel catalizzatore sulla resa ad idrogeno e conversione a carbonio gassoso del processo di APR (220°C, 25 bar, 5 wt%, 0.05mL/min, 1g cat.). Tratto da [21] | 14 - |
| Figura 14: Andamento della conversione a prodotti gassosi, liquidi e totale per APR del glicerolo a T=240°C, 300 RPM, 1-4 h, 0.5 - 2.5 gr di Pt, tratto da [26] | 15 - |
| Figura 15: Valori di conversione di carbonio in fase gas (a), resa in idrogeno (b), prestazioni del catalizzatore (c), conversione del glicerolo (d) al variare della concentrazione da 1 a 10 wt %. T = 240°C, 500 mg 5%Pt/allumina, 300 RPM. Tratto da [26] | 16 - |
| Figura 16: portata volumica dei prodotti gassosi della reazione di APR al variare della concentrazione iniziale di glicerolo (5-85 wt%) e della portata di alimentazione, tratto da [23] | 17 - |
| Figura 17: Confronto delle prestazioni di APR tra glicerolo puro e glicerolo grezzo, tratto da [22] | 18 - |
| Figura 18: Confronto tra i picchi ottenuti da HPLC per l'individuazione di prodotti attraverso il paragone con composti noti. | 23 - |
| Figura 19: Retta di calibrazione per il glicerolo..... | 23 - |
| Figura 20: Andamento della pressione per test al 5 wt% di glicerolo, 0.375g 5% Pt/C, 240°C, 1-15h. La pressione è espressa in termini relativi rispetto al valore di pressione registrato appena raggiunti 240°C..... | 26 - |
| Figura 21: Andamento della conversione di glicerolo al variare del tempo di reazione e della concentrazione iniziale..... | 30 - |
| Figura 22: Andamento della conversione di C a gas (a), resa in idrogeno (b), distribuzione dell'idrogeno nella fase gassosa (c) e selettività del processo di APR (d) al variare della concentrazione iniziale di glicerolo e del tempo di reazione | 31 - |

| | |
|--|--------|
| Figura 23: Andamento del numero di millimoli di idrogeno (a), anidride carbonica (b), glicole propilenico (c) ed etanolo (d) al variare della concentrazione iniziale di glicerolo e della durata della reazione..... | - 32 - |
| Figura 24: Confronto tra moli totali di gas (a) e moli totali di liquido (b) prodotti per APR del glicerolo al variare della concentrazione iniziale e del tempo di reazione..... | - 33 - |
| Figura 25: Confronto tra i valori di selettività del processo di APR (a), distribuzione idrogeno nel gas (b), conversione di C in fase gas (c) al variare della conversione globale del glicerolo - | 34 - |
| Figura 26: Andamento della selettività a PG, CO ₂ , 1-PrOH e EG della reazione di APR al variare della conversione globale del glicerolo e della concentrazione iniziale di glicerolo alimentata | - 35 - |
| Figura 27: Andamento di conversione di glicerolo (a), carbon to gas (b), selettività del processo di APR(c) e resa ad idrogeno (d) al variare della temperatura per diverse concentrazioni iniziali di glicerolo..... | - 37 - |
| Figura 28: Andamento di conversione di glicerolo (a), carbon to gas (b), selettività del processo di APR (c) e resa in idrogeno (d) al variare della quantità di catalizzatore per diverse concentrazioni iniziali di glicerolo..... | - 39 - |
| Figura 29: moli di idrogeno prodotte con 0.375g (a) e 0.525g (b) di catalizzatore 5% Pt/C. ■ rappresenta i punti sperimentali, le rette rosse rappresentano l'interpolazione lineare. | - 40 - |
| Figura 30: Andamento della conversione del glicerolo (10 wt%) al variare del rapporto moli glicerolo/moli Pt. T = 240°C, P = 42 bar, 1000 RPM, 30-80 mg Pt/Al ₂ O ₃ , tradotto da [27]- | 41 - |
| Figura 31: Fitting dei dati sperimentali di concentrazione di glicerolo al variare del tempo di reazione. A titolo di esempio è stata riportata una prova condotta a 240°C, 380 RPM, 0.375g 5% Pt/C, 10 wt% glicerolo..... | - 43 - |
| Figura 32: Confronto tra le strutture molecolari di glicerolo e glicole propilenico | - 46 - |
| Figura 33: Confronto tra gli andamenti della conversione del glicerolo al variare della lunghezza del letto catalitico per APR (■) e SR (●). Tratto da [31] | - 49 - |
| Figura 34: Paragone tra la concentrazione osservata sperimentalmente e la concentrazione simulata. Condizioni di reazione: T = 210°C, contenuto di glicerolo 20 wt%, pressione di idrogeno 45 bar, 1.6 g di 35 wt% Cu/MgO e 700 RPM. Tratto da [32] | - 50 - |
| Figura 35: Parity plot della concentrazione sperimentale (punti) e prevista dal modello con legge di potenza modificata (linea) per glicerolo (a) e PG (b). Tratto da [33]..... | - 50 - |
| Figura 36: Andamento della concentrazione di glicerolo nel tempo (sx) e del logaritmo della concentrazione di glicerolo nel tempo (dx). Prove condotte a 230°C, 380 RPM, 0.375g catalizzatore, 5 wt% di glicerolo | - 51 - |
| Figura 37: Parity plot della concentrazione sperimentale e teorica per glicerolo, PG, idrogeno e anidride carbonica usando il modello simil-LHHW. Concentrazione iniziale glicerolo 5wt%. | - 54 - |
| Figura 38: Parity plot della concentrazione sperimentale e teorica per glicerolo, PG, idrogeno e anidride carbonica usando il modello simil-LHHW. Concentrazione iniziale glicerolo 15wt%..... | - 54 - |
| Figura 39: Confronto tra i dati sperimentali e i valori teorici della concentrazione di glicerolo e PG (a) e della pressione di H ₂ e CO ₂ (b). Concentrazione iniziale di glicerolo 5wt%..... | - 56 - |
| Figura 40: Confronto tra i dati sperimentali e i valori teorici della concentrazione di glicerolo e PG (a) e della pressione di H ₂ e CO ₂ (b). Concentrazione iniziale di glicerolo 15wt%..... | - 56 - |
| Figura 41: Diagramma a blocchi del processo di produzione di biocarburante attraverso l'idrolisi dei trigliceridi e successivo trattamento con idrogeno degli acidi grassi..... | - 58 - |

Figura 42:Diagramma a blocchi del processo di produzione di biocarburante attraverso l'idrolisi dei trigliceridi e successivo trattamento degli acidi grassi con idrogeno prodotto per APR del glicerolo.....- 58 -

Figura 43: Sustainable Development Goals inerenti all'inserimento del processo di APR all'interno delle bioraffinerie- 59 -

Indice delle tabelle

| | |
|--|--------|
| Tabella 1: Composizioni di glicerolo grezzo ottenuto da transesterificazione, adattato da [9] | - 5 - |
| Tabella 2: concentrazioni molari dei principali prodotti gassosi del APR del glicerolo al variare della concentrazione iniziale (5-85 wt%), adattato da [23]..... | - 17 - |
| Tabella 3: Calore specifico di soluzioni acqua-glicerolo al variare della concentrazione di glicerolo..... | - 36 - |
| Tabella 4: Valori di selettività a prodotti contenenti carbonio, confronto tra 230 e 240°C. Dati riferiti ad una concentrazione iniziale di glicerolo del 5 wt%..... | - 38 - |
| Tabella 5: Valori di selettività a prodotti contenenti carbonio, confronto tra 0.375g e 0.525g di catalizzatore 5% Pt/C. Dati riferiti ad una concentrazione iniziale di glicerolo del 5 wt - | - 40 - |
| Tabella 6: Confronto tra le prestazioni dell APR di soluzione 5 wt% di glicerolo, T = 240 °C, 4 h, 380 RPM, 0.225 g - 0.375 g di 5% Pt/C..... | - 41 - |
| Tabella 7: Confronto tra le prestazioni della reazione di APR al variare della velocità della girante. T = 240°C, 5 wt% glicerolo, 0.375g 5% Pt/C, 280-380 RPM, durata di 4 h..... | - 44 - |
| Tabella 8: Risultati per reazioni di APR condotte su soluzioni contenenti solo glicerolo (test 1), solo PG (test 2) e glicerolo con PG (test 3) a 240°C, 380 RPM, 0.375g 5% Pt/C, 4h. | - 47 - |
| Tabella 9: Valori delle costanti cinetiche per un modello di ordine 0 e di ordine 1 per la reazione di APR del glicerolo | - 52 - |
| Tabella 10: Costanti cinetiche e di adsorbimento ricavate per il modello simil-LHHW per una concentrazione iniziale di glicerolo pari al 5 e 15 wt% | - 57 - |

1. Introduzione

La scoperta dei combustibili fossili ha permesso all'umanità di porre le basi per un veloce e continuo progresso tecnologico che ha reso possibile il raggiungimento di invenzioni che hanno per sempre cambiato abitudini, culture e molto altro in quasi ogni angolo del mondo. Tuttavia, l'utilizzo incessante, non controllato e inconsapevole di queste risorse ha fatto sì che l'uomo impattasse gravemente sulle condizioni di salute del pianeta in modo sempre più incisivo con il passare del tempo. Infatti, attraverso la combustione dei combustibili fossili, oltre alla formazione e dispersione di materiale particolato, si va a formare CO₂ che insieme al metano è uno dei gas maggiormente responsabili per l'inasprimento dell'effetto serra, fenomeno secondo cui i gas presenti nell'atmosfera trattengono parte della radiazione infrarossa emessa dalla terra facendone aumentare la temperatura media. Per questo motivo, e anche per il prossimo esaurimento delle risorse fossili, negli ultimi anni, la sensibilità nei confronti della "questione ambientale" è fortemente aumentata ed ha spinto verso la necessità di trovare delle fonti energetiche alternative. Tra le varie possibilità, oltre a quelle ormai consolidate come lo sfruttamento di energia eolica o solare, esiste quella di andare a produrre dei combustibili che hanno origine da biomassa, chiamati biocombustibili. I vantaggi del loro impiego sono diversi, dalle numerose fonti di biomassa utilizzabili per la loro produzione alle caratteristiche chimico/fisiche molto simili a quelle dei carburanti ottenuti dai combustibili fossili. Alla luce dei suddetti vantaggi, la produzione di biocarburanti ha subito una forte crescita negli ultimi anni, stimolando anche il mondo della ricerca ad affrontare nuove sfide per l'ottimizzazione e l'efficientamento dei processi produttivi, con il principale scopo di ridurre a zero l'utilizzo di materie prime di origine fossile. Tra le diverse vie alternative sviluppate per la produzione di biocarburanti, la transesterificazione di oli vegetali/grassi animali è una delle più impiegate già a livello industriale. Tale processo ha l'obiettivo di rompere i trigliceridi ottenendo acidi grassi, che vanno poi a formare il biocarburante, e glicerolo. Nonostante il glicerolo trovi largo impiego in diversi settori (ad esempio nel settore farmaceutico per la realizzazione di creme e pillole), la continua crescita degli impianti di produzione di biocombustibili ne ha concretamente aumentato l'offerta sul mercato, facendone diminuire il prezzo e dunque l'interesse nel recupero e purificazione.

Lo scopo di questa tesi è quello di utilizzare e valorizzare il glicerolo prodotto dalle bioraffinerie attraverso una reazione di reforming in fase acquosa (APR) con lo scopo di produrre idrogeno da utilizzare all'interno delle bioraffinerie stesse. Questo permetterebbe di soddisfare del tutto o almeno in parte il fabbisogno di idrogeno dell'impianto, evitando di produrlo attraverso steam reforming di metano, che ha origini di tipo fossile, o elettrolisi dell'acqua, un processo ad oggi altamente energivoro. In particolare, si è voluto studiare l'effetto dei parametri della reazione di APR come temperatura, tempo di reazione, quantità di catalizzatore ma in particolare della concentrazione di glicerolo, aspetto spesso sottovalutato in letteratura ma fondamentale per avvicinare lo studio sperimentale ai bisogni e alle necessità delle realtà industriali. Un altro obiettivo di questa tesi è quello di approcciare le questioni riguardanti la cinetica della reazione.

Nel continuo di questa sezione viene presentata una breve panoramica dello stato dell'arte e dunque delle conoscenze già acquisite dalla comunità scientifica circa l'argomento trattato, una veloce descrizione dei processi di produzione dei biocarburanti e un'introduzione descrittiva alla reazione di APR. Nel secondo capitolo vengono fornite informazioni circa i materiali utilizzati e le procedure adottate durante l'attività sperimentale, nonché le formule impiegate per l'interpretazione dei dati ottenuti. Nella terza sezione sono riportati e analizzati i risultati ottenuti. Infine, nel quarto capitolo, vengono illustrate le conclusioni e vengono presentati spunti di riflessione utili per eventuali sviluppi futuri dell'attività di ricerca.

1.1 Stato dell'arte

1.1.1 Caratteristiche dei biocarburanti

I biocombustibili trovano uno dei loro maggiori punti di forza nella grande varietà di biomasse che possono essere impiegate come materia prima per la loro produzione. In base alla tipologia di biomassa utilizzata, i biocarburanti vengono suddivisi in “generazioni” [1]:

- Prima generazione. Ottenuti da biomassa edibile, vanno a generare un conflitto di interessi con il mercato alimentare.
- Seconda generazione. Prodotti a partire da biomasse non edibili come scarti dell'industria alimentare o coltivazioni appositamente dedicate alla produzione di energia.
- Terza generazione. Ricavati attraverso processi che sfruttano micro alghe e macro alghe, soluzione che risolve la questione etica cibo/energia.
- Quarta generazione. Processi al momento impiegati solo su scala di laboratorio che impiegano organismi appositamente modificati per lo scopo.

La maggior parte dei processi industrializzati all'interno delle bioraffinerie produce biocombustibili di prima e seconda generazione; tuttavia si cerca di ridurre al minimo l'utilizzo di biomasse edibili per evitare la competizione con il mercato alimentare. Tra i vari prodotti uscenti dalla bioraffineria, quelli di maggiore interesse per lo scopo di questo lavoro sono i prodotti liquidi come il biodiesel.

Al giorno d'oggi il biodiesel viene impiegato principalmente come additivo al diesel di origine fossile in proporzione variabile in base alla destinazione d'uso. Tuttavia, dati il graduale esaurimento dei giacimenti petroliferi e le crescenti preoccupazioni per l'emergenza ambientale, il biodiesel viene considerato come un possibile sostituto del corrispettivo di origine fossile. Di seguito si elencano alcune proprietà del biodiesel offrendo un confronto con tra le caratteristiche dei due combustibili [2]:

- Struttura chimica: il biodiesel è formato da esteri degli acidi grassi con un numero di atomi di carbonio generalmente compreso tra 12 e 22 mentre il diesel è una miscela di idrocarburi C12-25 che comprende paraffine, nafteni, aromatici e composti organici contenenti zolfo e azoto. Questa differenza di composizione chimica fa sì che il biodiesel offra una combustione più pulita, con emissione di un minor quantitativo di particolato e NO_x.
- Contenuto di ossigeno: essendo formato da esteri, il biodiesel contiene un quantitativo di ossigeno intorno al 11% che permette di ottenere una combustione migliore e lo rende polare, riducendone però il contenuto energetico. Il diesel non contiene composti ossigenati.
- Antischiumogeno: il biodiesel ha una tendenza minore del diesel a formare schiume, il che permette di aumentare la velocità di riempimento dei serbatoi degli autoveicoli
- Proprietà di scorrimento a freddo: essendo il diesel una miscela complessa, la solidificazione avviene in maniera graduale; al contrario il biodiesel, essendo composto da un minor numero di componenti, va incontro ad un processo di solidificazione più veloce e più difficilmente controllabile
- Conducibilità: la polarità del biodiesel fa sì che la sua conducibilità sia molto buona, riducendo il rischio di innesco di scintille.

Il maggiore limite del biodiesel rispetto al corrispettivo di origine fossile [3] rimane il fatto di richiedere costi maggiori per la sua produzione. Per questo motivo la ricerca si muove per aumentare l'efficienza delle bioraffinerie e contemporaneamente abbatterne i costi.

1.1.2 Produzione di biocarburanti: processi d'interesse

Una tra le più diffuse metodologie di produzione del biodiesel [3] è la transesterificazione: oli vegetali o grassi animali vengono fatti reagire con degli alcol, principalmente metanolo o etanolo, in presenza di un catalizzatore che favorisce il contatto tra le fasi e garantisce l'ottenimento di alte rese. Nella reazione di transesterificazione (**Figura 1**) una molecola di trigliceride (TG) reagisce con tre molecole di alcool portando alla formazione di una molecola di glicerolo e tre molecole di esteri alchilici di acidi grassi (FAAE).

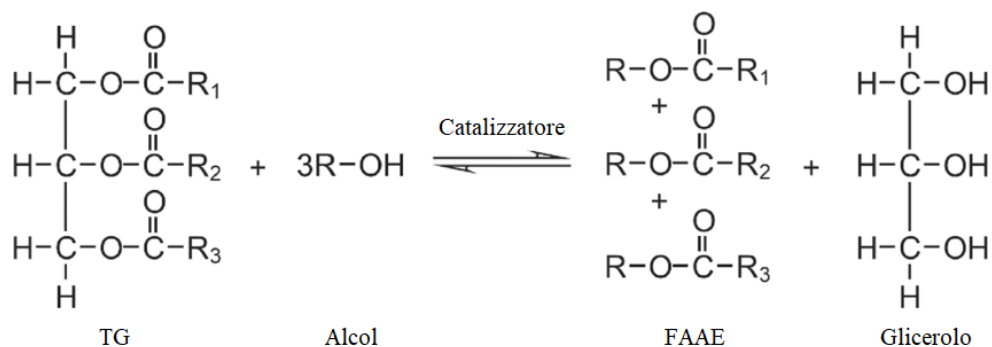


Figura 1: Reazione di transesterificazione dei trigliceridi per la produzione di biodiesel, tradotto da [4]

Un tipico schema di processo per la produzione del biodiesel attraverso transesterificazione è illustrato in **Figura 2**. I trigliceridi vengono alimentati all'interno di un reattore agitato insieme a alcol e catalizzatore; FAAE e la miscela contenente l'alcol non reagito e il glicerolo vengono separati per gravità. Il biodiesel viene lavato con acqua per rimuovere completamente le tracce di alcol e glicerolo rimasto. La soluzione acquosa uscente dalla sezione di lavaggio viene addizionata ad alcol e glicerolo in modo da recuperare la maggior quantità possibile di alcol, che viene ricircolato al reattore. La soluzione acquosa contenente glicerolo e varie impurezze (catalizzatore, saponi, sali), chiamata "glicerolo grezzo" (1 kg ogni 10 kg di biodiesel), viene processata in modo da purificare il glicerolo allo scopo di raggiungere purezze tali da rispettare le specifiche per la commercializzazione.

I catalizzatori maggiormente impiegati a livello industriale per la transesterificazione sono quelli omogenei e possono essere di natura basica o acida. I catalizzatori basici come NaOH o KOH permettono di lavorare a temperature comprese tra i 40 e i 60°C e assicurano velocità di reazione piuttosto elevate e buone rese. Tuttavia, la presenza di acidi grassi liberi (FFA) nell'alimentazione fa sì che si vengano a formare dei prodotti saponificati che aumentano la viscosità della miscela reattiva e rendono più difficoltosa la separazione del glicerolo. Inoltre è stato visto che la presenza di acqua all'interno del reattore di transesterificazione può inibire la reazione. I catalizzatori acidi, come acido solforico o acido trifluoroacetico, richiedono temperature leggermente più alte (60-100°C) ma anche rese più alte nonostante una minore velocità di reazione. La presenza di FFA o acqua in basse concentrazioni non influenzano la reazione e l'assenza di prodotti saponificati rende più semplice il recupero del glicerolo. Entrambe le tipologie di catalizzatore presentano un basso costo anche se è necessario il loro costante reintegro all'interno della miscela reattiva.

Il glicerolo prodotto si discioglie nella fase acquosa che viene separata dai FFA per gravità e poi inviata ad una sezione di separazione per il recupero del glicerolo che può facilmente ottenere alti gradi di purezza per la commercializzazione, data la mancanza dei saponi che si formano invece nel processo di transesterificazione e di eventuale catalizzatore. I FFA vengono inviati insieme ad idrogeno e azoto nel reattore di decarbossilazione dove avviene sia la saturazione dei doppi legami sia la deossigenazione, producendo n-alcani e liberando in fase gassosa CO₂ insieme all'azoto e all'idrogeno non reagiti. Questo step viene solitamente condotto a temperatura e pressione intorno a 280°C e 20 bar. La seguente isomerizzazione/reforming, un processo ampiamente diffuso nel mondo della raffineria, ha l'obiettivo di produrre iso-alcani che conferiscono migliori proprietà al biocarburante. Questo processo lavora a temperatura e pressione pari a 280°C e 60 bar e restituisce una miscela di idrocarburi che viene inviata ad una colonna di frazionamento per la separazione di diversi prodotti (LPG, gasolio, jet fuel, etc.). Si noti che, a differenza del bio-diesel, il biocombustibile così prodotto non contiene ossigeno, il che lo rende molto più simile ai carburanti di origine fossile come caratteristiche. Uno degli aspetti negativi circa la produzione di biocarburante attraverso il processo sopra citato è l'utilizzo di idrogeno che al giorno d'oggi viene ancora prodotto per la maggior parte attraverso steam reforming del metano, rendendo la bio-raffineria ancora legata all'utilizzo di materie prime di tipo fossile.

1.1.3 Glicerolo: utilizzi, purificazione e valorizzazione

Il glicerolo [7], o 1-2-3 propantriolo, è un composto non tossico, biodegradabile, edibile che può essere impiegato per centinaia di utilizzi diversi. Grazie alla sua viscosità e alla miscibilità in acqua e alcol, viene utilizzato nel settore farmaceutico per la formulazione di sciroppi, come additivo nei medicinali liquidi per aumentarne la viscosità o per trasportare sostanze antibiotiche o antisettiche. Nel settore cosmetico trova impiego all'interno di creme e lozioni per garantire migliore lubrificazione e morbidezza mentre nel settore alimentare come solvente o agente preservante. La crescente produzione a livello mondiale di biodiesel, passata da 1750000 tonnellate nel 2003 a più di 35000000 tonnellate nel 2020 [8], ha provocato una saturazione del mercato del glicerolo, abbassandone fortemente il prezzo da 60 a 18 centesimi al litro. Per questo motivo il tema della valorizzazione del glicerolo prodotto dalle bioraffinerie ha acquistato molta importanza negli ultimi anni mobilitando la ricerca. Allo scopo di illustrare alcune delle metodologie di valorizzazione proposte, è necessario introdurre le caratteristiche del glicerolo uscente dalle bioraffinerie come sottoprodotto [7]. Per quanto riguarda il glicerolo prodotto attraverso la reazione di transesterificazione dei trigliceridi con alcol in presenza di catalizzatore basico omogeneo, le impurezze presenti sono principalmente alcol, saponi, sali, acqua e residui di catalizzatore e trigliceridi non reagiti. Invece, nel caso di glicerolo proveniente dalla reazione di idrolisi, le impurezze riscontrate sono acqua, FFA, trigliceridi non reagiti e tracce di altri composti organici. Alcuni esempi di composizione del glicerolo grezzo sono riportati nella **Tabella 1**.

| Componente (wt%) | G1 | G2 | G3 |
|------------------|------|------|------|
| Glicerolo | 63 | 21.9 | 54.1 |
| Metanolo | 6.2 | 10.2 | 10.3 |
| Acqua | 28.1 | 18.8 | 1 |
| Sapone | - | 25.6 | 28.4 |
| FAAE | - | 21 | 0.5 |
| solidi | 2.7 | 2.5 | 5.7 |

Tabella 1: Composizioni di glicerolo grezzo ottenuto da transesterificazione, adattato da [9]

Si noti che la tipologia e la quantità di impurezze presenti nel glicerolo grezzo dipendono anche dal tipo di alimentazione impiegata per la produzione del biocarburante e da eventuali pretrattamenti effettuati con lo scopo di rimuovere gomme e particolato solido; l'influenza di tutte queste variabili sulla composizione del glicerolo grezzo, fa sì che si ottengano valori diversi al variare dell'impianto specifico considerato, se non addirittura al variare del batch di biocarburante. Data la grande quantità di impurezze presenti, il glicerolo grezzo deve essere purificato per raggiungere le specifiche imposte per legge per il suo utilizzo nelle applicazioni sopra citate [10]. La raffinazione del glicerolo avviene generalmente attraverso un processo diviso in tre passi principali (**Figura 4**):

- Acidificazione: aggiungendo un acido inorganico (H_2SO_4 o H_3PO_4), il protone H^+ va a sostituire il sodio nei saponi, formando degli acidi grassi protonati che risultano insolubili nella miscela e si allontanano accumulandosi su uno strato superficiale [11]. Al contempo, lo ione negativo rilasciato dall'acido va a catturare gli ioni positivi rilasciati dalla scissione dei saponi, andando a formare dei sali insolubili che si accumulano sul fondo e possono essere rimossi. In questo modo è possibile separare per gravità lo strato di acidi grassi, accumulatosi sullo strato più superficiale, dalla soluzione arricchita in glicerolo fino a concentrazioni vicine al 70% in peso.
- Distillazione sottovuoto: per rimuovere gli alcoli non reagiti durante la transesterificazione (metanolo, etanolo) viene operata una distillazione sottovuoto, che permette di raggiungere purezze intorno al 85 % in peso rimanendo a temperature ben distanti da quelle di decomposizione del glicerolo (circa $290^\circ C$) [10]. Impiegando temperature più alte ($200^\circ C$) è possibile raggiungere purezze superiori al 99% in peso, incrementando però notevolmente la spesa energetica per la separazione.
- Ulteriore purificazione: allo scopo di raggiungere gradi di purezza consoni all'immissione sui principali mercati, la distillazione sottovuoto può essere accompagnata o sostituita da diverse tecniche che stanno prendendo piede negli ultimi anni. Esempi possono essere le resine a scambio ionico, che permettono di lavorare in condizioni ambiente, la separazione mediante utilizzo di membrane o l'adsorbimento con carboni attivi [12].

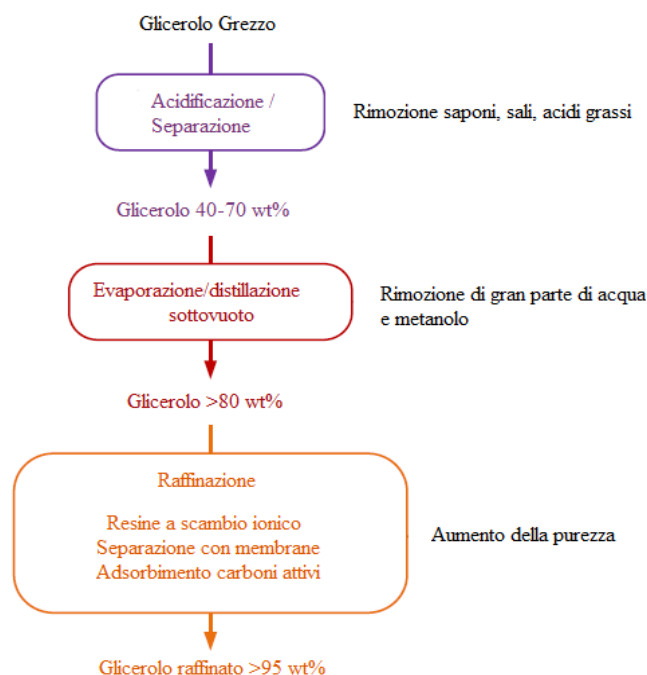


Figura 4: Schema per la purificazione del glicerolo grezzo, adattato e tradotto da [12]

I processi di separazione impiegati per ottenere glicerolo a purezze elevate possono arrivare a pesare fino al 50% sui costi operativi di una bioraffineria [10] a causa degli alti consumi energetici. Questo aspetto, sommato ai prezzi sempre meno competitivi del glicerolo sul mercato, rende il recupero sconveniente dal punto di vista economico, al punto che diversi produttori di biodiesel hanno iniziato a considerare il glicerolo grezzo come un sottoprodotto da scartare, sollevando anche nuovi problemi relativi allo smaltimento. Per i motivi sopra elencati è nata la necessità valorizzare il glicerolo attraverso la sua trasformazione in composti chimici di valore aggiunto che possano portare nuovi profitti alle bioraffinerie, abbattendo i costi. Le principali alternative per la valorizzazione [13] sono riassunte in **Figura 5**.

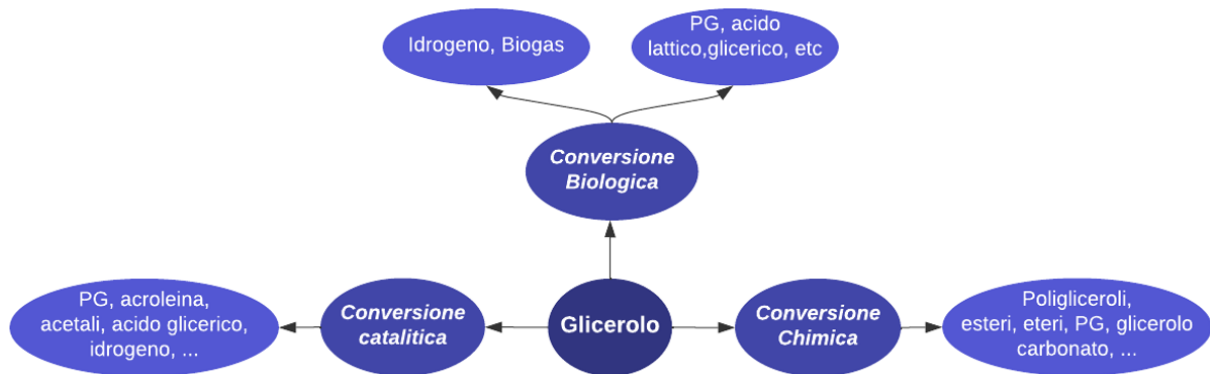


Figura 5: Principali alternative per la valorizzazione del glicerolo, estratto da [13]

Si parla di valorizzazione di tipo biologico quando vengono utilizzati microorganismi ed enzimi che convertono il glicerolo attraverso un metabolismo di tipo aerobico o anaerobico a seconda del tipo di microorganismo impiegato. Le possibilità sono molto ampie ma al giorno d'oggi nessuna tecnologia di questo tipo è stata realizzata a livello industriale a causa dell'ancora basso numero di ricerche. La conversione chimica e quella catalitica consistono entrambe nel far reagire il glicerolo con altri composti rispettivamente in assenza ed in presenza di un catalizzatore. I prodotti più interessanti tra quelli ottenibili con i vari processi di valorizzazione sono:

- Glicole Propilenico (PG): preferito al glicole etilenico vista la sua atossicità, viene impiegato come antigelo o fluido refrigerante ma anche all'interno dell'industria farmaceutica e alimentare. Viene prodotto principalmente per reazione di idrogenolisi.
- Esteri: ottenuti tramite reazione di esterificazione, gli esteri del glicerolo vengono utilizzati come solventi nell'industria dei polimeri oppure come additivi ai carburanti liquidi.
- 1-3 Propandiolo: prodotto per deidrossilazione del glicerolo, trova largo impiego nella produzione di materiali polimerici, principalmente per la sintesi del PPT (politrimetilene tereftalato)
- Idrogeno: principalmente attraverso steam reforming (SR) o reforming in fase acquosa (APR) è possibile produrre idrogeno gassoso. Questi processi sono tra i più studiati nell'ambito della ricerca scientifica perché potrebbero essere implementati direttamente all'interno delle bioraffinerie per soddisfarne l'eventuale fabbisogno di idrogeno.

La soluzione migliore dal punto di vista economico ed ecologico sarebbe quella di utilizzare direttamente il glicerolo grezzo, risparmiando così i costi legati alla purificazione. Purtroppo le numerose impurezze presenti vanno a compromettere fortemente le prestazioni dei processi di valorizzazione rendendo ancora difficile l'impiego del glicerolo grezzo. Vista la grande potenzialità del processo di APR di composti ossigenati, in questa tesi viene affrontato lo studio

dell'influenza dei vari parametri di reazione cercando di approfondire la conoscenza del comportamento del processo stesso. A tal proposito, nel prossimo paragrafo, vengono presentate le principali caratteristiche dell'APR per fornire una base su cui proseguire il ragionamento.

1.1.4 Reforming in fase acquosa

Negli ultimi 20 anni l'attenzione della ricerca sul processo di reforming in fase acquosa (APR, *Aqueous Phase Reforming*) di composti ossigenati è cresciuta costantemente (**Figura 6**). Questo è dovuto ai molteplici vantaggi offerti, come l'agevolazione delle procedure per lo smaltimento di acque reflue, la possibilità di valorizzarle ottenendo idrogeno e il basso consumo energetico.

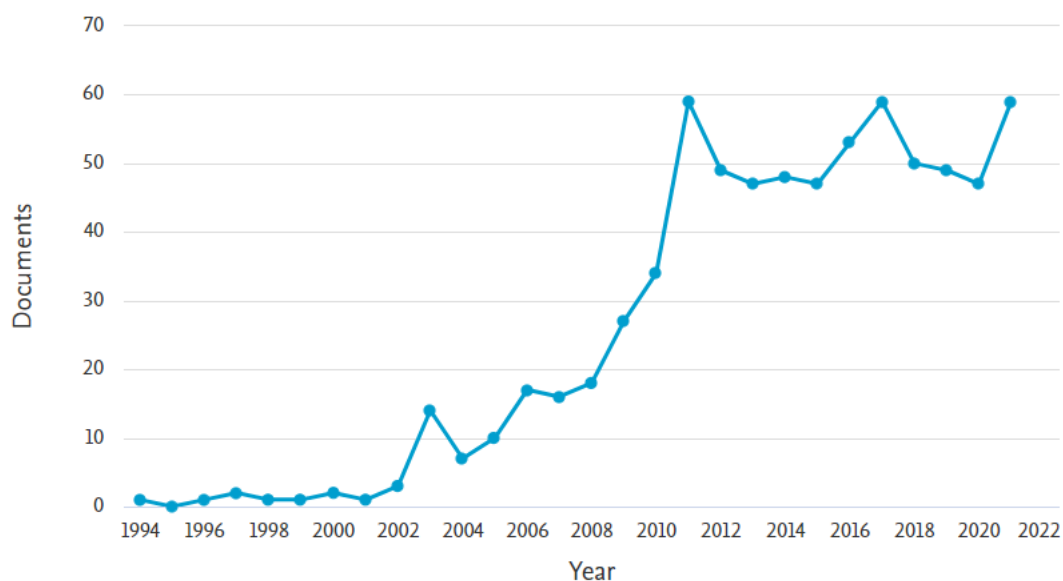


Figura 6: Numero dei documenti pubblicati riguardanti il processo di APR, tratto da Scopus® in data 06/10/2022

L'APR viene condotto a temperature che si aggirano tra i 200 ed i 250 °C [15] con valori di pressione consoni a mantenere il sistema in fase liquida e in presenza di un catalizzatore, generalmente eterogeneo contenente metalli dispersi su un supporto in allumina o carbone. L'interesse verso questo processo nasce dal fatto che presenta dei consumi energetici limitati e permette di convertire i composti ossigenati presenti in diverse acque di scarto industriali rendendone più semplice lo smaltimento e ottenendo prodotti pregiati come l'idrogeno. Infatti, il prodotto principale dell'APR è una fase gassosa contenente idrogeno e CO₂ insieme a percentuali minori di CO, CH₄ e idrocarburi leggeri come etano e propano. La fase liquida ottenuta tramite APR contiene diverse specie tra cui alcol, chetoni, aldeidi, acidi organici, ma la sua concentrazione dipende fortemente dai composti ossigenati presenti in partenza. Ancora oggi la maggior parte dell'idrogeno impiegato a livello industriale viene prodotto attraverso steam reforming (SR) del metano di origine fossile: questo è un processo che lavora ad alte temperature e pressioni medio-basse (>800°C, 20 bar) in presenza di catalizzatore (di solito Ni/Al₂O₃), producendo CO₂ che viene immessa in atmosfera. Un'alternativa allo SR del metano per la produzione di idrogeno è l'elettrolisi dell'acqua; per quanto si tratti di un approccio più ecosostenibile, il fatto che richieda grandi quantitativi di energia elettrica lo rende tale soltanto se esiste la possibilità di generare energia da fonti rinnovabili e sostenibili. Il principale scopo della reazione di APR dei composti ossigenati è dunque quello di produrre idrogeno che può essere impiegato in diversi processi industriali come la produzione di ammoniaca o metanolo oppure utilizzato nelle pile a combustibile; tuttavia, l'aspetto più interessante da considerare è

la possibilità di utilizzare l'idrogeno direttamente *in-situ* per i trattamenti da effettuare per la raffinazione dei biocarburanti.

I composti ossigenati possono seguire diversi percorsi reattivi durante il processo di APR; di seguito vengono elencate le principali reazioni che avvengono sia in fase liquida che in fase gassosa per molecole con rapporto C:O pari ad 1:



La reazione 1.1 fa riferimento allo steam reforming degli alcani, la 1.2 consiste nel reforming dei composti ossigenati mentre la 1.3 è la classica reazione di water-gas-shift (WGS). Combinando la 1.2 con la 1.3 si ottiene una reazione che sintetizza il processo di reforming in fase liquida (1.4). Oltre alle reazioni principali di reforming, si verificano anche reazioni secondarie come ad esempio la metanazione di CO e CO₂ (1.5 e 1.6 rispettivamente) con conseguente formazione di metano e reazioni di Fischer-Tropsch (1.7 e 1.8) che convertono il monossido di carbonio ad alcani e alcheni.

Per quanto riguarda il lato relativo alla termodinamica delle reazioni coinvolte nel processo d'interesse, in **Figura 7** viene mostrato l'andamento dell'energia libera di Gibbs per l'APR di polioli (1.4), SR di alcani e WGS (1.3).

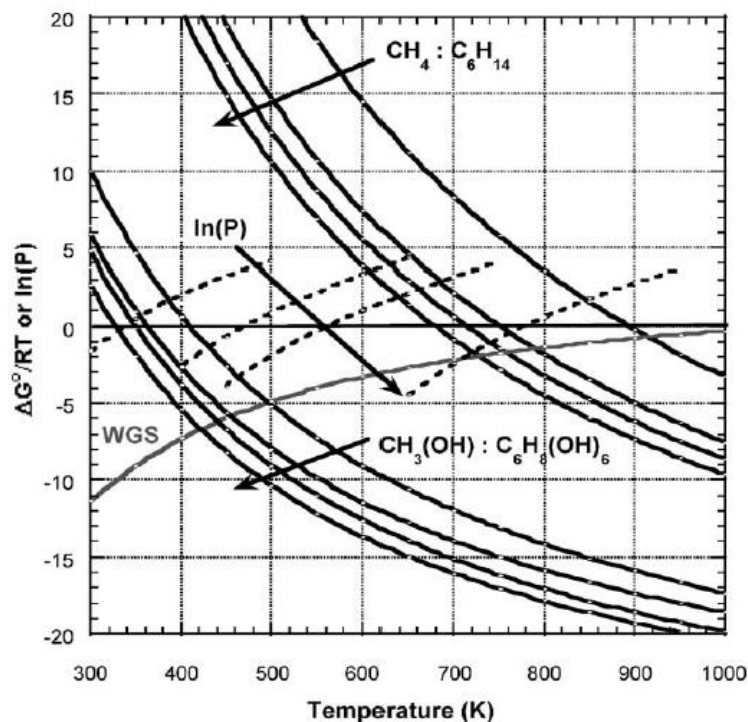


Figura 7: Andamento dell'energia libera di Gibbs e $\ln(P)$ in funzione della temperatura per APR di polioli, SR di alcani e WGS, tratto da [18]

Le reazioni di reforming per gli alcani e i polioli hanno carattere endotermico come evidenziato dalla diminuzione dell'energia libera di Gibbs all'aumentare della temperatura; per quanto riguarda i composti ossigenati, la reazione diventa termodinamicamente favorita ($\Delta G^0 < 0$) a temperature comprese tra i 300 e 400 K, mentre per gli alcani questo accade per temperature superiori ai 700 K. La reazione di WGS ha invece carattere esotermico ed è dunque favorita a temperature più basse. A conferma di quanto detto, la reazione di APR e quella di WGS hanno un intervallo di temperatura in cui sono compatibili e possono avvenire dunque all'interno dello stesso reattore dove il monossido di carbonio prodotto per reforming reagisce con acqua per formare idrogeno e anidride carbonica attraverso WGS. Questo aspetto rappresenta un ulteriore vantaggio dell'APR rispetto allo SR, il quale richiede l'impiego di due reattori consecutivi data la non compatibilità delle due reazioni a livello di temperature [18].

Dopo aver confermato a livello termodinamico la fattibilità del processo individuando l'intervallo di temperature più consone (450-600 K), viene proposto in **Figura 8** un esempio di schema di reazione per un generico composto ossigenato in modo da visualizzare i possibili percorsi, il modo in cui si susseguono e i prodotti principali che possono formarsi.

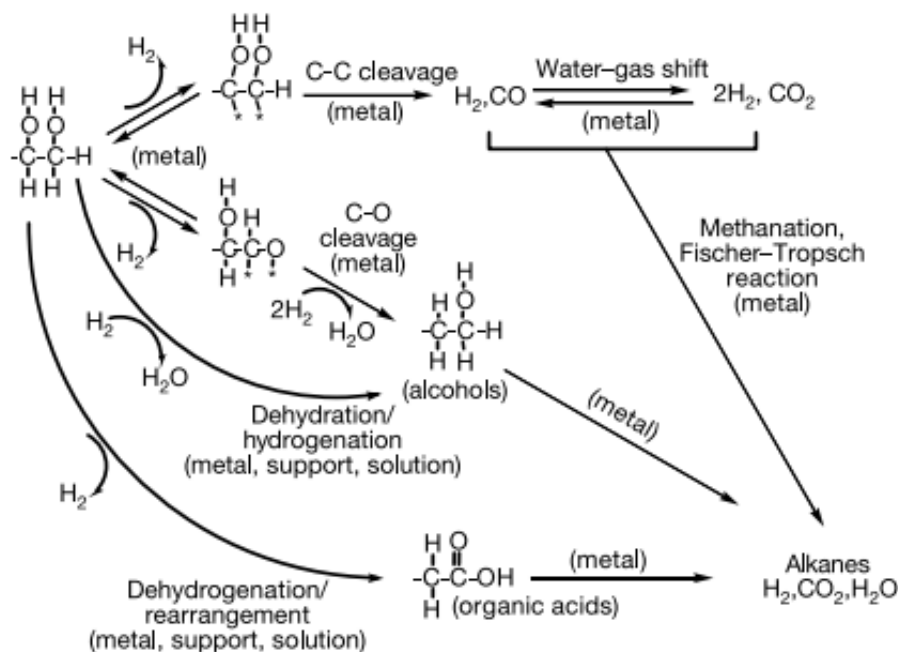


Figura 8: Percorso di reazione generico di APR di un composto ossigenato (* indica un sito attivo del catalizzatore), tratto da [16]

Come si può vedere dalla **Figura 8**, il percorso che garantisce una maggiore produzione di H_2 prevede una rottura dei legami C-C con contemporanea formazione di CO che partecipa alla reazione di WGS producendo altro idrogeno. Al contrario, la scissione del legame C-O porta alla formazione di alcol e acidi organici provocando un consumo di idrogeno e dunque peggiorando le prestazioni del processo di APR. Al fine di favorire un percorso di reazione che porti ad una maggiore produzione di H_2 , la ricerca si è concentrata principalmente sullo studio dei catalizzatori che siano in grado di promuovere la scissione del legame C-C e contemporaneamente la reazione di WGS; tra le varie opzioni, i metalli del VIII gruppo [17],[18] hanno mostrato un comportamento ideale rispetto alle caratteristiche ricercate. Sono stati condotti studi per confrontare le prestazioni di metalli come Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir nelle reazioni di reforming in fase acquosa: Il platino ed il nichel mostrano la maggiore attività

catalitica mentre palladio e platino la migliore selettività ad H₂. Rutenio e rodio hanno mostrato invece una bassa attività catalitica accompagnata da una selettività ad alcani molto alta, motivo per cui non vengono considerati utili come catalizzatori in questa applicazione (**Figura 9**).

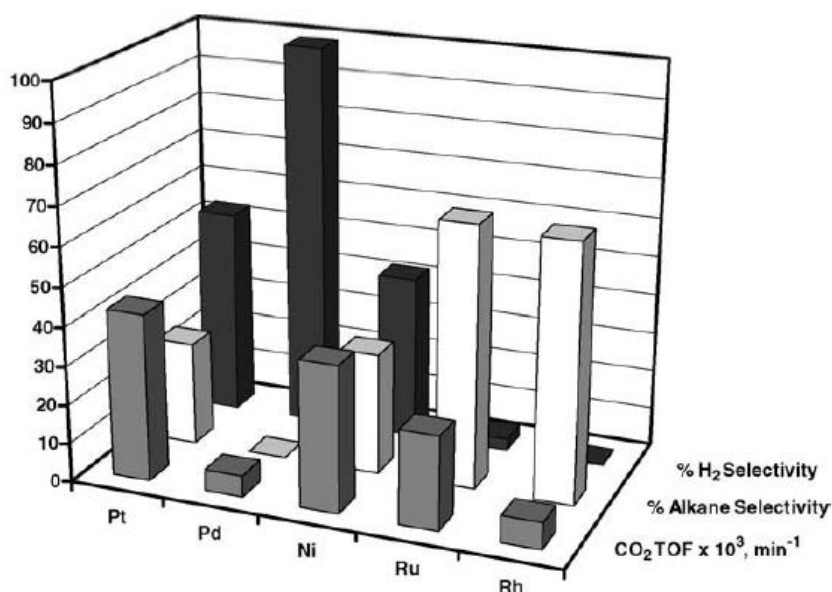


Figura 9: Paragone delle prestazioni della reazione di APR del glicole etilenico, tratta da [17]

Per ottenere un buon compromesso tra selettività ed attività catalitica il metallo più impiegato per lo studio del reforming in fase acquosa è il platino, solitamente supportato da γ -Al₂O₃ o strutture in carbonio. La γ -allumina, che ha caratteristiche basiche, promuove le reazioni di WGS aumentando dunque la resa ad idrogeno; tuttavia la trasformazione della γ -allumina in boemite (AlO(OH)), la sinterizzazione del metallo e il deposito di prodotti carbonacei fanno sì che il catalizzatore vada incontro a disattivazione con un peggioramento delle prestazioni. Depositando il metallo sul carbonio si ottengono invece delle rese in idrogeno più basse ma una minore disattivazione dovuta alla stabilità dei materiali carbonacei. Per migliorare le proprietà catalitiche sono stati effettuati degli studi sull'uso combinato di platino con altri metalli come ad esempio Ni, Co, Re: generalmente i catalizzatori bimetallici presentano attività maggiore rispetto alla versione monometallica migliorando sia la conversione dei composti ossigenati che la selettività ad idrogeno. Un aspetto negativo di questa pratica viene riscontrato quando i due metalli risultano avere forte interazione tra di loro andando a formare delle leghe che risultano poi inefficaci nel ruolo di catalizzatori.

1.1.5 APR del glicerolo

Il reforming in fase acquosa del glicerolo procede secondo la reazione globale:



Uno schema di reazione più dettagliato è riportato in **Figura 10**.

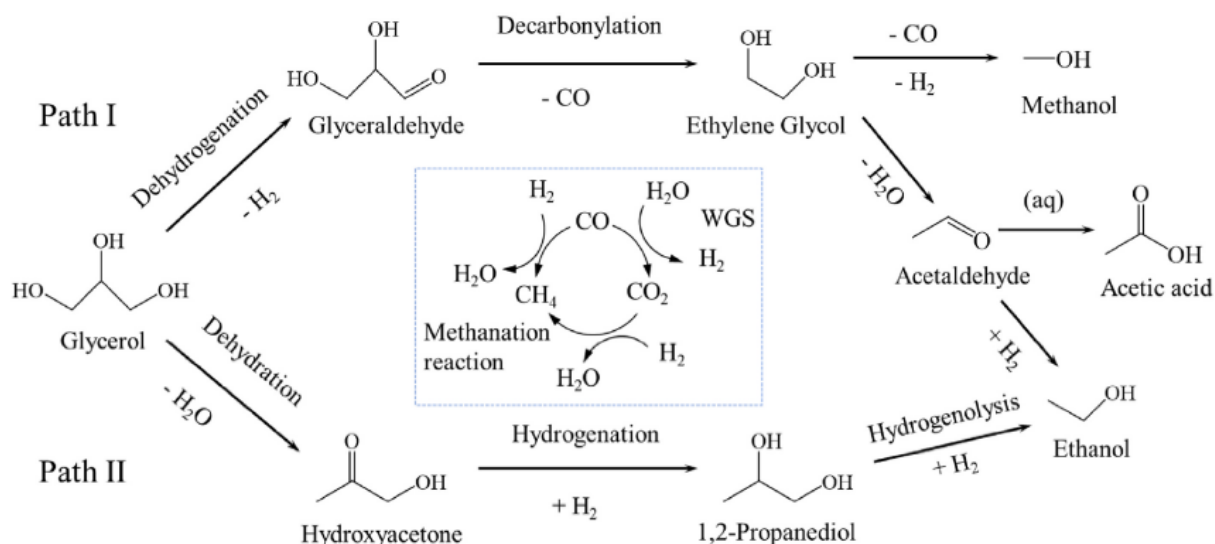


Figura 10: Schema di reazione del processo di APR del glicerolo, tratto da [19]

Il percorso di reazione che prevede la rottura del legame C-C (Path I) consiste nell'iniziale deidrogenazione del glicerolo per formare gliceraldeide che a sua volta subisce decarbonilazione perdendo CO convertendosi in glicole etilenico (EG). EG può reagire con acqua secondo la reazione di reforming producendo ulteriore idrogeno oppure subire disidratazione formando acetaldeide che può ulteriormente convertirsi in acido acetico o etanolo. Il percorso di reazione che prevede la rottura del legame C-O consiste in una iniziale disidratazione del glicerolo per formare idrossiacetone, il quale reagisce consumando idrogeno per produrre glicole propilenico (PG) che a sua volta può consumare ulteriore idrogeno convertendosi in etanolo.

Tra i numerosi studi presenti in letteratura sul reforming in fase acquosa del glicerolo, molta attenzione è stata posta sulla tipologia di catalizzatore da impiegare per ottenere le migliori prestazioni; i catalizzatori che hanno riscosso maggior successo sono composti da Pt, eventualmente in presenza di altri metalli, disperso su un supporto che può essere allumina, carbonio o ossidi basici di Ce, Zr, Mg. Mentre l'efficacia dei metalli del gruppo VIII è ormai riconosciuta per ragioni precedentemente illustrate, la scelta del supporto gioca un ruolo fondamentale nelle prestazioni del catalizzatore. La γ -allumina offre la possibilità di modulare il volume dei pori e l'area superficiale, in più la sua natura basica favorisce la reazione di reforming e la produzione di gas; tuttavia, utilizzando allumina sono stati individuati alcuni problemi di disattivazione. I supporti in carbonio godono invece di una elevata area superficiale e di una buona stabilità, che permette più volte il riutilizzo del catalizzatore senza inficiare sulle prestazioni della reazione, nonostante i valori di conversione del glicerolo risultino più bassi rispetto a quelli ottenuti con allumina. Gli ossidi di Ce, Zr e Mg, grazie al loro carattere basico favoriscono la reazione di APR fornendo delle prestazioni abbastanza elevate; purtroppo, questo tipo di supporto fa sì che si abbiano dei problemi di lisciviazione (perdita del metallo disperso sulla superficie) con conseguente abbassamento dell'attività catalitica e contaminazione del prodotto. La **Figura 11** riassume le tipologie di supporti più utilizzate e alcune delle loro caratteristiche principali.

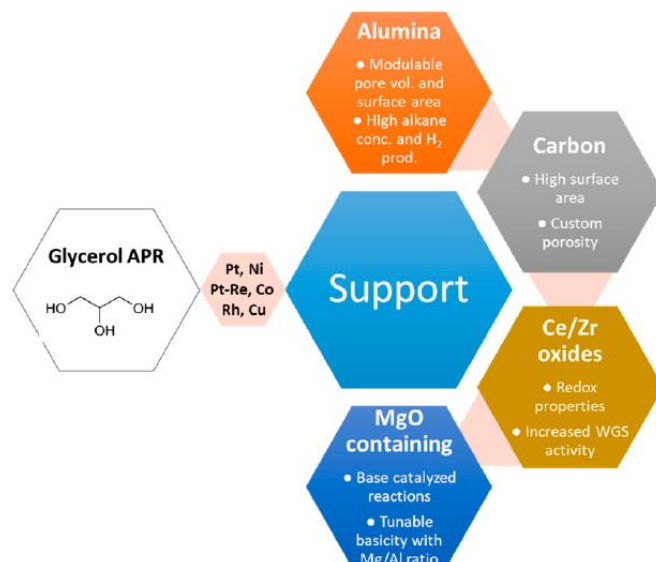


Figura 11: Supporti maggiormente impiegati per APR del glicerolo e loro proprietà principali, tratto da [15]

Oltre alla tipologia di catalizzatore, sono stati studiati anche gli effetti sul reforming in fase acquosa di parametri di processo come temperatura, tempo di reazione, quantità di metallo disperso sul catalizzatore e concentrazione del glicerolo. Seretis e Tsiakaras [20] hanno osservato l'influenza di temperatura e tempo di reazione utilizzando un reattore discontinuo con una soluzione 1 wt% di glicerolo e Ni/silice-allumina come catalizzatore. È stato notato che, a parità di temperatura, l'aumento del tempo di reazione (da 0.5h a 4h) ha portato ad un aumento della conversione del glicerolo che arriva ad un pseudo-plateau dopo 4h: questo può indicare il raggiungimento di una condizione di equilibrio tra prodotti e reagenti che rende molto lento il procedere della reazione. Per quanto riguarda la temperatura, sono stati effettuati test a 200, 220 e 240°C che hanno dimostrato l'influenza positiva dell'aumento di temperatura; essendo infatti la reazione di APR di natura endotermica, innalzare la temperatura favorisce la conversione del glicerolo verso i prodotti gassosi in modo più forte rispetto ai prodotti in fase liquida. L'andamento della conversione globale e della conversione a prodotti gassosi e liquidi viene riportato in **Figura 12**. Altri studi condotti utilizzando anche catalizzatori diversi hanno confermato la stessa dipendenza delle prestazioni della reazione da tempo e temperatura.

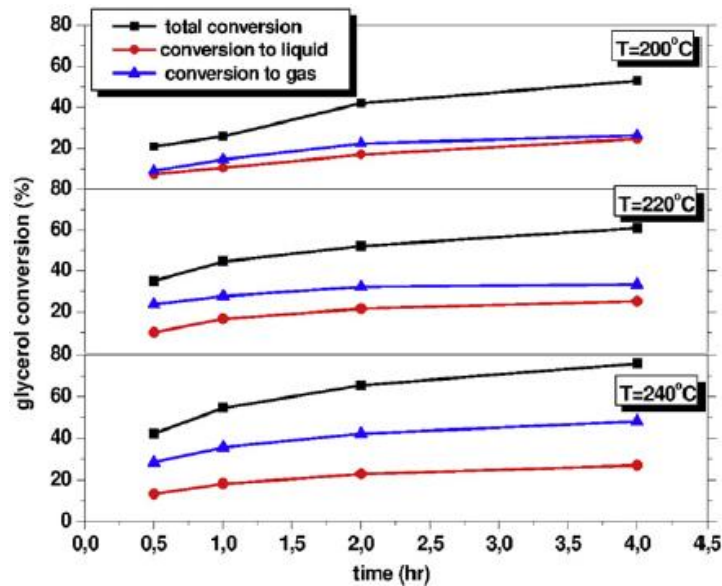


Figura 12: Andamento della conversione del glicerolo (globale e verso liquidi e gas) al variare di temperatura e tempo di reazione. Reattore batch, 1 wt% glicerolo, 1g di 65%Ni/silice-allumina. Tratto da [20]

Luo et al. hanno studiato l'effetto della quantità di Pt depositato sulla superficie (0.3wt%, 0.6wt%, 0.9wt%, 1.2wt%) del supporto, in questo caso γ -allumina, preparando il catalizzatore tramite step di impregnazione sequenziali [21]. In **Figura 13** vengono presentati gli andamenti della resa in idrogeno e della conversione di carbonio in fase gassosa. L'aumento della quantità di Pt comporta un miglioramento delle prestazioni passando da 0.3 a 0.9 wt% per poi risultare meno efficace salendo a 1.2 wt%; questo può essere dovuto all'agglomerazione delle particelle del metallo che comporta una riduzione del numero di siti attivi disponibili. La riduzione di resa e conversione a gas del carbonio nel tempo è indice della disattivazione del catalizzatore, dovuta all'impiego di γ -allumina come supporto.

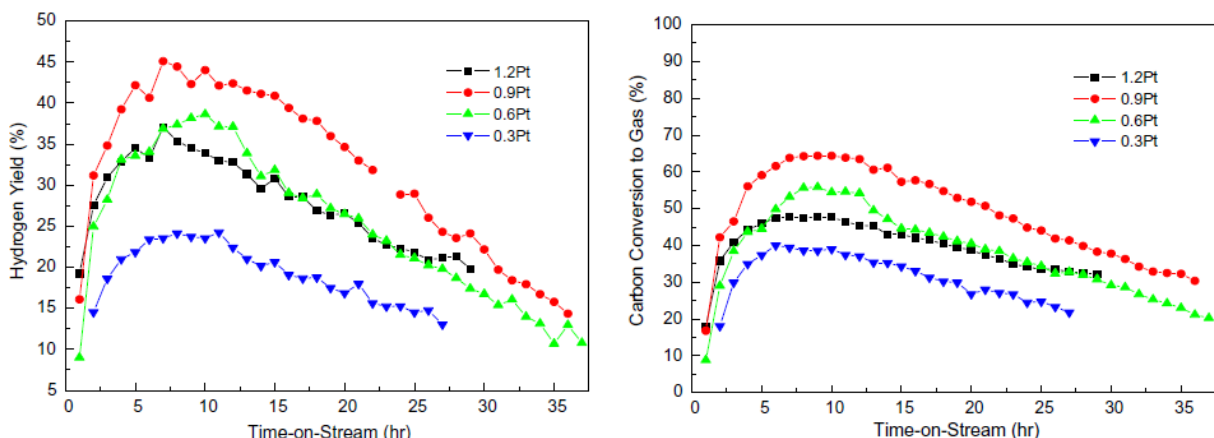


Figura 13: Effetto della quantità di Pt nel catalizzatore sulla resa ad idrogeno e conversione a carbonio gassoso del processo di APR (220°C, 25 bar, 5 wt%, 0.05mL/min, 1g cat.). Tratto da [21]

Oltre all'effetto della quantità di metallo depositata sul catalizzatore, alcuni studi [26] hanno valutato l'influenza della variazione della quantità complessiva di catalizzatore impiegato per

la reazione di APR del glicerolo. In particolare, è stata variata la quantità di 5% Pt/Al₂O₃ da 0.5 g a 2.5 g mantenendo costanti i restanti parametri di reazione (T = 240 °C, girante a 300 RPM, pressione iniziale pari ad 1 bar di N₂). I risultati relativi alla conversione del glicerolo, sia totale che verso prodotti liquidi e gassosi, al variare del carico di catalizzatore sono presentati in **Figura 14**.

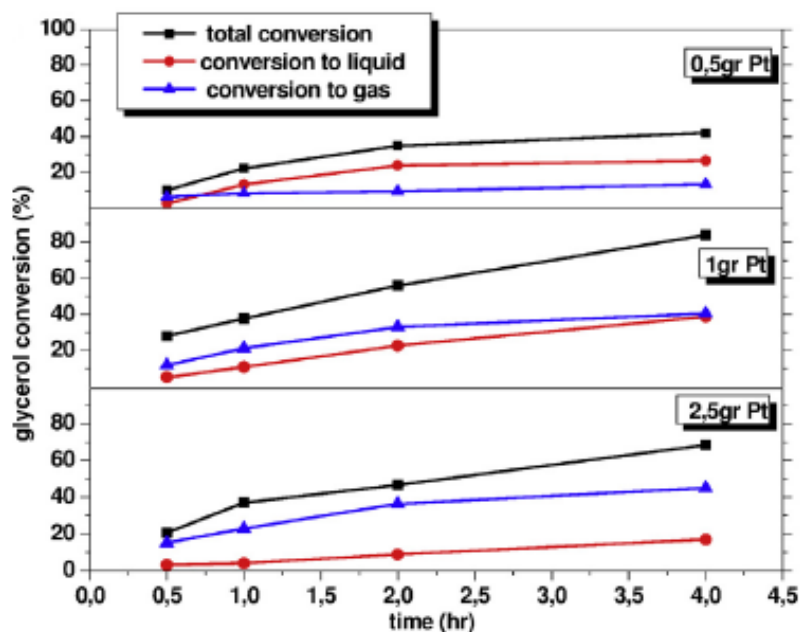


Figura 14: Andamento della conversione a prodotti gassosi, liquidi e totale per APR del glicerolo a T=240°C, 300 RPM, 1-4 h, 0.5 - 2.5 gr di Pt, tratto da [26]

Si nota facilmente che l'aumento da 0.5 g a 1 g di Pt porta ad un netto miglioramento del valore di conversione del glicerolo, favorendo in particolare la conversione a prodotti gassosi. Un ulteriore aumento a 2,5 g di Pt non migliora la conversione globale, fenomeno spiegato sostenendo che ci sia un numero di siti attivi maggiore rispetto a quello necessario, ma spinge ulteriormente le reazioni di produzione di gas. La selettività ad idrogeno subisce un calo con tempo di reazione e quantità di catalizzatore al contrario di quella a CO₂, metano e PG, fenomeno accompagnato da una diminuzione delle prestazioni del catalizzatore intese come moli di H₂/g catalizzatore da 0.64% a 0.25%.

L'effetto della variazione della concentrazione di glicerolo nell'alimentazione è stato trattato in alcuni studi ([20],[21],[26]) variando la percentuale in peso di glicerolo principalmente tra 1 e 10 wt%; i risultati ottenuti dipendono fortemente dalle condizioni di reazione, dalla tipologia di catalizzatore e da molti altri fattori, per cui non è semplice ricavare una regola generale per il comportamento della reazione di APR del glicerolo al variare della concentrazione. Seretis e Tsiakaras [26] hanno comparato le prestazioni di soluzioni contenenti glicerolo al 1% e 10% in peso mantenendo costante il resto dei parametri (T = 240 °C, girante a 300 RPM, pressione iniziale pari ad 1 bar di N₂, 500 mg di 5% Pt/Al₂O₃). La selettività a prodotti liquidi e gassosi ha riscontrato dei cambiamenti poco significativi, in particolare quella ad idrogeno che rimane su valori intorno al 60%. In **Figura 15** sono riportati gli andamenti della conversione del glicerolo, globale e verso prodotti liquidi e gassosi (d), della conversione del carbonio alla fase gas (a), della resa in H₂ (b) e delle prestazioni del catalizzatore ancora espresse come moli di H₂/g catalizzatore (c).

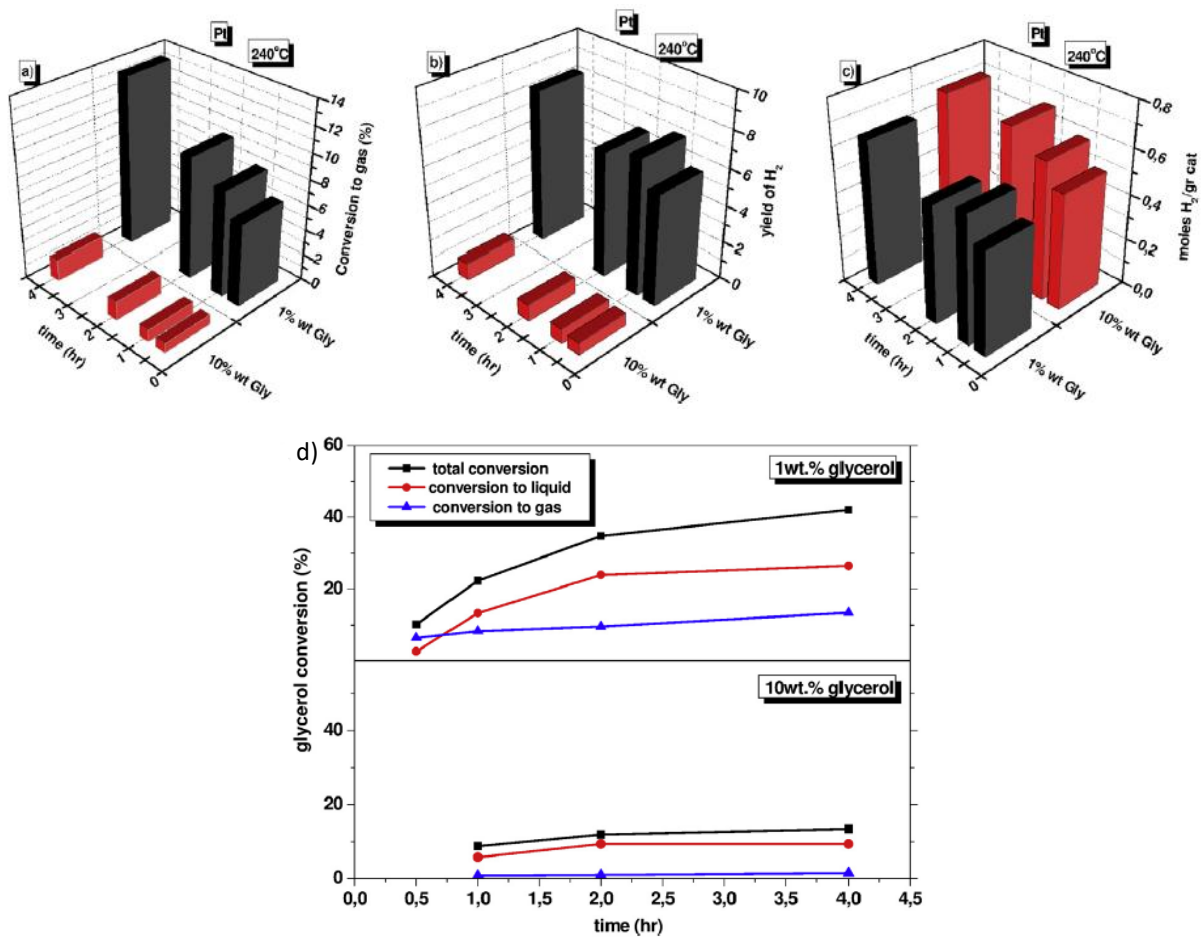


Figura 15: Valori di conversione di carbonio in fase gas (a), resa in idrogeno (b), prestazioni del catalizzatore (c), conversione del glicerolo (d) al variare della concentrazione da 1 a 10 wt%. $T = 240^{\circ}\text{C}$, 500 mg 5%Pt/allumina, 300 RPM. Tratto da [26]

L'aumento della concentrazione provoca una brusca riduzione della conversione del glicerolo, sfavorendo principalmente la produzione di composti in fase gassosa: questo può essere dovuto alla riduzione del rapporto tra catalizzatore e glicerolo alimentati. Anche le prestazioni in termini di resa ad H₂ subiscono dei forti peggioramenti arrivando a valori quasi nulli; tuttavia, le prestazioni del catalizzatore sono rimaste costanti, indicando che sono state prodotte le stesse moli di idrogeno in entrambi i casi. Gli autori spiegano questo comportamento dicendo che la quantità di catalizzatore non è sufficiente per convertire ulteriormente il glicerolo.

Come illustrato in precedenza, la concentrazione di glicerolo nelle correnti di scarto di una bioraffineria può variare dal 20 wt% fino al 70 wt% circa, intervallo di valori ben distante da quelli solitamente utilizzati in ambito di ricerca. Uno dei pochi lavori reperibili in letteratura che osserva l'influenza della concentrazione di glicerolo fino a valori elevati è quello di Özgür et al. [23] dove viene impiegato un reattore continuo con catalizzatore 1% Pt/Al₂O₃ alla temperatura di 230 °C e soluzioni dal 5 al 85 wt%. I risultati riportati dagli autori sono rappresentati e commentati di seguito in **Figura 16** e **Tabella 2**.

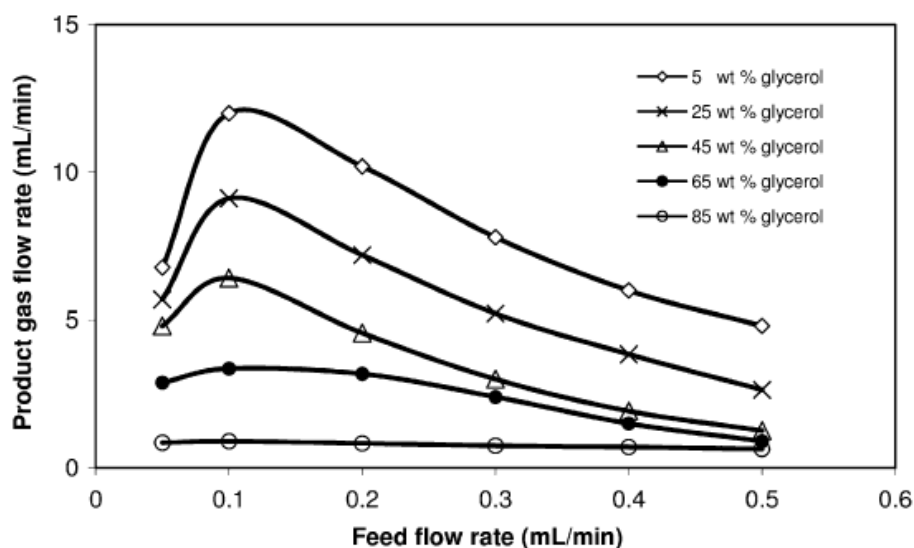


Figura 16: portata volumica dei prodotti gassosi della reazione di APR al variare della concentrazione iniziale di glicerolo (5-85 wt%) e della portata di alimentazione, tratto da [23]

| Prodotti (mol%) | 5 wt% | 25 wt% | 45 wt% | 65 wt% | 85 wt% |
|-----------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| H_2 | 67.17 | 66.49 | 63.80 | 50.49 | 40.12 |
| CO_2 | 21.93 | 27 | 32.95 | 46.56 | 50.92 |
| CH_4 | 6.67 | 1.71 | 2.68 | 0.27 | - |
| C_2H_6 | 0.61 | 0.26 | 0.28 | 0.27 | 0.34 |
| C_3H_8 | 0.17 | 0.14 | 0.20 | 0.59 | 1.39 |

Tabella 2: concentrazioni molari dei principali prodotti gassosi del APR del glicerolo al variare della concentrazione iniziale (5-85 wt%), adattato da [23]

Osservando l'andamento della portata volumica di gas prodotti riportato in **Figura 16** si può notare come ad un aumento della concentrazione iniziale di glicerolo corrisponda una diminuzione del volume di gas prodotto; gli autori sostengono che questo comportamento sia dovuto alla sempre minor quantità di acqua in eccesso che in generale serve a garantire un più alto valore di conversione del glicerolo. Infatti, facendo riferimento alla Eq. 1.9, si nota che il rapporto stechiometrico tra glicerolo e acqua è pari a 3 che equivale ad utilizzare una soluzione circa al 63% in peso: questo può spiegare il drastico calo di gas prodotto al 65 wt% e in particolare all' 85 wt% dove l'acqua non è sufficiente per convertire tutto il glicerolo. Tuttavia, il ragionamento appena fatto non spiega il calo della produzione di gas salendo dal 5 al 45 wt%, dato che, alimentando una maggiore quantità di organico in presenza di eccesso di acqua, ci si aspetterebbe un aumento delle moli gassose. Per quanto riguarda la composizione del gas, un aumento della concentrazione di glicerolo provoca una diminuzione della percentuale di idrogeno a favore di CO_2 ed alcani leggeri: gli autori non si soffermano sul commentare questo comportamento che però potrebbe essere dovuto ad un maggior consumo di idrogeno da parte delle reazioni indesiderate in fase liquida che portano alla formazione di PG ed EtOH. Viste le poche informazioni reperibili a riguardo, l'influenza della concentrazione di glicerolo è stato uno degli aspetti maggiormente indagati in questo lavoro di tesi.

A causa dei costi elevati della raffinazione del glicerolo proveniente da transesterificazione, pratica ormai sconveniente per impianti di piccola e media taglia, sono stati effettuati dei test utilizzando direttamente il glicerolo grezzo come alimentazione: la possibilità di impiegare la corrente ricca di glicerolo per l'APR garantirebbe l'eliminazione di gran parte della sezione di purificazione abbattendo fortemente i costi operativi e rendendo l'intero processo più efficiente. Boga et al. [22] hanno confrontato le prestazioni del reforming in fase acquosa del grezzo con quelle del glicerolo puro e di una soluzione di glicerolo con impurezze selezionate aggiunte allo scopo di osservarne gli effetti. Il crudo utilizzato (68.5% glicerolo, 16.2% saponi, 15.5% metanolo, 1.5% acqua e 0.7% esteri) è stato diluito 1:10 con acqua distillata e fatto reagire in un reattore discontinuo per 3h a 225°C in presenza di catalizzatore 1% Pt/Al₂O₃. La presenza delle impurezze peggiora drasticamente le prestazioni della reazione (**Figura 17**), riducendo la conversione del glicerolo di più del 50% e quasi sopprimendo la produzione di idrogeno, dando come prodotto principale acido lattico in fase liquida [22]

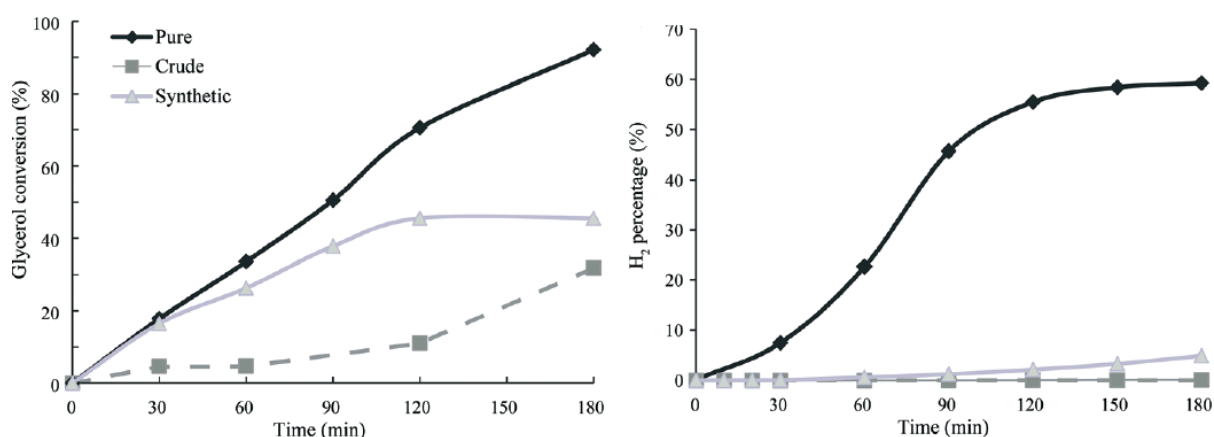


Figura 17: Confronto delle prestazioni di APR tra glicerolo puro e glicerolo grezzo, tratto da [22]

Il peggioramento delle prestazioni è principalmente dovuto alla presenza dei derivati degli acidi grassi, i saponi, i quali promuovono la formazione di acido stearico, alcani a catena lunga e olefine che si adsorbono irreversibilmente sul catalizzatore provocandone la disattivazione. L'acido stearico può essere sottratto all'ambiente di reazione aggiungendo carbone attivo, migliorando la produzione di idrogeno che sale dall'1% al 18% nella composizione della fase gassosa. L'impiego del glicerolo grezzo come alimentazione per l'APR può dunque sembrare promettente a patto che vengano risolti i problemi di disattivazione del catalizzatore a causa delle impurezze.

1.2 Obiettivo della tesi

Le crescenti preoccupazioni riguardo le questioni ambientali e la sempre più diffusa produzione di biocarburanti hanno reso la valorizzazione degli scarti delle bioraffinerie una delle sfide più stimolanti per la ricerca in questo ambito. Lo sfruttamento delle fasi acquose di scarto tramite APR infatti permette sia di produrre eventuali composti chimici di valore aggiunto sia di produrre idrogeno, utilizzabile per processi di raffinazione del biocombustibile o come vettore energetico, viste le grandi prospettive di impiego verso una svolta ecologica del settore dell'energia.

Lo scopo di questa tesi è quello di andare a studiare alcuni degli aspetti della reazione di APR del glicerolo che risultano trattati superficialmente o assenti in letteratura. In particolare si vuole:

- Ottenere conferme sull'influenza di parametri come temperatura e tempo di reazione rispetto alle informazioni ricavate in letteratura
- Valutare il comportamento della reazione al variare del contenuto di glicerolo nell'alimentazione, arrivando fino a concentrazioni pari al 45 wt%, in modo da trattare soluzioni più vicine alle concentrazioni reali di glicerolo nelle correnti di scarto. Questo permette di valutare se e quanto sia necessario diluire il glicerolo.
- Effettuare delle analisi di reattività sul glicerolo e sul glicole propilenico, il prodotto maggiormente presente nella fase liquida, per valutare eventuali problemi di competizione per l'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore
- Compiere uno studio sulla cinetica della reazione globale e provare a ricavare delle costanti cinetiche per la reazione di reforming e per quella di idrogenazione del glicerolo che porta alla formazione di glicole propilenico.

2. Materiali e metodi

In questa sezione vengono illustrati i materiali impiegati per le prove di laboratorio con eventuali trattamenti effettuati su di essi e la procedura sperimentale adottata per la conduzione delle prove di APR.

2.1 Materiali

Il glicerolo ed il glicole propilenico impiegati per i test insieme al glicole etilenico e il metanolo impiegati per la taratura degli strumenti di analisi sono stati acquistati da Sigma-Aldrich e presentano una purezza pari o superiore al 99% in peso. Il catalizzatore utilizzato (5% Pt/C) è di tipo commerciale ed è stato fornito da terzi. Le bombole di azoto sono state fornite da SIAD S.p.A. L'acqua distillata viene costantemente prodotta all'interno del laboratorio. Si noti che tutti i materiali impiegati sono stati utilizzati come venduti dai fornitori senza ulteriori trattamenti.

2.2 Procedura sperimentale

Le prove di APR sono state condotte in un reattore batch da 300 mL della serie 4560 di Parr, dotato di girante, camicia riscaldante e di termocoppia e manometro per il monitoraggio e il controllo di temperatura e pressione attraverso un controllore modello 4848 di Parr che regola la potenza della camicia riscaldante. Il raffreddamento del reattore avviene grazie alla presenza di un circuito ad acqua. La miscela reattiva è stata inserita all'interno di liner di vetro capaci di resistere alle condizioni di reazione.

Le soluzioni impiegate per i test consistevano in acqua distillata e glicerolo per un peso totale di 75 g ai quali veniva aggiunta una determinata quantità di catalizzatore. La quantità di glicerolo utilizzata è stata variata da 3,5 g a 33,75 g corrispondenti rispettivamente al 5% e al 45% in peso, dato lo scopo di osservare l'evoluzione della reazione all'aumentare della concentrazione. Per quanto riguarda i test effettuati utilizzando soltanto glicole propilenico, la quantità è stata calcolata in modo da avere lo stesso numero di moli di glicerolo, così da poter confrontare i comportamenti dei due composti a parità di condizioni operative (T,P, n moli, agitazione, catalizzatore) per comparare la reattività e i prodotti formati. Per i test svolti con glicerolo e glicole propilenico, la quantità è stata determinata in modo da ottenere una miscela equi molare dei due composti così da poter osservare una possibile competizione di adsorbimento sul catalizzatore che risulta in una diversa reattività. Una volta preparata, la miscela reattiva è stata trattata con ultrasuoni per assicurare la perfetta miscelazione, data la natura molto viscosa del glicerolo che rimaneva in parte sulle pareti del liner. Prima dell'aggiunta di catalizzatore, una minima parte della miscela veniva prelevata ed opportunamente diluita per l'analisi. La quantità di catalizzatore impiegata per la maggior parte degli esperimenti è stata scelta in base a conoscenze pregresse del gruppo di ricerca ed è pari a 0.375 g. Utilizzando questa quantità sono stati ottenuti buoni valori di conversione del glicerolo anche per tempi di reazione di 1 h alle concentrazioni più basse, mentre per il 35% ed il 45% in peso è stato osservato un calo della conversione fino a valori dell'1%. Per questo motivo è stato deciso di studiare anche l'effetto della quantità di catalizzatore sulle prestazioni della reazione di APR, eseguendo dei test a quantità maggiori e minori di quella di partenza, rispettivamente pari a 0.525 g e 0.225 g. Il catalizzatore è stato aggiunto alla soluzione liquida solo pochi istanti prima dell'avvio della reazione. La temperatura era stata impostata

inizialmente a 230°C in base alle informazioni ricavate dalla letteratura ed è passata poi a 240°C osservando un miglioramento delle prestazioni dell'APR.

Una volta inserito il liner in vetro all'interno del supporto metallico del reattore, quest'ultimo è stato chiuso grazie ad un collegamento flangiato dotato di viti a testa esagonale e di una guarnizione in teflon. Successivamente sono stati introdotti nell'ambiente di reazione circa 10 barg di N₂ e si è controllato che il valore di pressione non scendesse per un determinato lasso di tempo generalmente pari a 10 minuti. Dopo aver testato la tenuta del reattore, si effettuavano tre lavaggi con N₂ a 10 barg in modo da ridurre la quantità di ossigeno che effettivamente risultava irrisoria nelle analisi della fase gassosa al termine della reazione. In seguito il reattore veniva caricato con 2 barg di azoto allo scopo di assicurare il mantenimento della miscela reattiva in fase liquida ma anche per avere uno standard interno per il calcolo delle moli gassose prodotte a fine reazione. A questo punto venivano impostati i parametri di interesse sul terminale del controllore quali temperatura e numero di ripetizioni dell'agitatore (230-240°C, 380 RPM), posizionata la camicia riscaldante e avviato un programma di registrazione di temperatura e pressione per la durata della reazione. Dopo circa 1 h veniva raggiunta la temperatura di set-point e da quel momento in poi si conteggiava il tempo di reazione. La durata delle prove è stata variata da 1 h fino a 24 h per vedere l'evoluzione della conversione nel tempo e la variazione nella distribuzione dei prodotti liquidi e gassosi. Una volta raggiunta la durata desiderata veniva spenta e sganciata la camicia riscaldante e attivato il circuito di raffreddamento fino al raggiungimento di una temperatura pari a 22°C così da ottenere la condensazione del vapore acqueo dalla fase gassosa. Al termine del processo è stato possibile analizzare la fase gassosa e, a seguito dello smontaggio del reattore, la fase liquida.

2.3 Analisi

La fase gassosa formatasi durante la reazione di APR è stata analizzata con un Micro-GC prodotto da SRA, che utilizza una colonna Molsieve 5A a 100 °C, impiegata per valutare la concentrazione dei gas permanenti (H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO), con Ar come carrier e una colonna Pora PLOT U a 85 °C per la separazione di CO₂, etano e propano che invece utilizza He come carrier. Il rilevamento delle varie specie è stato effettuato grazie a un detector TCD e le condizioni di iniezione del campione gassoso sono state fissate a 100 °C e 2,06 bar.

Prima di inviare il gas al micro-GC la linea del gas è stata lavata facendo passare parte del gas prodotto per rimuovere l'aria presente o eventuali residui di test precedenti: fatto ciò, il gas va a riempire una siringa (anch'essa ripulita da impurità con la fase gassosa attraverso più lavaggi) da cui poi il micro-GC preleva il campione da analizzare. Il micro-GC è stato sottoposto a calibrazione utilizzando tramite bombole campione contenenti gas di composizione nota, nell'intervallo utile alle analisi da effettuare: il fattore di calibrazione è calcolato direttamente dal software per minimizzare le curve di calibrazione $y=mx$, con m che rappresenta il fattore stesso, x l'area del picco trovato dal GC e y la concentrazione corrispondente. Terminata l'analisi il reattore è stato aperto e il liner pesato per valutare eventuali perdite di liquido avvenute durante la reazione.

La fase liquida è stata filtrata per separare il catalizzatore, diluita opportunamente con acqua distillata e inviata ad uno strumento di cromatografia liquida ad alta precisione (HPLC) per analizzarne la composizione. In questo caso è stato utilizzato un HPLC prodotto da Shimadzu con una colonna Rezex ROA Organic Acid H⁺ (8%) (300 mm × 7,8 mm). La fase mobile è costituita da una soluzione acquosa 5 mM di acido solforico, con la portata fissata a 0.7 mL/min e con temperatura della colonna a 50 °C. La composizione è stata determinata da un rilevatore

a serie di fotodiodi (PDA) che lavora nel range 190-380 nm e un rilevatore a indice di rifrazione (RID). In quanto lo strumento non è in grado di riconoscere automaticamente i composti, è stato necessario analizzare alcune molecole note singolarmente per poter trovare una corrispondenza con i picchi relativi al prodotto liquido. A titolo di esempio viene riportato in **Figura 18** un grafico che rappresenta le risposte dei due detector ad un campione contenente una soluzione di glicerolo al 1 wt% (rosso) e ad un campione contenente il prodotto di una prova dove il glicerolo non si è convertito al 100%:

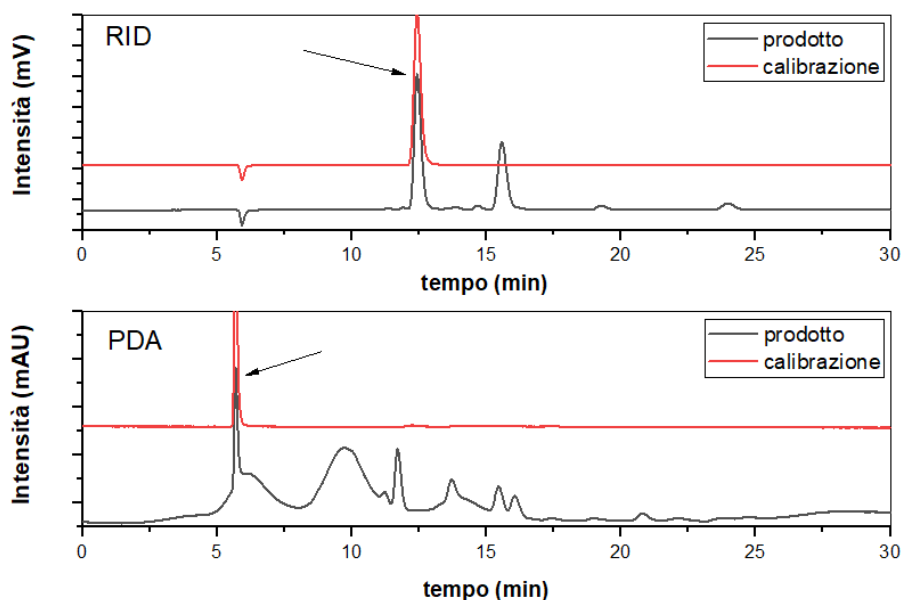


Figura 18: Confronto tra i picchi ottenuti da HPLC per l'individuazione di prodotti attraverso il paragone con composti noti.

Se i tempi di ritenzione coincidono e si osserva una sollecitazione del PDA per le stesse lunghezze d'onda (l'intensità dipende dalla concentrazione) allora si può affermare con ragionevole certezza che i due composti coincidono. Visto che la HPLC restituisce come risultato l'area di ognuno dei picchi cromatografici, per concludere l'analisi della fase liquida e ricavare il numero di moli dei composti coinvolti, è stato necessario effettuare una calibrazione dello strumento attraverso l'analisi di molecole a concentrazioni note; così facendo è possibile trovare una corrispondenza tra area del picco (mV*s) e concentrazione del composto. La **Figura 19** mostra la retta di calibrazione ottenuta per il glicerolo.

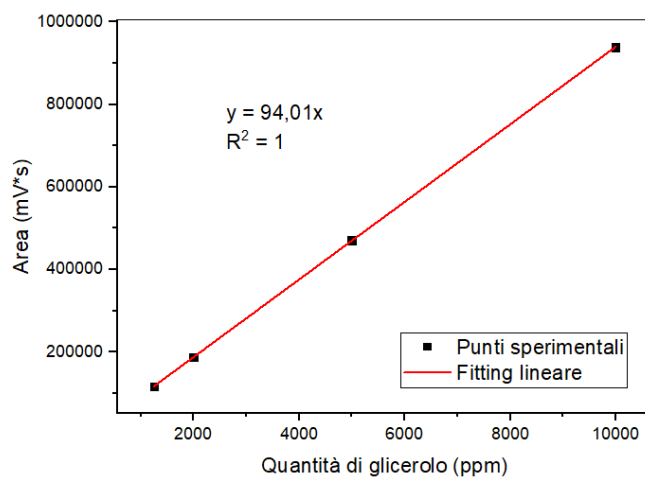


Figura 19: Retta di calibrazione per il glicerolo

Il coefficiente angolare della retta ottenuta è quindi il fattore di calibrazione (FC) che permette di ricavare i ppm e dunque il numero di moli dei composti analizzati dallo strumento.

Il filtro contenente il catalizzatore recuperato, è stato lasciato ad asciugare all'interno di una cappa ventilata per 48h e poi pesato per conoscere la quantità di solido recuperato.

2.4 Metodo di calcolo e parametri

Per quanto riguarda la fase gassosa, la prima informazione da ricavare è il numero di moli prodotte; per fare ciò è necessario valutare il numero di moli di azoto e ossigeno presenti nella miscela (si ricorda che il reattore viene inizialmente caricato con 2 barg di N₂) in modo da rimuoverli dal conteggio totale delle moli generate. Le equazioni 2.1 e 2.2 esprimono rispettivamente le frazioni molari di N₂ e O₂:

$$x_{N_2} = \frac{3.7n_{O_2} + n_{N_2}^0}{3.7n_{O_2} + n_{N_2}^0 + n_{O_2} + n_{prod}} \quad (2.1)$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{3.7n_{O_2} + n_{N_2}^0 + n_{O_2} + n_{prod}} \quad (2.2)$$

dove:

n_{O_2} : numero di moli di ossigeno

$n_{N_2}^0$: numero di moli iniziali di azoto

n_{prod} : numero di moli gassose prodotte

Nonostante i 3 lavaggi effettuati prima dell'avvio della reazione, che riducono il contenuto di O₂ a quantità trascurabili, le analisi rivelano la presenza, seppur minima, di piccole tracce di ossigeno dovute a possibili infiltrazioni di aria nella linea del gas durante le analisi; le moli di ossigeno (e di azoto) provenienti dall'aria sono tenute in considerazione, come possibile notare dal fattore 3,7 che approssima il rapporto azoto/ossigeno nell'aria. Tramite tali equazioni è possibile ricavare le due incognite: le moli di ossigeno (n_{O_2}) e, soprattutto, le moli prodotte (n_{prod}). Gli altri parametri che compaiono all'interno delle equazioni, infatti, sono noti: le frazioni molari x_{N_2} e x_{O_2} sono ricavati dall'analisi del micro-GC, mentre le moli iniziali di azoto $n_{N_2}^0$ vengono calcolate tramite la legge dei gas perfetti dai 2 barg iniziali (il volume totale occupato dal gas è stato precedentemente misurato). La composizione della miscela gassosa viene ricavata direttamente dalle informazioni fornite dal micro-GC. Una volta ricavate le moli dei singoli prodotti gassosi è possibile valutare diversi parametri come ad esempio la "carbon to gas" (Eq. 2.3), che indica quanto del carbonio alimentato è passato in fase gas; la resa in idrogeno del processo di APR (Eq. 2.4) espressa in modo da rappresentare la quantità di idrogeno ottenuta rispetto al massimo possibile da stechiometria; la selettività del processo di APR (Eq. 2.5).

$$C_{gas} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i n_{C,i}}{n_{feed} n_{C,feed}} \times 100 \quad (2.3)$$

dove:

n_i : numero di moli del composto i-esimo; $n_{C,i}$: numero atomi di C nel composto i-esimo;

n_{feed} : numero di moli alimentate; $n_{C,feed}$: numero di atomi di carbonio nel composto alimentato

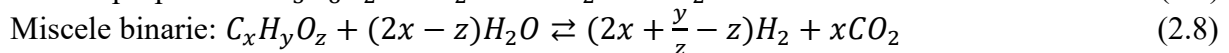
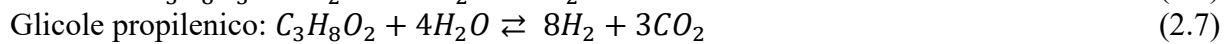
$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{feed} RR} \times 100 \quad (2.4)$$

dove:

n_{H_2} : numero di moli di idrogeno; RR: rapporto stechiometrico tra H_2 e composto alimentato

$$S_{H_2,APR} = \frac{\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{sperimentale}}{\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{teorico}} \times 100 \quad (2.5)$$

Le equazioni sopra riportate fanno riferimento alle reazioni di reforming dei composti oggetto di studio, mostrate nelle equazioni 2.6, 2.7 e 2.8:



Da queste equazioni è possibile ricavare i valori di RR, rispettivamente 7 e 8 mentre il rapporto teorico tra idrogeno e anidride carbonica vale rispettivamente 7/3 e 8/3.

Per quanto riguarda la fase liquida, le informazioni di interesse da ricavare sono la conversione del composto ossigenato alimentato e il numero di moli dei prodotti ottenuti. Unendo queste informazioni con quelle provenienti dall'analisi della fase gassosa è anche possibile effettuare un bilancio sul carbonio totale e un calcolo della selettività verso ciascun prodotto contenente carbonio. Per prima cosa vengono calcolate le ppm di reagenti e prodotti contenuti nella fase liquida dividendo l'area del picco ottenuta dal HPLC (A) per il fattore di calibrazione (FC) ottenuto nelle fasi preliminari dello studio (Eq.2.9). Moltiplicando le ppm per il peso della soluzione (W_s in mg) (considerato uguale al volume per approssimazione) e dividendo per il peso molecolare (MW in g/mol) si ottiene il numero di moli dei diversi composti (Eq. 2.10).

$$ppm_i = \frac{A_i}{FC_i} \quad (2.9)$$

$$n_i = \frac{ppm}{1000} \times \frac{W_s}{1000 * MW} \quad (2.10)$$

A questo punto è possibile calcolare la conversione (X_i) dei composti (Eq. 2.11) e la selettività (S_i) verso i vari prodotti (Eq. 2.12):

$$X_i = \frac{n_{0,i} - n_{fin,i}}{n_{0,i}} \quad (2.11)$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_{feed,0} - n_{feed,fin}} \quad (2.12)$$

dove:

$n_{0,i}$: numero di moli iniziali composto i-esimo (i = glicerolo, glicole propilenico)

$n_{fin,i}$: numero di moli finali del composti i-esimo

n_i : numero di moli del prodotto i-esimo

$n_{feed,0}$ e $n_{feed,fin}$: numero di moli del composto alimentato al momento iniziale e finale

Utilizzando le informazioni ottenute circa il numero di moli nelle fasi liquida e gassosa è possibile eseguire un bilancio sul carbonio (Eq. 2.13):

$$\text{Carbon Balance} = \frac{(C_{out,g} + C_{out,l}) - C_{feed}}{C_{feed}} \times 100 \quad (2.13)$$

dove:

$C_{out,g}$: grammi di carbonio presenti nella fase gassosa a fine reazione

$C_{out,l}$: grammi di carbonio presenti nella fase liquida a fine reazione

C_{feed} : grammi di carbonio presenti nell'alimentazione

$C_{out,g}$, $C_{out,l}$ e C_{feed} sono stati valutati sommando il numero di moli di ogni composto moltiplicato per il numero di atomi di C presenti nel composto stesso. Il bilancio ha restituito valori tra il 93% e il 105%, ritenuti sufficienti per una corretta analisi dei risultati.

2.5 Riproducibilità degli esperimenti

Durante studi di tipo sperimentale è necessario assicurare un certo grado di riproducibilità delle prove in modo da poter analizzare i risultati sapendo che questi sono corretti. Uno degli aspetti fondamentali è quello di attenersi al protocollo stilato per le prove sperimentali, assicurandosi di ripetere ogni volta le stesse operazioni nello stesso ordine e utilizzando possibilmente reagenti dello stesso batch e stessi strumenti (micro-pipetta, bilancia, ...). Una procedura per garantire la riproducibilità degli esperimenti è quella di ripetere alcune prove più volte assicurandosi che i risultati siano coincidenti o comunque molto simili, considerando la presenza di possibili incertezze dovute alla precisione degli strumenti utilizzati; in questo studio le prove ribattute hanno restituito risultati che differiscono tra loro al massimo per il 3%. Ovviamente, sono state effettuate delle ribattute anche ed in particolare per quelle prove che mostravano lampanti errori nei risultati come ad esempio una conversione negativa del glicerolo (che può solo consumarsi nell'ambiente di reazione) oppure la presenza di impurezze esterne (contaminazione della vetreria). Un ulteriore controllo veniva effettuato sugli andamenti di temperatura e pressione registrati dal controllore come mostrato in **Figura 20**.

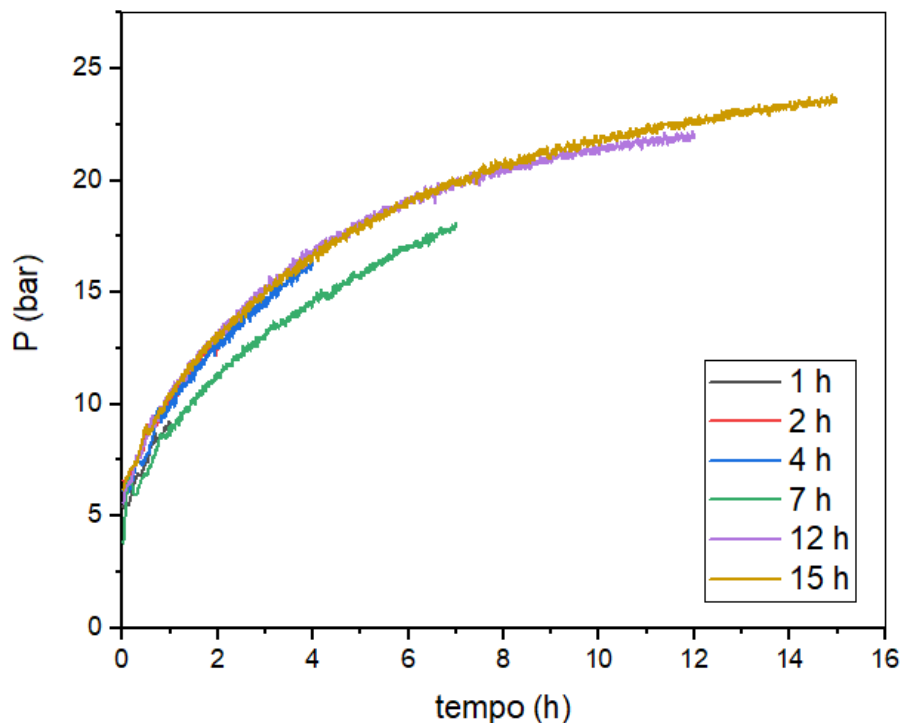


Figura 20: Andamento della pressione per test al 5 wt% di glicerolo, 0.375g 5% Pt/C, 240°C, 1-15h. La pressione è espressa in termini relativi rispetto al valore di pressione registrato appena raggiunti 240°C

Il grafico mostra l'andamento della pressione (relativa al valore di pressione assunto appena raggiunta la temperatura di reazione) per sei prove di durata crescente con una soluzione al 5 wt% di glicerolo: come si può notare, le curve sono tutte sostanzialmente sovrapposte, indicando che sia il processo di riscaldamento che quello di produzione di prodotti gassosi sono avvenuti nello stesso modo e non si sono riscontrate perdite; la curva relativa alla prova di 7 ore si distacca invece dal resto dopo la prima ora di reazione: questo comportamento può essere spiegato con la presenza di piccole perdite dovute ad un serraggio non perfetto del reattore, nonostante durante la prova di tenuta iniziale non si fosse riscontrato alcun problema. Osservando queste curve è stato dunque possibile individuare le prove fuori tendenza che sono state ribattute ottenendo risultati più congrui.

3. Risultati e discussione

Dopo un attento studio dei risultati proposti in letteratura per la reazione di reforming in fase acquosa di glicerolo, sono stati effettuati dei primi test volti ad osservare l'influenza di parametri base come la temperatura e la durata della reazione per confermare gli studi precedenti e per identificare le condizioni di reazione più favorevoli. Queste prove sono state condotte su soluzioni a diverse concentrazioni per vedere se l'effetto dei suddetti parametri variasse al variare della quantità di glicerolo alimentata. Per indagare più a fondo sul comportamento della reazione di APR su soluzioni di crescente concentrazione, sono stati effettuati dei test prolungati (massimo fino a 24 h) con lo scopo di raggiungere conversioni piuttosto elevate che permettessero di confrontare le prestazioni anche a parità di conversione, aspetto generalmente trascurato dagli studi svolti sulla variazione della concentrazione dell'alimentazione. Ulteriori test sono stati condotti variando la quantità di catalizzatore impiegato per poter osservare eventuali cambiamenti nella velocità di conversione del glicerolo o della composizione dei prodotti. Dato che il prodotto maggiormente presente in fase liquida a fine reazione è glicole propilenico (PG), sono state svolte delle prove di APR su feed contenenti PG o PG miscelato con glicerolo con il fine di osservare variazioni nella reattività dei due composti o eventuale competizione per l'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore. Per scongiurare la presenza di limitazioni dovute al trasferimento di materia, sono stati effettuati dei test variando il numero di giri dell'agitatore per osservare eventuali limitazioni relative al trasferimento di massa "esterno"; per valutare il trasferimento di massa "interno" sono state impiegate invece delle correlazioni apposite utilizzando i dati raccolti dai precedenti test. Infine, le informazioni ottenute attraverso lo svolgimento delle suddette prove sono state processate per fare considerazioni sulla cinetica della reazione di APR del glicerolo. Nelle prossime sezioni sono proposti i risultati ottenuti dai set di prove sopra illustrati e le conclusioni tratte a seguito dell'osservazione dei dati raccolti.

3.1 Influenza di concentrazione e tempo di reazione

Come già accennato in precedenza, gli studi compiuti sul reforming in fase acquosa del glicerolo si sono concentrati maggiormente sulla scelta di un catalizzatore che favorisca la scissione dei legami C-C insieme alle reazioni di WGS e in via secondaria sull'effetto della variazione di parametri di processo come temperatura, pressione e anche la concentrazione dell'alimentazione seppur variandola generalmente all'interno di un intervallo di valori piuttosto bassi (1-10 wt%).

Per via della mancanza di informazioni riscontrata in letteratura, in questo studio è stata data molta rilevanza all'influenza della concentrazione di glicerolo nell'alimentazione del processo di APR poiché l'obiettivo principale è quello di avvicinarsi sempre di più a lavorare in condizioni simili a quelle reali, dove le correnti di scarto delle bioraffinerie hanno un contenuto in glicerolo che può oscillare tra il 20 ed il 70%. Per fare ciò sono state condotte delle prove utilizzando soluzioni al 5-10-15-35 % in peso di glicerolo a 240°C, 380 RPM, 0.375 g di 5% Pt/C e tempi di reazione fino a 24 h allo scopo di raggiungere valori di conversione piuttosto elevati e di osservare l'evoluzione del sistema per diverse durate. Si è deciso di non superare il 35% in peso per mantenersi in condizioni di lavoro lontane dallo stechiometrico tra glicerolo ed acqua poiché è largamente riconosciuto il beneficio dell'eccesso di quest'ultima; tuttavia, nelle sezioni successive si vede che l'influenza di parametri come temperatura e quantità di catalizzatore sia stata testata anche su soluzioni al 45% in peso, valore medio di concentrazione di glicerolo nelle acque reali.

Il grafico in **Figura 21** mostra l'andamento della conversione del glicerolo per le varie concentrazioni di glicerolo al variare del tempo di reazione.

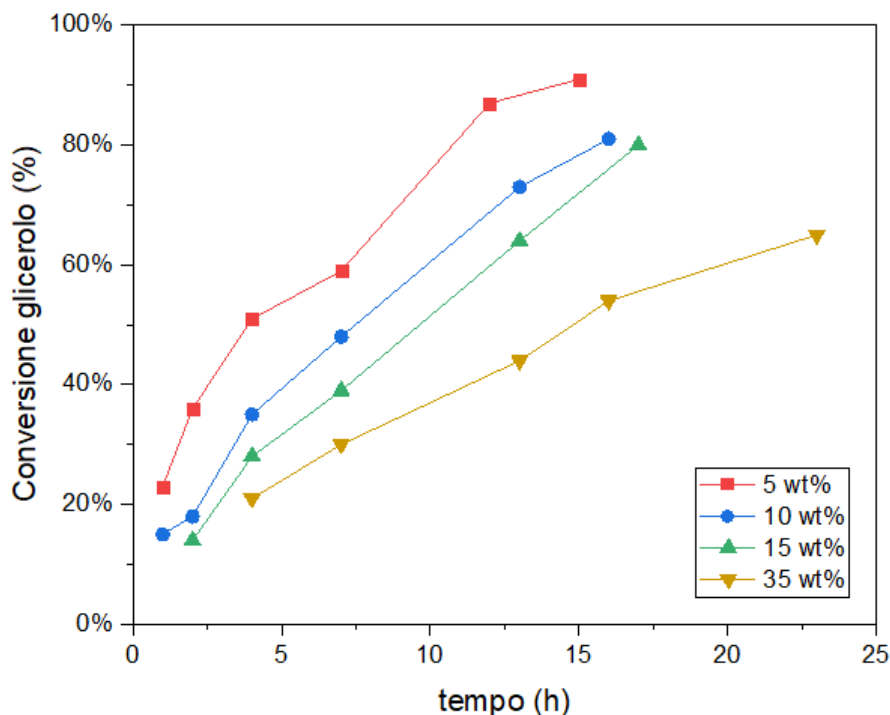


Figura 21: Andamento della conversione di glicerolo al variare del tempo di reazione e della concentrazione iniziale

L'aumento del tempo di permanenza (uguale al tempo di reazione per processi discontinui) all'interno del reattore favorisce l'aumento della conversione del glicerolo per tutti i valori di concentrazione iniziale; questo può voler significare che la reazione non è limitata in maniera tale da bloccare il consumo di glicerolo. In particolare, per il 5% in peso si nota una crescita più marcata nelle prime ore che rallenta una volta raggiunta una conversione del 90%, indicando il raggiungimento di uno stato vicino all'equilibrio per cui il glicerolo viene convertito più lentamente. Tuttavia, osservando i risultati ottenuti a parità di durata della reazione, si nota facilmente come i valori di conversione diminuiscano al crescere della concentrazione iniziale. Tale comportamento può essere in parte spiegato dall'aumento del rapporto glicerolo/acqua: la diminuzione della disponibilità di acqua in eccesso corrisponde ad una diminuzione della "forza motrice" della reazione e fa sì che il consumo di glicerolo sia rallentato. Inoltre, visto che il reforming in fase acquosa del glicerolo sembra presentare un ordine di reazione molto basso (Paragrafo 3.6), l'aumento della concentrazione non comporta un aumento della velocità di reazione visto che è stata presumibilmente raggiunta la saturazione dei siti attivi del catalizzatore, la cui quantità impiegata per questa serie di esperimenti è costante. Il comportamento osservato sembra essere in linea con quanto riscontrato, a concentrazioni più basse, in altri studi presenti in letteratura ([26]). Per approfondire lo studio dell'influenza della quantità di glicerolo e del tempo di reazione, in **Figura 22** vengono riportati gli andamenti della conversione di carbonio alla fase gassosa (C_{gas}), della resa in idrogeno (Y_{H_2}), della selettività del processo di APR ($S_{\text{H}_2, \text{APR}}$) e della distribuzione dell'idrogeno all'interno della fase gas, parametro calcolato come il rapporto tra le moli di H_2 prodotte e le moli di H_2 presenti nel gas sottoforma di alcani.

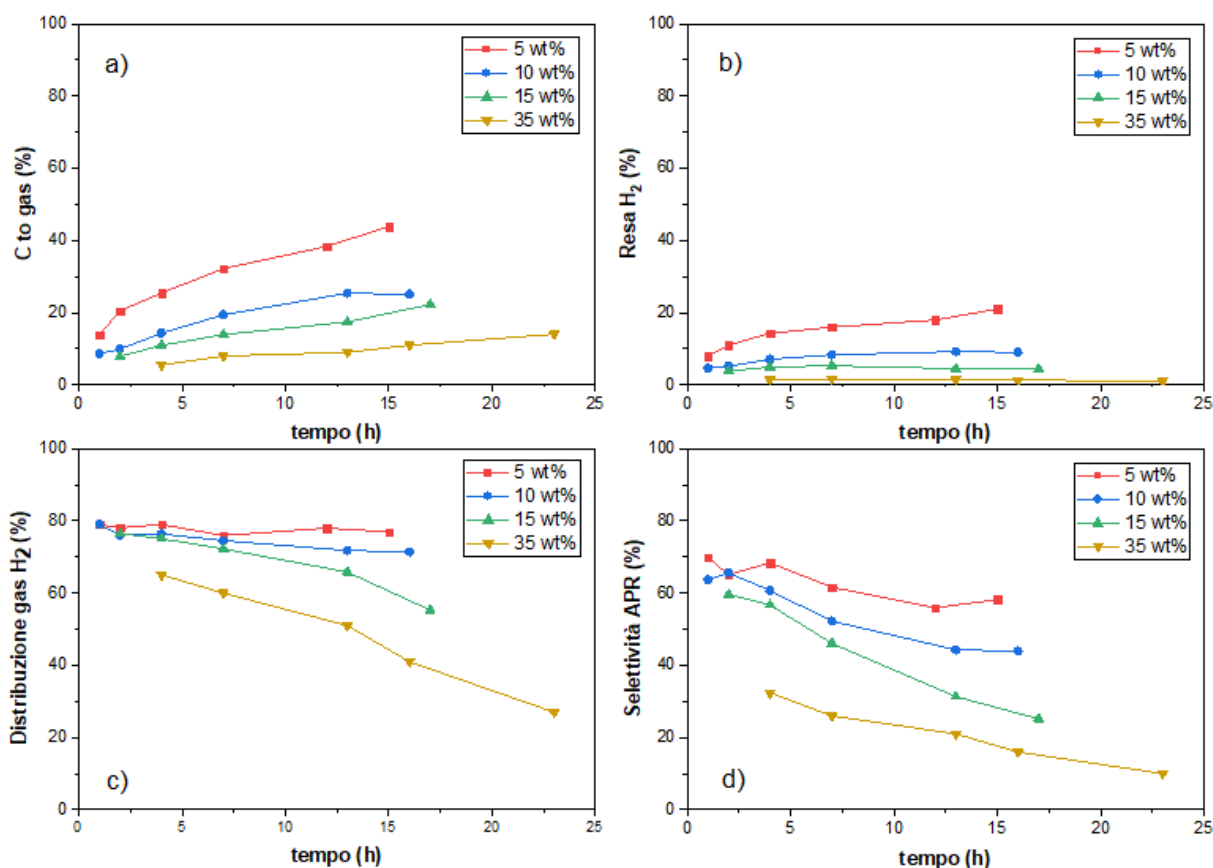


Figura 22: Andamento della conversione di C a gas (a), resa in idrogeno (b), distribuzione dell'idrogeno nella fase gassosa (c) e selettività del processo di APR (d) al variare della concentrazione iniziale di glicerolo e del tempo di reazione

Il passaggio di carbonio in fase gassosa (a) mostra un andamento in linea con quello della conversione globale di glicerolo: aumenta con il passare del tempo ma diminuisce aumentando la concentrazione iniziale di glicerolo; questo è prevedibile in quanto il carbonio presente nella fase gassosa deriva principalmente dalla reazione di reforming che produce CO₂ e in minor parte dalle reazioni di metanazione e Fischer-Tropsch che portano alla formazione di metano ed alcani leggeri. Tuttavia, la produzione di alcani sembra essere spinta dall'aumento della concentrazione di glicerolo: l'idrogeno gassoso prodotto impiegando una soluzione al 35 wt% per 23 h di reazione è pari soltanto al 20% (c) dell'idrogeno presente nell'intera fase gas mentre il restante 80% viene consumato per la formazione di alcani C₁-C₃. Per quanto riguarda la resa ad H₂ (b), questa diminuisce all'aumentare della concentrazione fino ad arrivare all'1% per un contenuto di glicerolo del 35% in peso: tale comportamento può essere attribuito sia ai valori più bassi di conversione sia ad un eventuale consumo dell'idrogeno per le reazioni secondarie di idrogenolisi ed idrogenazione. La selettività del processo di APR (d) risente negativamente dell'incremento sia della durata della reazione, sia della concentrazione iniziale di glicerolo. Nel primo caso, aumentando il tempo di contatto tra la fase gassosa e quella liquida, si può osservare una continua solubilizzazione dell'idrogeno il quale sposta gli equilibri verso una maggiore conversione a prodotti liquidi che ne implicano il consumo; nel secondo caso invece, la diminuzione della selettività può essere interpretata come diretta conseguenza del calo di conversione del glicerolo e resa in H₂. In **Figura 23** viene riportato il numero di millimoli dei principali prodotti della reazione di APR quali H₂, CO₂, PG ed EtOH al variare del tempo di reazione e della concentrazione iniziale al fine di integrare e giustificare le osservazioni appena fatte.

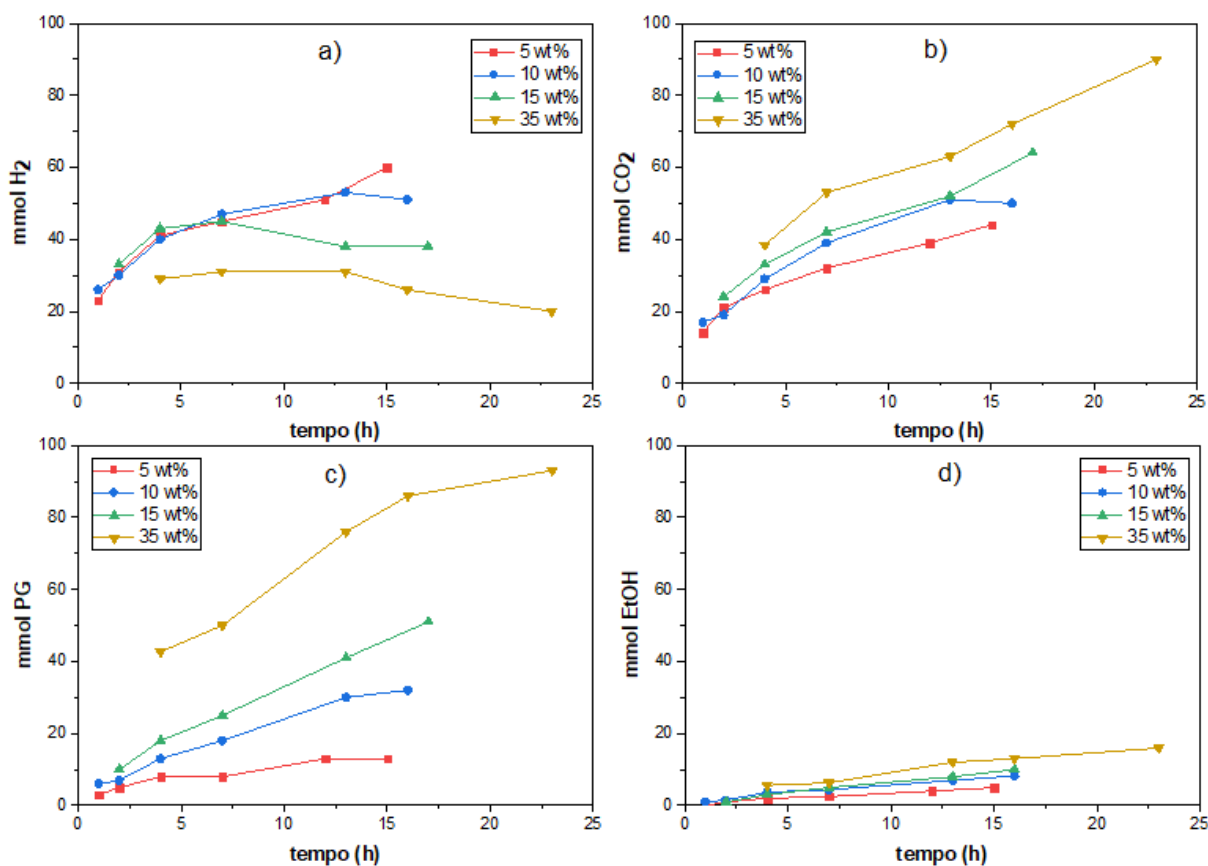


Figura 23: Andamento del numero di millimoli di idrogeno (a), anidride carbonica (b), glicole propilenico (c) ed etanolo (d) al variare della concentrazione iniziale di glicerolo e della durata della reazione

Osservando il grafico 22a si nota come il numero di millimoli di idrogeno prodotte sia in crescita ed il medesimo per soluzioni iniziali al 5,10 e 15% in peso fino ad una durata della reazione di 7 ore, dopodiché, mentre per il 5% le millimoli continuano a salire, per il 10% si nota un arresto della crescita ed addirittura per il 15% una diminuzione: questo comportamento conferma che per tempi di permanenza più lunghi all'interno del reattore in presenza di soluzioni più concentrate in glicerolo, gli equilibri si spostano verso le reazioni di idrogenolisi ed idrogenazione che comportano consumo di H_2 . Per una concentrazione iniziale del 35% il fenomeno è ancora più marcato e fin da subito la produzione di idrogeno sembra raggiungere un asintoto per poi calare a tempi maggiori. Un'ulteriore conferma può essere riscontrata esaminando il grafico 22c: il numero di millimoli di PG cresce nel tempo e la sua velocità di formazione aumenta all'aumentare della concentrazione (pendenza crescente). L'andamento sempre crescente delle millimoli di CO_2 (b) sta a significare che la reazione di reforming insieme a quella di WGS non si arrestano nel tempo. Per quanto riguarda gli alcani, la produzione di metano sembra risultare abbastanza sensibile all'aumento di concentrazione poiché le millimoli prodotte passano da 7 a 13 rispettivamente per il 5% ed il 35% in peso per la durata maggiore; questo può voler significare che anche la reazione di metanazione è influenzata dalla quantità di glicerolo alimentata; Considerazioni simili valgono per gli alcani C_2-C_3 e dunque per le reazioni di Fischer-Tropsch che portano alla loro formazione. Un altro aspetto interessante da considerare è il numero totale di moli prodotte nelle fasi liquida e gassosa che permette di capire in linea di massima quali percorsi di reazione siano favoriti rispetto ad altri. In **Figura 24** è riportato l'andamento del numero di millimoli di prodotti liquidi e gassosi al variare del tempo di reazione e della concentrazione iniziale di glicerolo; per la fase gassosa sono stati considerati H_2 , CO_2 , CH_4 e C_2H_6 mentre per la fase liquida PG, EG, EtOH e

1-PrOH, i restanti composti sono presenti in concentrazioni molto basse e sono stati dunque trascurati dal conteggio.

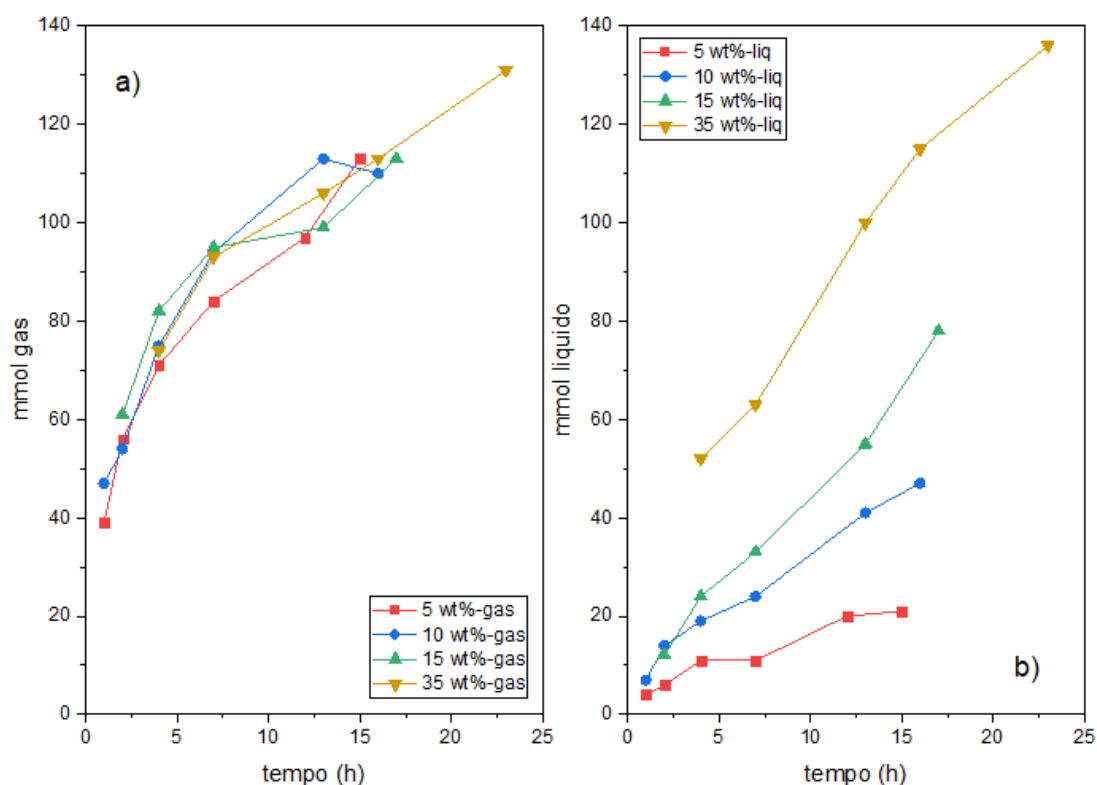


Figura 24: Confronto tra moli totali di gas (a) e moli totali di liquido (b) prodotti per APR del glicerolo al variare della concentrazione iniziale e del tempo di reazione

Le moli totali di gas formatesi durante la reazione di APR del glicerolo aumentano complessivamente all'aumentare del tempo di reazione mentre risultano piuttosto insensibili all'incremento della concentrazione iniziale che evidentemente ha più influenza sulla composizione del gas più che sulla quantità totale. Le moli totali di liquido invece aumentano sensibilmente all'aumentare del contenuto di glicerolo, oltre che del tempo di reazione, superando addirittura le moli totali di gas quando viene impiegata una soluzione al 35% in peso. Queste osservazioni portano a concludere che l'aumento della concentrazione di glicerolo nell'alimentazione comporta un aumento della selettività verso i prodotti liquidi; tale comportamento, come già spiegato, può essere dovuto allo spostamento degli equilibri da parte dell'idrogeno che rimane nell'ambiente di reazione e viene consumato per formare PG, EtOH e 1-PrOH. Si può inoltre osservare come, a differenza dei risultati ottenuti da Özgür et al. [23] già presentati in **Figura 16**, le moli totali di gas prodotte non diminuiscono all'aumentare della concentrazione di glicerolo, bensì subiscono un leggero incremento, comportamento che appare più in linea con la logica dato l'aumento di materia organica alimentata al reattore.

Un metodo più efficace per valutare l'influenza della variazione di concentrazione di glicerolo nell'alimentazione è quello di confrontare i risultati ottenuti dalle varie prove a pari livello di conversione; un approccio del genere è stato raramente riscontrato in letteratura ma è molto utile in quanto consente di analizzare le prestazioni della reazione di APR senza rischiare che le variazioni di conversione inficino le conclusioni ricavate, dato che la complessità del meccanismo di reazione potrebbe portare a diverse selettività già solo per una diversa conversione. Nei grafici in **Figura 25** vengono riportati gli andamenti della conversione a gas

del carbonio, della selettività del processo di APR e della distribuzione dell'idrogeno nella fase gas al variare della conversione del glicerolo.

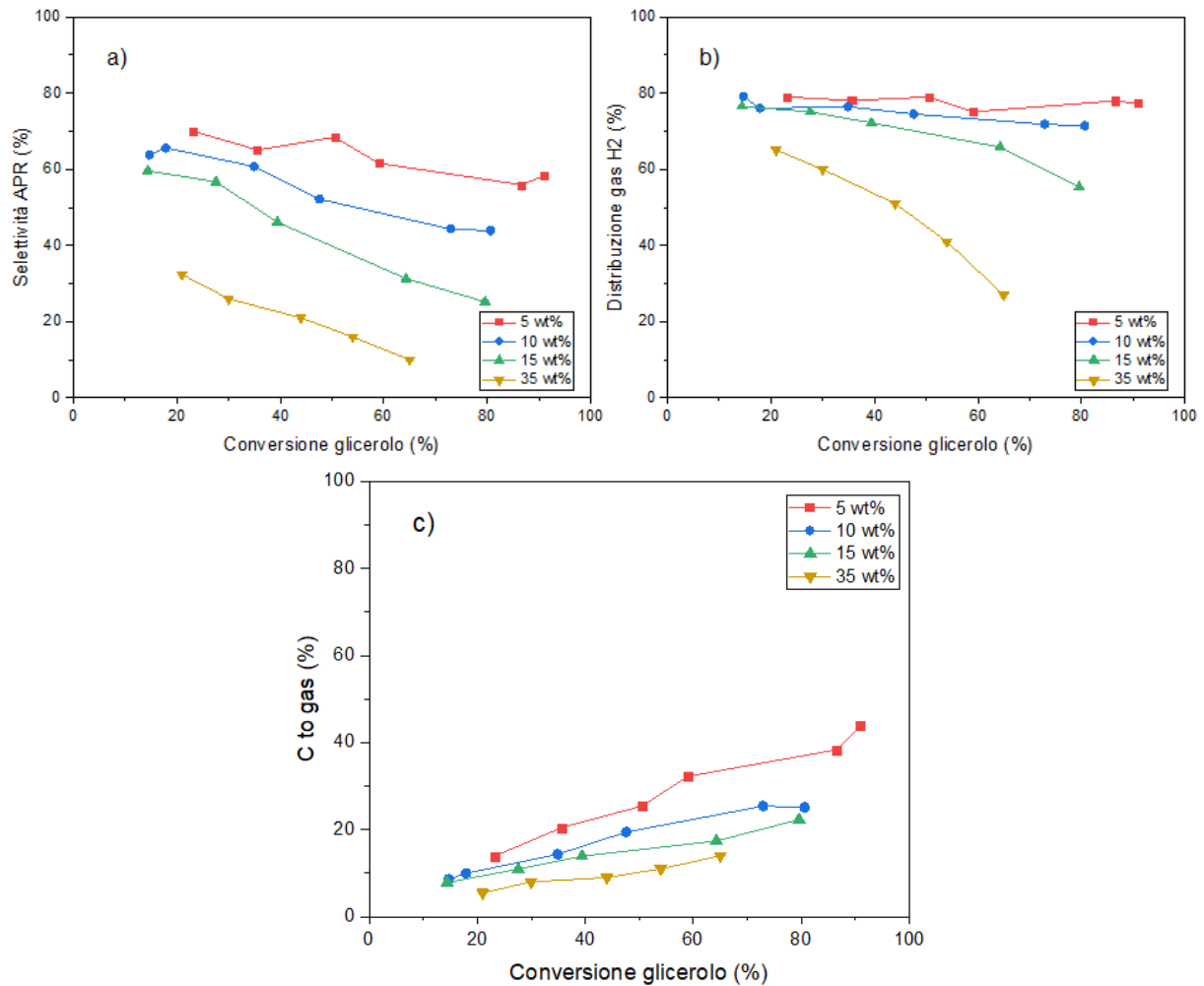


Figura 25: Confronto tra i valori di selettività del processo di APR (a), distribuzione idrogeno nel gas (b), conversione di C in fase gas (c) al variare della conversione globale del glicerolo

La selettività del processo di APR (24a) mostra, a pari grado di conversione, una netta diminuzione che risulta accentuata spostandosi verso conversioni più alte: questo significa che il rapporto tra H₂ e CO₂ è inferiore rispetto a quello teorico per il reforming del glicerolo (7/3) e dunque che in presenza di una maggiore quantità di reagente si osserva una tendenza maggiore al consumo di idrogeno che spinge il glicerolo a convertirsi in PG, EtOH ed 1-PrOH. Un altro contributo al consumo di idrogeno viene dalle reazioni di metanazione e Fischer-Tropsch che portano alla formazione di alcani; osservando il grafico 24b e selezionando per esempio una conversione pari al 60% si nota come, per un contenuto di glicerolo pari al 5% in peso, l'80% dell'idrogeno contenuto nella fase gassosa sia presente sottoforma di H₂ ed il restante 20% all'interno di molecole di alcani, mentre per un contenuto di glicerolo pari al 35% in peso soltanto il 30% circa dell'idrogeno si trovi sottoforma di idrogeno molecolare. Il passaggio di carbonio in fase gassosa (24c) aumenta ovviamente con la conversione, tuttavia, selezionando ancora come esempio un valore della conversione pari al 60%, il valore della *carbon to gas* passa dal 30 al 10% rispettivamente per soluzioni contenenti 5% e 35% in peso di glicerolo. Tale andamento rappresenta una conferma del fatto che aumentando la concentrazione del reagente si riscontra un favoreggiamento della conversione verso prodotti liquidi piuttosto che gassosi, un comportamento che risulta in realtà indesiderato per lo scopo principale della

reazione di APR che è quello di produrre idrogeno. Per avere una panoramica completa dell'influenza della concentrazione di glicerolo sulle prestazioni del reforming in fase acquosa vengono presentati in **Figura 26** i valori della selettività ai principali prodotti contenenti carbonio al variare della conversione.

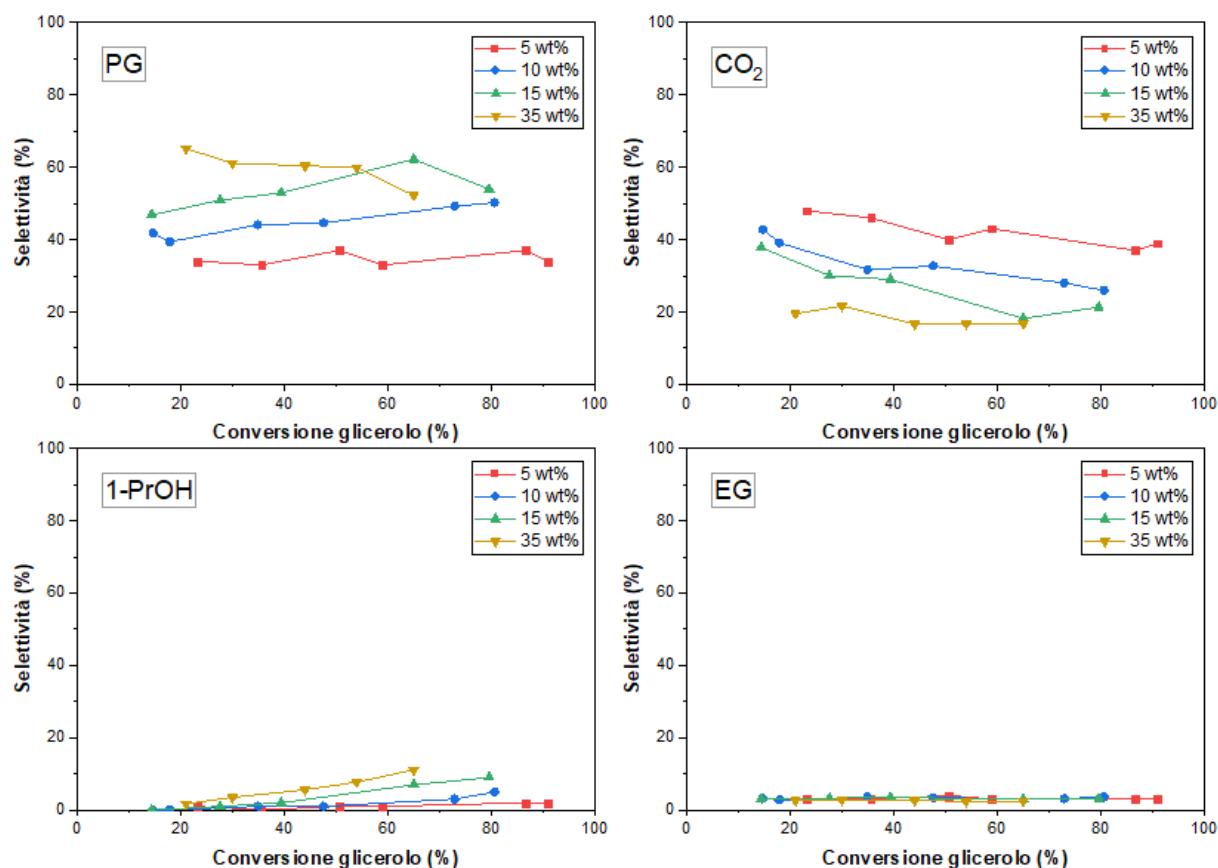


Figura 26: Andamento della selettività a PG, CO₂, 1-PrOH e EG della reazione di APR al variare della conversione globale del glicerolo e della concentrazione iniziale di glicerolo alimentata

Circa il 70-80% del carbonio reagito va a formare PG e CO₂; le soluzioni meno concentrate mostrano, in coerenza con quanto visto sopra, una preferenza per la produzione di gas arrivando a selettività verso il diossido di carbonio pari al 50% circa per il 5 % in peso di glicerolo ma con un andamento decrescente con l'aumentare del grado di conversione che conferma una leggera inibizione della reazione di APR. Le soluzioni più concentrate mostrano un calo della selettività ai prodotti gassosi in favore di quelli liquidi, specialmente del PG, arrivando fino a valori pari al 60% per una soluzione al 35% in peso; l'incremento della conversione favorisce inizialmente il passaggio a PG raggiungendo un massimo, che sembra spostarsi verso conversioni più basse al crescere della concentrazione, per poi andare a diminuire. Questo è probabilmente dovuto al raggiungimento di una sorta di equilibrio in fase liquida tra glicerolo e glicole propilenico che ne rallenta la produzione magari in favore di un suo consumo, riscontrabile come leggero aumento nella selettività a 1-propanolo ed etanolo. Un comportamento simile è stato riscontrato anche da Dietrich et al. [30] durante lo studio della reazione di APR utilizzando Pt, PtCo e PtMo su nanotubi di carbonio a 230°C in un reattore continuo con una soluzione al 30% in peso di glicerolo. La selettività a glicole etilenico rimane invece costante sia aumentando la concentrazione di glicerolo che aumentando il grado di conversione.

Un aspetto interessante da considerare, al di là delle prestazioni della reazione, quando viene variata la concentrazione di glicerolo alimentata è quello relativo al calore specifico della soluzione: dato che il calore specifico del glicerolo a 1 bar e 20 °C è pari a 0.51 cal/g/K mentre quello dell'acqua è pari a 0.98 cal/g/K si deduce che le soluzioni hanno un calore specifico minore al crescere della concentrazione di glicerolo, come riassunto in **Tabella 3**.

| <i>Concentrazione di glicerolo [wt%]</i> | <i>C_p soluzione [cal/g/K]</i> |
|--|--|
| 5% | 0.956 |
| 10% | 0.933 |
| 15% | 0.901 |
| 25% | 0.862 |
| 35% | 0.816 |
| 45% | 0.769 |

Tabella 3: Calore specifico di soluzioni acqua-glicerolo al variare della concentrazione di glicerolo

Il calore specifico di una soluzione al 45% in peso di glicerolo mostra un valore del calore specifico più basso del 20% rispetto ad una soluzione al 5% in peso; questo significa che, a parità di massa totale di soluzione e di ΔT , il calore necessario per portare alla temperatura di reazione una soluzione al 45 wt% è il 20% in meno rispetto a quello necessario per una soluzione al 5 wt%. Alla luce di queste considerazioni si deduce che uno dei vantaggi relativi all'uso di soluzioni più concentrate è, oltre al minor fabbisogno di acqua per la diluizione, la minor quantità di energia richiesta per il riscaldamento dell'alimentazione al reattore di APR. Tuttavia è stato osservato come l'aumento del contenuto di glicerolo comporti un calo delle prestazioni della reazione in termini di selettività e resa in idrogeno e va tenuto in considerazione che, trattandosi di una reazione endotermica, l'aumento della concentrazione del reagente coincide con un ΔH di reazione più alto: si deve dunque trovare un buon compromesso tra diluizione, spesa energetica e efficienza del processo per poter operare nelle condizioni più convenienti possibili.

3.2 Influenza della temperatura

Le reazioni responsabili della produzione di gas sono quella di reforming in fase acquosa del glicerolo e quella di WGS; essendo rispettivamente di natura endotermica ed esotermica, lo studio dell'influenza della temperatura di reazione è fondamentale poiché risulta necessario trovare una condizione di lavoro intermedia che rappresenti un buon compromesso per entrambe le reazioni coinvolte. Gli studi condotti sulla reazione di APR del glicerolo ([20],[21],[22]) hanno provato che i valori ottimali di temperatura si aggirano tra i 230 e i 240 °C poiché permettono di ottenere buoni valori di conversione senza intaccare eccessivamente la selettività ad H₂. Alla luce di queste osservazioni, si è deciso di condurre delle prove della durata di 4 h con temperature pari a 230 e 240 °C, velocità dell'agitatore di 380 RPM, quantità di catalizzatore 5% Pt/C pari a 0.375 g. Questi test sono stati condotti per più concentrazioni iniziali di glicerolo (5,10,15,25,35,45 wt%) per valutare se l'influenza della temperatura sulle prestazioni della reazione variasse al variare del contenuto di glicerolo. Il grafico in **Figura 27** mostra i risultati ottenuti in termini di conversione di carbonio alla fase gassosa (C_{gas}),

conversione del glicerolo ($X_{\text{glicerolo}}$), resa in idrogeno (Y_{H_2}) e selettività del processo di APR ($S_{H_2,APR}$) alle due temperature considerate e riportando i valori per un contenuto di glicerolo pari a 5, 15 e 35 % in peso.

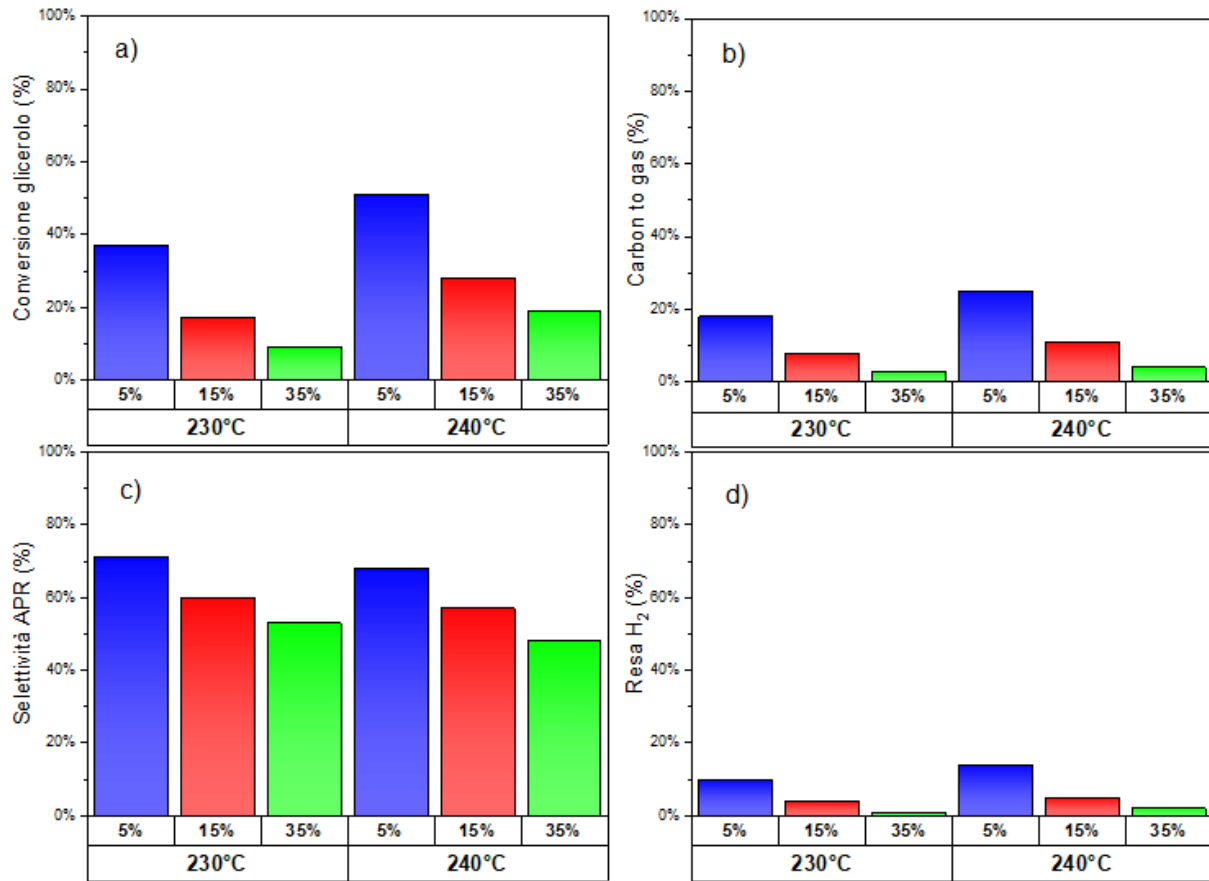


Figura 27: Andamento di conversione di glicerolo (a), carbon to gas (b), selettività del processo di APR(c) e resa ad idrogeno (d) al variare della temperatura per diverse concentrazioni iniziali di glicerolo

Il passaggio in fase gas del carbonio, presente principalmente come CO_2 e in minor quantità come CH_4 e C_2-C_3 , viene favorito dall'aumento di temperatura: tale comportamento è dovuto al carattere endotermico della reazione di APR che promuove la formazione di prodotti in fase gassosa. In linea con questa osservazione è possibile notare come anche la conversione del glicerolo e la resa in idrogeno aumentino a seguito dell'innalzamento della temperatura. L'aumento dei livelli di conversioni e resa è accompagnato da una leggera diminuzione della selettività del processo di APR che può essere dovuta ad un maggiore consumo di H_2 da parte delle reazioni di idrogenolisi e/o ad una leggera inibizione della reazione di WGS vista la sua natura esotermica. L'aumento di temperatura sembra avere effetti benefici per tutte le concentrazioni di glicerolo; si può però osservare come, al 35 wt%, l'aumento del valore di conversione del glicerolo sia molto più marcato rispetto all'aumento della C_{gas} , il che fa capire come anche in questo caso sia stata favorita maggiormente la conversione verso prodotti in fase liquida. Un simile comportamento può essere legato a questioni di equilibrio all'interno dell'ambiente di reazione: una maggior presenza di glicerolo e la permanenza dell'idrogeno nel reattore possono, come nel caso dell'aumento del tempo di reazione, spostare l'equilibrio verso le reazioni di idrogenolisi e favorire la formazione di prodotti liquidi rispetto a quelli gassosi.

La **Tabella 4** mostra la selettività S_i della reazione verso i principali prodotti contenenti carbonio, specificando la ripartizione tra fase liquida e gassosa.

| Selettività % | EG | PG | MeOH | EtOH | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | GAS | LIQ |
|---------------|-----|------|------|------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| T=230°C | 4 | 36.3 | 3.4 | 4.5 | 8 | 42.5 | 1.2 | 0.2 | 52 | 48 |
| T=240°C | 3.8 | 37.2 | 5 | 5.6 | 7.4 | 39.7 | 1.2 | 0.2 | 48 | 52 |

Tabella 4: Valori di selettività a prodotti contenenti carbonio, confronto tra 230 e 240°C. Dati riferiti ad una concentrazione iniziale di glicerolo del 5 wt%

Le informazioni sulla selettività confermano quanto dedotto dal grafico precedente: l'aumento della temperatura favorisce, già a basse concentrazioni, la conversione del glicerolo in prodotti liquidi come glicole propilenico (PG), metanolo (MeOH) ed etanolo (EtOH) a discapito di CO₂ e CH₄. I risultati ottenuti sono in linea con quanto riportato in [20], [24] e [25], ovvero che un innalzamento della temperatura comporta un aumento della conversione del glicerolo, principalmente verso i prodotti liquidi, con leggera diminuzione della selettività ad H₂. Tuttavia, dato che il calo della selettività del processo di APR risulta trascurabile rispetto all'aumento di conversioni e resa, 240 °C è stato selezionato come valore ottimale ed impiegato per la maggior parte delle prove successive.

L'innalzamento di temperatura ha permesso di ottenere valori più elevati per la conversione del glicerolo che tuttavia rimane piuttosto bassa, specialmente per le concentrazioni superiori al 25% in peso. Per questo motivo, è stato deciso di valutare anche l'effetto di una variazione della quantità di catalizzatore per riuscire a migliorare le prestazioni della reazione di APR.

3.3 Influenza della quantità di catalizzatore

Dopo aver studiato l'effetto di un aumento di tempo e temperatura, è stato valutato il comportamento della reazione di APR a seguito di un aumento della quantità di catalizzatore; sono state effettuate delle prove a 230°C della durata di 2 ore e con velocità della girante pari a 380 RPM, cambiando il carico di 5% Pt/C da 0.375 g a 0.525 g per alimentazioni contenenti glicerolo in diverse concentrazioni (5,10,15,25,35,45 wt%). Un incremento del peso di catalizzatore comporta ovviamente un aumento del numero di siti attivi disponibili per l'adsorbimento e la conversione dei reagenti e dunque comporta generalmente un miglioramento dei valori di conversione e della velocità di reazione, il tutto mantenendo possibilmente invariati i valori della selettività. Tuttavia il comportamento dei sistemi catalitici è influenzato da un'ampia gamma di fattori e non risulta dunque facilmente prevedibile. I test svolti avevano il principale scopo di spingere la conversione a valori più alti per le alimentazioni concentrate (≥ 25 wt%): infatti, la responsabilità per il calo di prestazioni all'aumentare della concentrazione di glicerolo (mantenendo costante la quantità di catalizzatore) è stata spesso attribuita alla diminuzione del rapporto tra quantità di catalizzatore (o metallo attivo) e quantità di glicerolo alimentato [26]. Il grafico in **Figura 28** mostra i risultati ottenuti in termini di conversione di carbonio alla fase gassosa (C_{gas}), conversione globale del glicerolo ($X_{glicerolo}$), resa in idrogeno (Y_{H_2}) e selettività del processo di APR ($S_{H_2,APR}$) alle due temperature considerate e riportando i valori per un contenuto di glicerolo pari a 5, 15 e 35 % in peso.

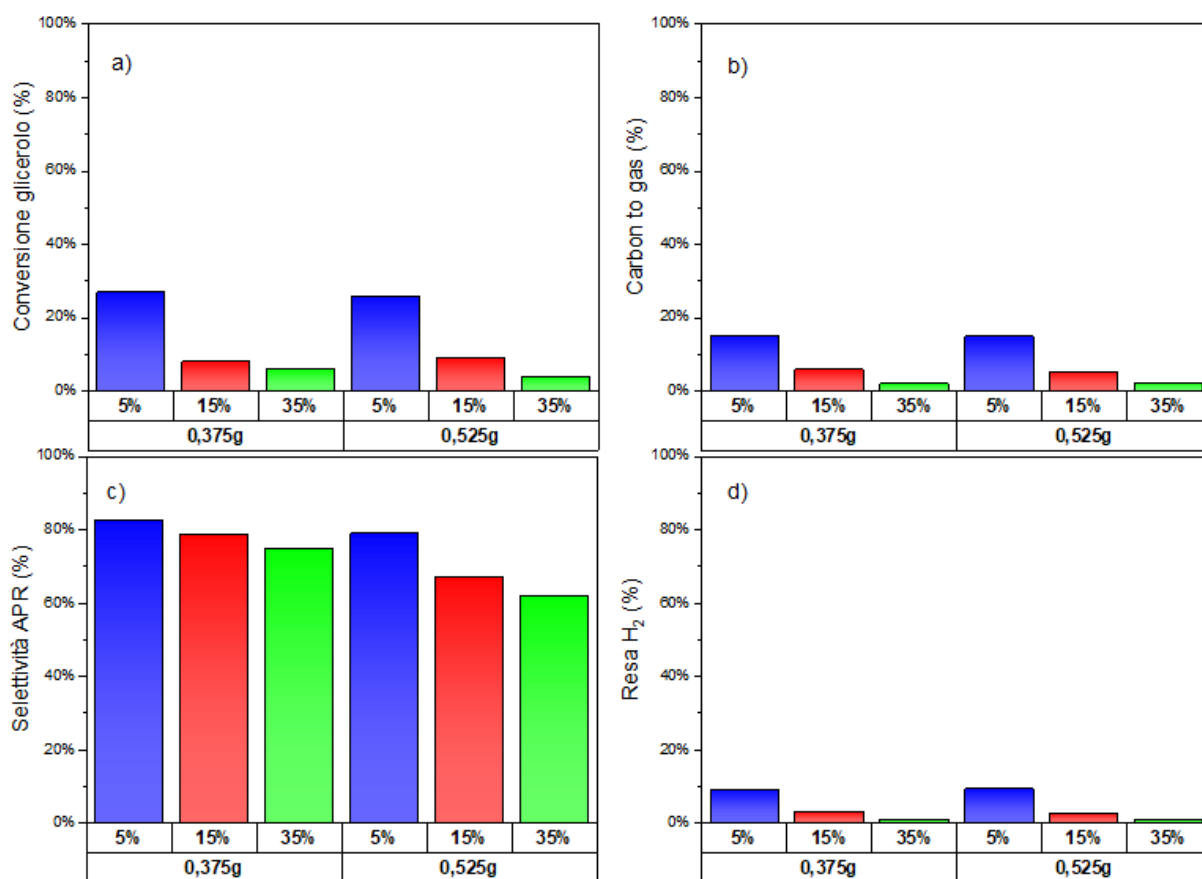


Figura 28: Andamento di conversione di glicerolo (a), carbon to gas (b), selettività del processo di APR (c) e resa in idrogeno (d) al variare della quantità di catalizzatore per diverse concentrazioni iniziali di glicerolo

Come si può notare dal grafico, l'aumento della quantità di catalizzatore non ha sortito gli effetti desiderati; infatti, la conversione del glicerolo è rimasta pressoché invariata per tutti i valori di concentrazione, rivelando poco influente la maggiore disponibilità di siti attivi. Inoltre, nelle prove effettuate su soluzioni dal 15 wt% in su si è potuto notare un leggero aumento della carbon to gas dovuta ad una maggiore produzione di CO₂ e CH₄; questo spiega il calo della selettività del processo di APR. Anche la resa in idrogeno non ha subito alcuna variazione, indicando che le moli di H₂ prodotte sono risultate identiche; esprimendo le prestazioni del catalizzatore come il rapporto tra le moli di H₂ prodotte e i grammi di catalizzatore impiegati, questo valore passa da 0.07 a 0.05 che rappresenta un calo del 30% circa. Un altro aspetto da sottolineare relativo alla produzione di idrogeno è che il numero di moli rimane circa costante anche al variare della concentrazione iniziale di glicerolo, dal 5 wt% fino al 45 wt%; il grafico in **Figura 29** mostra il numero di millimoli di H₂ generate al variare della quantità di catalizzatore e del contenuto in glicerolo alimentato. I dati sperimentali sono stati interpolati per ottenere un profilo che evidenziasse più facilmente l'andamento della produzione di idrogeno.

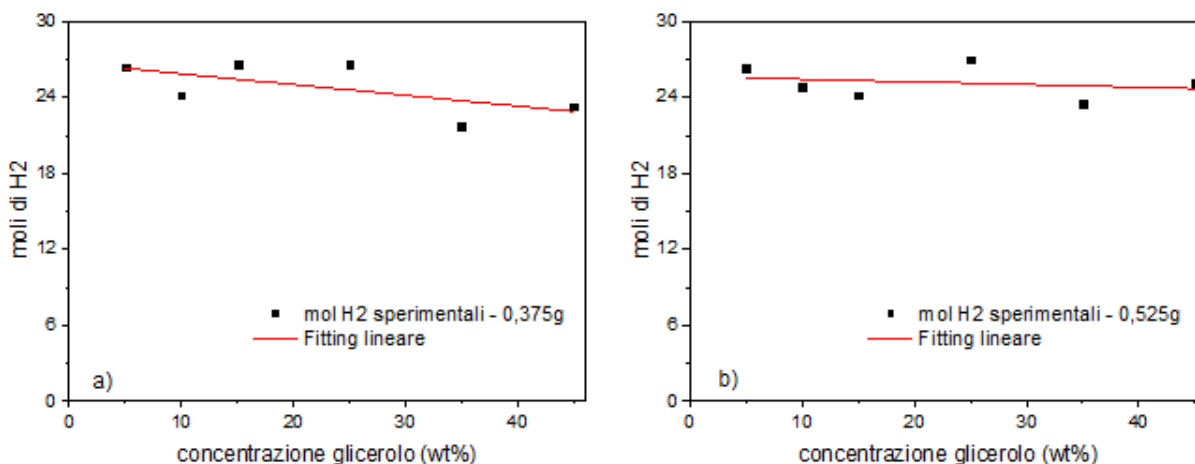


Figura 29: moli di idrogeno prodotte con 0.375g (a) e 0.525g (b) di catalizzatore 5% Pt/C. ■ rappresenta i punti sperimentali, le rette rosse rappresentano l'interpolazione lineare.

Si nota facilmente che il numero di millimoli di H₂ rimane circa stabile intorno ad un valore pari a 24; La variazione di 1 millimoli può essere considerata trascurabile per via della minima incertezza derivante dalla procedura sperimentale. Questo comportamento, unito al fatto che l'aumento della quantità di catalizzatore comporta variazioni minime dei valori di conversione, resa e anche selettività ai prodotti liquidi e gassosi (**Tabella 5**), lascia presumere che la reazione avvenga esattamente secondo gli stessi passaggi, consumando la stessa quantità di glicerolo e generando le stesse quantità di prodotti. Tutti questi aspetti rendono la comprensione del fenomeno più complicata.

| Selettività % | EG | PG | MeOH | EtOH | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | GAS | LIQ |
|---------------|-----|------|------|------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| 0.375 g | 3.1 | 30.3 | 3.3 | 3.5 | 9.2 | 47 | 1.4 | 0.2 | 58 | 42 |
| 0.525 g | 3.6 | 33 | 4 | 4 | 9.3 | 45.7 | 1.2 | 0.2 | 57 | 43 |

Tabella 5: Valori di selettività a prodotti contenenti carbonio, confronto tra 0.375g e 0.525g di catalizzatore 5% Pt/C. Dati riferiti ad una concentrazione iniziale di glicerolo del 5 wt%

Infatti, anche nel caso di una reazione estremamente lenta dove ogni sito attivo riesce a convertire esclusivamente per un ciclo completo (adsorbimento, reazione, desorbimento), l'aumento del numero di siti attivi dovrebbe quantomeno risultare in un aumento del valore di conversione in maniera direttamente proporzionale, fenomeno che non viene osservato in questo set di prove sperimentali. Un risultato simile è stato ottenuto da Subramanian et al. [27] durante lo studio dell'APR di 20mL di una soluzione al 10% in peso di glicerolo in un reattore discontinuo per 2 ore alla temperatura di 240 °C, pressione di 42 bar e velocità della girante pari a 1000 RPM. In questo studio il contenuto di catalizzatore (Pt/Al₂O₃) è stato variato da 30 a 80 mg: fino a 60 mg la conversione del glicerolo è aumentata, passando dal 5% al 18%, salendo ad 80 mg il valore di conversione è leggermente diminuito (**Figura 30**). Gli autori concludono che la reazione si trovi in un regime di controllo cinetico per carichi da 30 a 60 mg mentre passa in controllo diffusivo aumentando ulteriormente la quantità di catalizzatore. Viene inoltre sostenuto che il numero di siti attivi è superiore a quello richiesto per la reazione, spiegazione da approfondire visto che la conversione del glicerolo è lontana dall'essere completa.

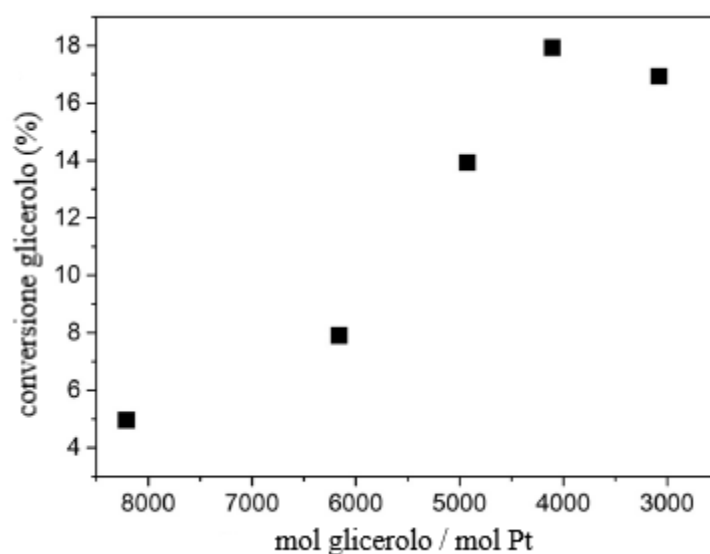


Figura 30: Andamento della conversione del glicerolo (10 wt%) al variare del rapporto moli glicerolo/moli Pt. $T = 240^{\circ}\text{C}$, $P = 42$ bar, 1000 RPM, 30-80 mg Pt/ Al_2O_3 , tradotto da [27]

Per cercare analogie con il comportamento riscontrato in [27], è stata svolta un'ulteriore prova diminuendo il carico di catalizzatore da 0.375g a 0.225g alla temperatura di 240°C per 4h con velocità della girante pari a 380 RPM utilizzando una soluzione al 5 wt% di glicerolo. Un paragone tra i risultati d'interesse viene mostrato in **Tabella 6**.

| | C_{gas} % | Y_{H_2} % | APR sel. % | H_2 mmol | CO_2 mmol | CH_4 mmol | $X_{\text{glicerolo}}$ % | Sel. PG % | Sel. CO_2 % |
|---------|-----------------------|-----------------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------|-------------------------|
| 0.225 g | 24.6 | 11 | 53 | 32 | 25 | 3.5 | 55 | 42 | 35 |
| 0.375 g | 25.5 | 14 | 68 | 41 | 25 | 4.8 | 53 | 36 | 39 |

Tabella 6: Confronto tra le prestazioni dell'APR di soluzione 5 wt% di glicerolo, $T = 240^{\circ}\text{C}$, 4 h, 380 RPM, 0.225 g - 0.375 g di 5% Pt/C

Nonostante la conversione del glicerolo risulti comparabile, la diminuzione della quantità di catalizzatore comporta un peggioramento delle prestazioni di APR principalmente in termini di produzione di H_2 , le cui millimoli passano da 41 a 32. Questo fenomeno può essere dovuto ad un consumo di idrogeno attraverso le reazioni di idrogenolisi ed idrogenazione che portano alla formazione di PG, la cui selettività infatti aumenta al diminuire del contenuto di catalizzatore, insieme a quella di prodotti presenti in quantità minori come l'etanolo. Per verificare l'importanza del ruolo del catalizzatore è stata effettuata anche una prova in bianco, ovvero inserendo all'interno del reattore soltanto la miscela contenente acqua e glicerolo, alle medesime condizioni operative; dopo 4 ore, non si è riscontrata produzione di gas e la conversione del glicerolo è risultata nulla. Questo significa che ci sarà sicuramente un intervallo di peso di catalizzatore in cui le prestazioni della reazione aumentano fino al raggiungimento di un valore limite per cui ulteriori aggiunte risulterebbero di poca utilità o addirittura controproducenti. In generale viene dunque confermato quanto osservato in [27]; tuttavia è stato ritenuto importante approfondire le ricerche sul motivo di questo comportamento apparentemente anomalo.

Al fine di scoprire le cause di questa parziale insensibilità della reazione di APR del glicerolo ad un aumento della quantità di catalizzatore, sono state formulate due ipotesi principali:

- Il glicerolo non riesce ad arrivare sulla superficie del catalizzatore per limitazioni dovute al trasferimento di massa esterno, oppure il glicerolo diffonde con difficoltà all'interno dei pori del catalizzatore per problemi di trasferimento di massa interno
- I prodotti della reazione di APR come il PG possiedono una maggiore affinità con il catalizzatore, adsorbendosi preferenzialmente sulla superficie a discapito delle molecole di glicerolo che dunque non possono reagire ulteriormente

Queste due ipotesi sono state testate attraverso una serie di prove sperimentali i cui risultati vengono presentati nelle sezioni successive.

3.4 Osservazioni sul trasferimento di massa

Per assicurare le massime prestazioni di un sistema catalitico è necessario verificare che non esistano limitazioni legate al trasferimento di massa: i reagenti devono poter diffondere dalla soluzione alla superficie del catalizzatore e da qui all'interno dei pori della particella catalitica riscontrando la minor resistenza possibile e lo stesso vale, all'inverso, per i prodotti formati dopo gli step di adsorbimento e reazione.

3.4.1 Trasferimento di massa interno

Per prima cosa è stata valutata l'eventuale presenza di limitazioni del trasferimento di massa all'interno del catalizzatore utilizzando il criterio di Weisz-Prater. Tale criterio consiste nel calcolo di un parametro, chiamato appunto modulo di Weisz-Prater (Eq. 3.1), che viene poi confrontato con valori prestabiliti per valutare la presenza o meno di limitazioni nella diffusione.

$$\Phi = \frac{-r_{oss}R^2}{cD_{eff}} \quad (3.1)$$

dove:

- Φ rappresenta il modulo di Weisz-Prater, parametro adimensionale
- r_{oss} rappresenta la massima velocità iniziale di reazione osservata sperimentalmente, [mol/L/s]
- c rappresenta la concentrazione di substrato (glicerolo), [mol/L]
- R è il raggio medio delle particelle catalitiche, [m]
- D_{eff} è il coefficiente di diffusione effettiva del substrato in fase liquida, [m²/s]

Il coefficiente di diffusione effettiva viene calcolato a partire dal coefficiente di diffusione molecolare, calcolabile attraverso l'equazione di Wilke-Chang (Eq. 3.2), che viene poi moltiplicato per il rapporto tra la porosità e la tortuosità del catalizzatore (Eq. 3.3).

$$D_{AB}^0 = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{0.5} T}{\eta_B V_b^{0.6(A)}} = 1.51 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3.2)$$

$$D_{eff} = D_{AB}^0 \frac{\xi}{\chi} = 1.94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3.3)$$

dove:

- A rappresenta il substrato e B il solvente (acqua)

- D_{AB}^0 è il coefficiente di diffusione molecolare, [m^2/s]
- ϕ rappresenta il fattore di associazione adimensionale, pari a 2.6 per l'acqua
- M_B è il peso molecolare del solvente, [g/mol]
- T è la temperatura di reazione, [K]
- η_B è la viscosità dinamica del solvente a temperatura e pressione di reazione, [g/m/s]
- $V_{b(A)}$ è il volume molare liquido, [m^3/mol]
- ξ rappresenta la porosità del catalizzatore, adimensionale
- χ rappresenta la tortuosità del catalizzatore, adimensionale

Per il calcolo del coefficiente di diffusione effettiva sono stati adottati valori di porosità e tortuosità [28] nel range di 0.3 – 0.6 e 2 – 5 rispettivamente. Il raggio medio del catalizzatore è stato valutato attraverso setacciamento restituendo un valore di circa 75 micron; per il calcolo del fattore di Weisz-Prater è stato adottato in modo cautelativo un valore leggermente più alto e pari a 100 micron. Grazie ai test eseguiti a varie durate è stato possibile per ogni valore di concentrazione di glicerolo ricavare il valore della velocità di reazione iniziale attraverso una fitting dei dati sperimentali utilizzando un polinomio di secondo grado come mostrato a titolo di esempio in **Figura 31**.

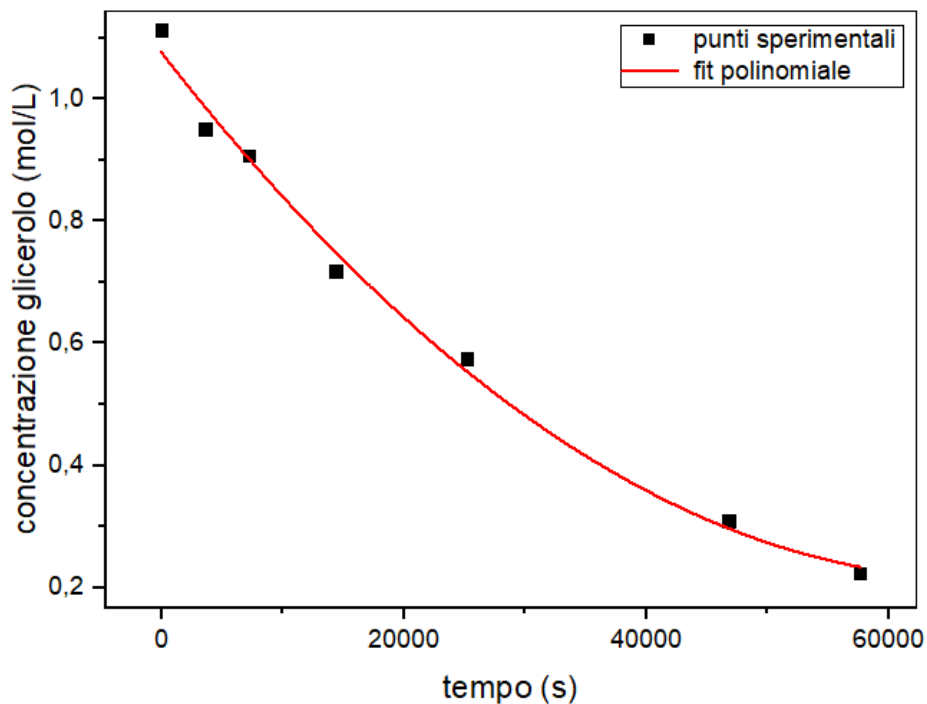


Figura 31: Fitting dei dati sperimentali di concentrazione di glicerolo al variare del tempo di reazione. A titolo di esempio è stata riportata una prova condotta a 240°C, 380 RPM, 0.375g 5% Pt/C, 10 wt% glicerolo.

Il valore di r_{oss} è stato trovato calcolando la pendenza della curva nel tratto iniziale per tutti i valori di concentrazione considerati (5-10-15-35 wt%). Per il criterio di Weisz-Prater non si osservano limitazioni al trasferimento di materia all'interno del catalizzatore se si verificano le seguenti condizioni:

- $\Phi < 6$ per le reazioni di ordine zero
- $\Phi < 1$ per le reazioni di primo ordine
- $\Phi < 0.3$ per le reazioni di secondo ordine

Nel caso considerato l'ordine di reazione è presumibilmente contenuto tra 0 e 1 visto l'andamento della concentrazione di glicerolo nel tempo; tuttavia i calcoli hanno dato come risultato un valore massimo di Φ pari a 0.001 confermando che, indipendentemente dall'ordine di reazione, il criterio è rispettato e dunque non sono presenti limitazioni al trasferimento di massa interno.

3.4.2 Trasferimento di massa esterno

Per quanto riguarda la valutazione di eventuali problemi legati al trasferimento di massa esterno, ovvero dalla soluzione alla superficie del catalizzatore, un primo tentativo è stato quello di variare il numero di giri dell'agitatore per osservare la risposta delle prestazioni del processo di APR. In particolare, non potendo aumentare la velocità oltre i 400 RPM per limiti meccanici dell'apparecchiatura, sono state effettuate due prove a 240°C, 0.375 g di 5% Pt/C, 5 wt% di glicerolo passando da 380 a 280 RPM; se diminuendo il numero di giri non si notano differenze nei valori di conversione, resa e selettività allora si potrebbe asserire che il trasferimento di materia esterno non sia limitante. I risultati ottenuti dalla coppia di test sono riassunti in **Tabella 7**:

| | C_{gas} % | Y_{H_2} % | $APR\ sel.$ % | H_2 mmol | CO_2 mmol | CH_4 mmol | $X_{glicerolo}$ % | $Sel. PG$ % | $Sel. CO_2$ % |
|---------|----------------|----------------|------------------|---------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|------------------|
| 280 RPM | 23.5 | 11.4 | 59 | 33 | 24 | 3.5 | 47.3 | 31 | 40 |
| 380 RPM | 25.5 | 14 | 68 | 41 | 25 | 4.8 | 50.5 | 36 | 39 |

Tabella 7: Confronto tra le prestazioni della reazione di APR al variare della velocità della girante. $T = 240^\circ C$, 5 wt% glicerolo, 0.375g 5% Pt/C, 280-380 RPM, durata di 4 h

La diminuzione della velocità della girante ha provocato un leggero peggioramento delle prestazioni della reazione: in effetti, la conversione a gas del carbonio e la conversione globale del glicerolo sono scese rispettivamente di due e tre punti percentuali. La differenza più evidente è quella tra le selettività del processo di APR: infatti il numero di moli di idrogeno prodotto per una minore agitazione del sistema è calato risultando in una diminuzione della selettività di circa dieci punti percentuali. In quanto i valori di conversione del glicerolo e di carbon to gas sono molto simili, si può pensare che il trasferimento di massa esterno non costituisca una limitazione per lo svolgimento della reazione; tuttavia, la minor quantità di idrogeno riscontrata nella fase gassosa potrebbe essere indice di una maggiore difficoltà nel desorbimento dell'idrogeno prodotto dalla superficie del catalizzatore e nella diffusione attraverso la fase liquida. Non avendo ottenuto attraverso questi test delle risposte interpretabili in maniera univoca, è stato deciso di verificare l'entità dei problemi legati al trasferimento di massa esterno utilizzando un criterio appositamente pensato per questo scopo, chiamato criterio di Mears [29]. Proprio come la formula di Weisz-Prater, il coefficiente di Mears viene valutato attraverso il rapporto tra una velocità di reazione di una specie chimica alla superficie del catalizzatore e una velocità di diffusione della stessa specie; se la velocità di reazione risultasse maggiore, questo significherebbe che la specie non ha il tempo necessario per raggiungere la superficie del catalizzatore, evidenziando dunque limitazioni nel trasferimento di materia. Il coefficiente di Mears viene valutato come riportato nell' Eq. 3.4.

$$C_{mears} = \frac{-r_{obs}Rn}{ck_c} < 0.15 \quad (3.4)$$

dove:

- r_{oss} è la massima velocità di reazione iniziale sperimentale, [mol/(L*s)]
- R è il raggio della particella catalitica, [m]
- n è l'ordine di reazione
- c è la concentrazione di glicerolo nella soluzione, [mol/L]
- k_c è il coefficiente di trasporto di massa, [m/s]

Il coefficiente di trasporto di massa è stato a sua volta valutato attraverso la seguente relazione (Eq. 3.5):

$$k_c = \frac{Sh \cdot D_{AB}^0}{d_p} = 0.022 \text{ m/s} \quad (3.5)$$

dove d_p rappresenta il diametro della particella e Sh è il numero di Sherwood, calcolabile attraverso la formula (Eq. 3.6):

$$Sh = 2 + 0.6 \cdot Re^{0.5} Sc^{\frac{1}{3}} = 300 \quad (3.6)$$

in cui Re e Sc rappresentano rispettivamente il numero di Reynolds ed il numero di Schmidt. In un reattore discontinuo provvisto di girante per la movimentazione della miscela reattiva, il numero di Reynolds viene valutato attraverso la seguente relazione (Eq. 3.7):

$$Re = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu} = 56800 \quad (3.7)$$

dove:

- N è la velocità di rotazione della girante espressa in giri al secondo, [1/s]
- D è il diametro della girante, [m]
- ρ è la densità dell'acqua alla temperatura di reazione, [kg/m³]
- μ è la viscosità dinamica dell'acqua alla temperatura di reazione, [kg/(ms)]

Il numero di Schmidt viene calcolato facendo il rapporto tra la viscosità cinematica dell'acqua alla temperatura di reazione (ν , m²/s) e il coefficiente di diffusione molecolare (D_{AB} , m²/s) secondo l'Eq. 3.8:

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}^0} = 9.03 \quad (3.8)$$

Calcolando il parametro di Mears per varie concentrazioni iniziali di glicerolo il valore massimo ottenuto è stato circa 1×10^{-6} , confermando anche attraverso calcoli teorici la possibilità di trascurare le limitazioni al trasporto di materia esterno.

I risultati ottenuti in questa sezione confermano dunque che non sussistono problemi legati al trasferimento di massa né dalla soluzione alla superficie del catalizzatore né all'interno dei pori del catalizzatore stesso. Questo significa che l'ipotesi secondo cui l'inefficienza di un'aggiunta di catalizzatore al sistema reattivo poteva essere dovuta a problemi di diffusione viene ad essere confutata; infatti, il glicerolo così come i prodotti delle varie reazioni non dovrebbero incontrare ostacoli nel diffondere verso e da i siti attivi che risultano dunque facilmente raggiungibili. Non essendo presenti problemi relativi al trasporto di materia, si è deciso di indagare su un eventuale adsorbimento competitivo tra glicerolo e altri composti presenti nella miscela; in particolare è stato utilizzato il PG in quanto prodotto maggiormente presente all'interno della fase liquida.

3.5 Competizione tra glicerolo e PG

Il glicole propilenico è il prodotto più presente all'interno della fase liquida a seguito della reazione di APR del glicerolo, registrando come già visto valori di selettività che vanno dal 30 al 65% (**Figura 26**). La sua abbondanza e la crescente selettività al crescere di temperatura e concentrazione iniziale, unite ad una struttura molto simile a quella del glicerolo (**Figura 32**) porta a pensare che sia possibile osservare fenomeni di competizione tra glicerolo e glicole propilenico nelle fasi di adsorbimento sul catalizzatore e dunque di reazione. Infatti, se il PG si adsorbisse preferenzialmente sui siti attivi del catalizzatore rispetto al glicerolo per poi mostrare anche una velocità di reazione minore, questo potrebbe spiegare l'inefficacia registrata a seguito di un aumento della quantità di catalizzatore stesso.

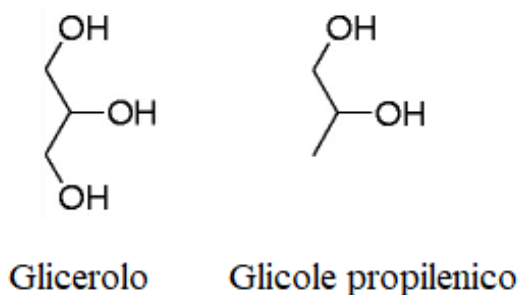


Figura 32: Confronto tra le strutture molecolari di glicerolo e glicole propilenico

Per valutare il comportamento dei due composti sono stati effettuati dei test utilizzando prima soluzioni contenenti soltanto glicerolo al 5 % in peso (test 1) e successivamente soluzioni contenenti soltanto PG in una concentrazione tale da garantire la presenza di uno stesso numero di moli rispetto al test con glicerolo (test 2). Questo primo controllo è servito per paragonare la reattività dei due composti singolarmente e nello specifico per osservare i prodotti liquidi e gassosi formati durante la reazione di APR del PG, valutando conversione del glicerolo, selettività e altri parametri utili. Una volta presa coscienza del comportamento dei singoli composti, sono stati effettuati dei test con soluzioni contenenti sia glicerolo che PG (test 3), mantenendo lo stesso numero di moli adottato nei test precedenti, in modo da poter osservare eventuali cambiamenti nella reattività dei due composti e delle caratteristiche generali della reazione di APR. Tutti i test sono stati svolti a 240°C per 4 ore con un contenuto di catalizzatore pari a 0.375 g di 5% Pt/C e la velocità della girante impostata a 380RPM; i risultati ottenuti nei test 1,2,3 sono riassunti in **Tabella 8**.

| | <i>Test 1</i> | <i>Test 2</i> | <i>Test 3</i> |
|--|---------------|---------------|-----------------|
| <i>mmol alimentate (glicerolo/PG)</i> | 41 / - | - / 41 | 41 / 41 |
| <i>Carbon to gas</i> | 25 % | 24 % | 14.4 % |
| <i>Resa in H₂</i> | 12 % | 9.5 % | 9.5 % |
| <i>Selettività APR</i> | 58 % | 61 % | 50.4 % |
| <i>Distribuzione H₂ nel gas</i> | 79 % | 63 % | 57 % |
| <i>mmol H₂</i> | 35 | 31 | 27 |
| <i>mmol CO₂</i> | 26 | 19 | 23 |
| <i>mmol CH₄</i> | 4.1 | 6 | 4.7 |
| <i>Conversione (glicerolo/PG)</i> | 52% / - | - / 47% | 50% / 16% (26%) |
| <i>Selettività a PG</i> | 36 % | - | - |
| <i>Selettività a CO₂</i> | 41 % | 41 % | 37 % |
| <i>Selettività a EG</i> | 3,7 % | - | 3 % |

Tabella 8: Risultati per reazioni di APR condotte su soluzioni contenenti solo glicerolo (test 1), solo PG (test 2) e glicerolo con PG (test 3) a 240°C, 380 RPM, 0.375g 5% Pt/C, 4h.

I test 1 e 2 mostrano che la reattività di glicerolo e glicole propilenico sono piuttosto simili: la conversione globale e la conversione del carbonio alla fase gassosa differiscono infatti per pochi punti percentuali, indicando che la quantità di organico convertita nei due casi è circa la stessa e anche la ripartizione tra prodotti liquidi e gassosi è simile. L'APR del glicole propilenico mostra una resa ad idrogeno leggermente più bassa rispetto al glicerolo e questo probabilmente è dovuto al maggior consumo proprio dell'idrogeno per la reazione di metanazione: il metano formato nel test 2 è circa il 40% in più di quello ottenuto nel test 1; questo ovviamente fa sì che la presenza percentuale di H₂ nel gas sia minore perché più idrogeno è contenuto sottoforma di alcani. È interessante notare come l'APR di PG non porti alla formazione di EG che risulta dunque essere un composto caratteristico per il reforming del glicerolo; i prodotti liquidi principali ottenuti dal test 2 sono etanolo, 1-propanolo e acido acetico (presenti anche nel test 1) e in più si riscontra la presenza di acido propionico, acetone e 2-propanolo, composti che possono quindi essere ritenuti caratteristici per il reforming del PG. Osservando i risultati ottenuti dal test 3 si nota subito che il glicerolo non ha subito cambiamenti tangibili per quanto riguarda la reattività: la conversione è passata dal 52% al 50% in presenza di PG, il quale invece subisce un calo della conversione dal 47% al 16% (il valore tra parentesi, 26%, è la conversione calcolata non considerando il PG formatosi per idrogenolisi e idrogenazione dal glicerolo). Questi risultati provano che esiste una sorta di competizione tra glicerolo e glicole propilenico, probabilmente riscontrabile nel momento dell'adsorbimento sulla superficie catalitica, ma chi ne fa le spese non è il glicerolo, bensì il PG. Questi test hanno dunque dimostrato che la reattività del glicerolo non è influenzata dalla presenza di glicole propilenico, suggerendo che l'adsorbimento preferenziale di quest'ultimo non è la spiegazione all'inefficacia dell'aumento della quantità di siti attivi disponibili e confutando dunque anche la seconda ipotesi formulata nel paragrafo 3.3. Tuttavia, per scartare definitivamente questa ipotesi sarebbe necessario eseguire lo stesso tipo di prove con tutti i sottoprodotti della reazione di APR del glicerolo che, seppur in quantità minori, possono comunque occupare gran parte dei siti attivi. Un'altra possibilità è che sia l'idrogeno stesso a rimanere adsorbito sulla superficie del catalizzatore,

rendendo indisponibili i siti attivi e favorendo in parte le reazioni di idrogenolisi e idrogenazione.

3.6 Studio della cinetica della reazione di APR del glicerolo

I risultati ottenuti dalle prove condotte a diversi tempi di reazione e con diverse concentrazioni iniziali di glicerolo hanno permesso di poter approcciare lo studio della cinetica della reazione di APR con l'obiettivo di ricavare un'espressione che si adatti bene ai dati sperimentali e di valutare i parametri di tale espressione.

3.6.1 Studi presenti in letteratura

In letteratura è estremamente rara la presenza di studi relativi alla cinetica della reazione di APR del glicerolo. In particolare l'attenzione è stata focalizzata principalmente sul confronto tra APR e SR e sulla modellazione dei reattori necessari per confrontare costi e performance, facendo assunzioni semplificative per quanto riguarda le espressioni cinetiche e riducendo al minimo le reazioni considerate, generalmente includendo soltanto la reazione di APR stessa. Ad esempio, Nayernia et al. [31] hanno sviluppato un modello matematico per un reattore a letto fisso su scala di laboratorio allo scopo di confrontare le prestazioni di reforming in fase liquida e gassosa del glicerolo, considerando esclusivamente proprio la reazione di reforming; il modello sviluppato prevede una semplice cinetica del primo ordine e l'obiettivo principale è quello di ottenere valori di conversione in linea con quelli ottenuti durante la campagna sperimentale, trascurando i profili di concentrazione di specie come H₂, CO₂ e PG che sono tra i prodotti principali della reazione. Il valore della costante cinetica ottenuto in questo studio ha un ordine di grandezza compreso tra 10⁻⁵ e 10⁻⁴ 1/s in base alla tipologia di catalizzatore impiegato, valore che può essere considerato sovrastimato in quanto il glicerolo non si converte solamente secondo la reazione di reforming ma, come già visto, anche secondo altri percorsi secondari e generalmente indesiderati. Il risultato più interessante ottenuto nello studio sopra citato riguarda dunque il paragone tra la conversione del glicerolo per APR e SR, mostrando che il glicerolo arriva a conversione completa molto più velocemente se reagisce in fase liquida, richiedendo oltretutto minori spese energetiche viste le temperature più basse che caratterizzano l'APR. Il confronto viene riportato in **Figura 33**.

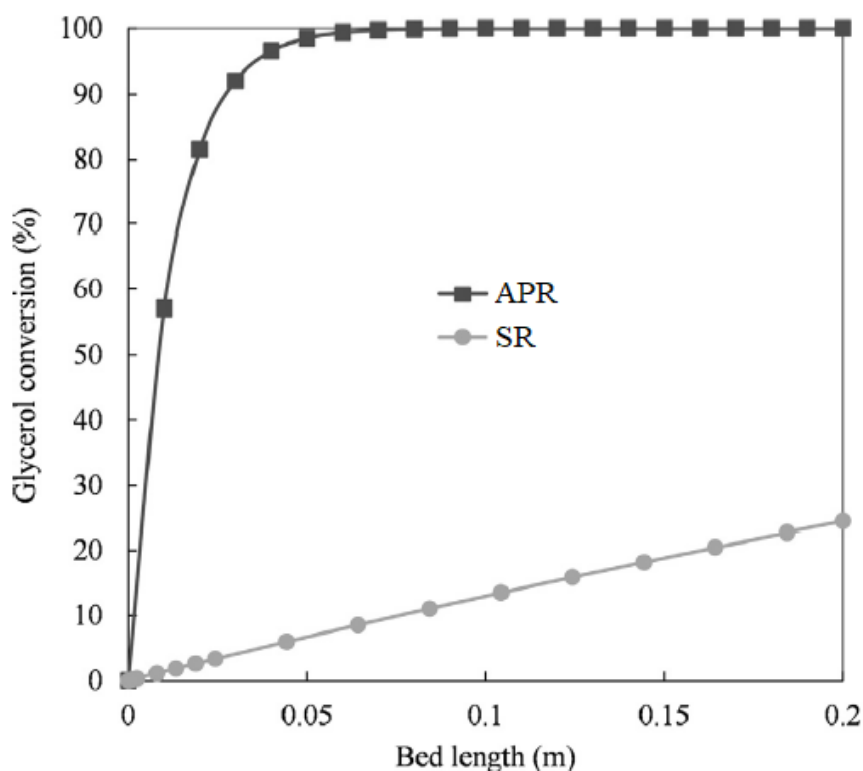


Figura 33: Confronto tra gli andamenti della conversione del glicerolo al variare della lunghezza del letto catalitico per APR (■) e SR (●). Tratto da [31]

Nonostante i dati sulla conversione ottenuti attraverso il modello matematico siano in linea con i dati sperimentali, l'utilizzo di una cinetica del primo ordine per la reazione di APR del glicerolo risulta piuttosto riduttivo poiché vengono trascurati gli effetti relativi all'adsorbimento e desorbimento dei composti chimici sulla e dalla superficie del catalizzatore. Inoltre, come già accennato, non viene tenuto conto delle altre reazioni che comportano un consumo di glicerolo, rischiando così di sovrastimare la costante cinetica della reazione di APR.

Per avere una visione più ampia del comportamento del sistema reattivo, in questo lavoro è stata tenuta in considerazione anche la reazione di idrogenolisi del glicerolo che porta alla produzione di PG, composto presente con maggiore prevalenza all'interno della fase liquida. Una maggiore quantità di informazioni è reperibile in letteratura sulla cinetica di tale reazione, ovviamente condotta in modo tale da favorire la produzione di PG alimentando glicerolo ed idrogeno. Pandhare et al [32] hanno studiato la reazione di idrogenolisi in un reattore discontinuo utilizzando come catalizzatore 35 wt% di Cu/MgO, ottenendo le migliori prestazioni per una temperatura pari a 210 °C e una pressione parziale di idrogeno pari a 45 bar. Come modelli cinetici sono stati impiegati un modello a legge di potenza, per effettuare una prima stima dei parametri, ed un modello LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) per una stima più precisa che includesse anche le costanti di adsorbimento dei principali composti coinvolti. Utilizzando il modello LHHW sono stati ottenuti degli ottimi fitting dei dati sperimentali (**Figura 34**) ed in particolare, il valore ottenuto per la costante cinetica per la reazione di idrogenolisi è pari a 4.64 mol/(g_{cat}*h).

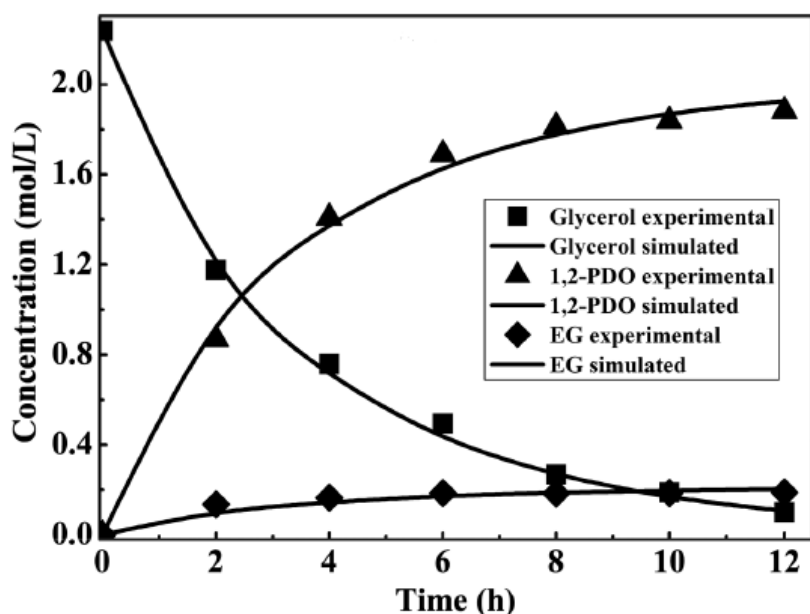


Figura 34: Paragone tra la concentrazione osservata sperimentalmente e la concentrazione simulata. Condizioni di reazione: $T = 210^{\circ}\text{C}$, contenuto di glicerolo 20 wt%, pressione di idrogeno 45 bar, 1.6 g di 35 wt% Cu/MgO e 700 RPM. Tratto da [32]

Altri studi sono stati effettuati dal medesimo gruppo di ricerca variando la tipologia di catalizzatore; in particolare si riporta uno studio [33] condotto sulla reazione di idrogenolisi utilizzando come catalizzatore $\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_{0.15}\text{Mg}_{5.4}\text{Al}_2\text{O}_9$ ed impiegando come modelli cinetici una legge di potenza modificata ed un modello E-R (Eley-Rideal), ottenendo in entrambi i casi dei buoni fitting dei dati sperimentali (**Figura 35**). Il valore della costante cinetica per la conversione del glicerolo a PG ottenuto per il modello con legge di potenza modificata è pari a $14.45 \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$.

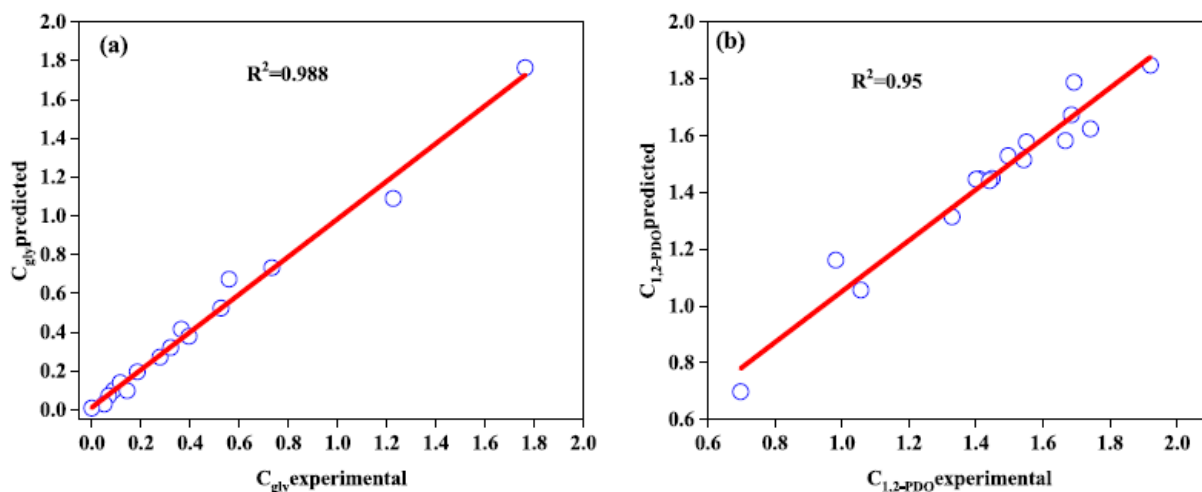


Figura 35: Parity plot della concentrazione sperimentalmente (punti) e prevista dal modello con legge di potenza modificata (linea) per glicerolo (a) e PG (b). Tratto da [33]

Viene inoltre osservato come la costante di adsorbimento relativa al glicerolo sia molto maggiore rispetto a quella relativa al glicole propilenico, confermando dal punto di vista teorico quanto osservato nel nostro studio in maniera pratica nel Paragrafo 3.5.

Le informazioni presenti in letteratura sono state utilizzate come termine di paragone per i risultati ottenuti in questo studio.

3.6.2 Determinazione dell'espressione cinetica

Le informazioni ricavate dalla letteratura e l'andamento dei profili di concentrazione del glicerolo ottenuti nelle diverse prove sperimentali lasciano intuire che l'ordine di reazione per il processo di APR sia piuttosto basso: per questo motivo un primo tentativo è stato quello di considerare una semplice espressione di ordine zero (Eq. 3.9) e di ordine uno (Eq. 3.10).

$$r_G = -k_G^0 = \frac{dC_G}{dt} \quad (3.9)$$

$$r_G = -k_G^1 C_G = \frac{dC_G}{dt} \quad (3.10)$$

Dove:

- r_G rappresenta la velocità di reazione del glicerolo
- k_G^0 e k_G^1 rappresentano le costanti cinetiche per ordine 0 ed 1 rispettivamente
- C_G rappresenta la concentrazione del glicerolo

Integrando le due equazioni differenziali tra il tempo $t = 0$ (dove $C_G = C_{G,0}$) e un generico tempo t , è possibile ottenere delle espressioni lineari che legano la concentrazione al tempo (Eq. 3.11 e 3.12)

$$C_G = -k_G^0 \cdot t + C_{G,0} \quad (3.11)$$

$$\ln\left(\frac{C_{G,0}}{C_G}\right) = k_G^1 \cdot t \quad (3.12)$$

Diagrammando la concentrazione ed il logaritmo naturale della concentrazione in funzione del tempo è possibile ricavare il valore delle costanti cinetiche dalla pendenza delle rette ottenute. Un esempio è mostrato in **Figura 36**:

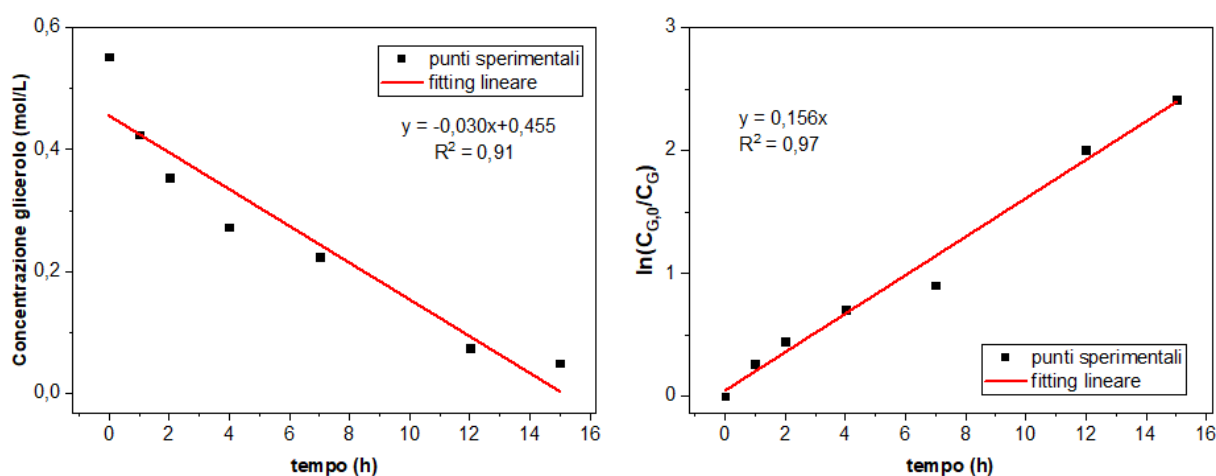


Figura 36: Andamento della concentrazione di glicerolo nel tempo (sx) e del logaritmo della concentrazione di glicerolo nel tempo (dx). Prove condotte a 230°C, 380 RPM, 0.375g catalizzatore, 5 wt% di glicerolo

I valori delle costanti cinetiche ricavate attraverso il procedimento appena illustrato sono riportati in **Tabella 9**:

| Concentrazione glicerolo (wt%) | k_G^0 [mol/(L*h)] | k_G^1 [1/h] |
|--------------------------------|---------------------|---------------|
| 5 | 0.030 | 0.156 |
| 10 | 0.053 | 0.098 |
| 15 | 0.080 | 0.094 |
| 35 | 0.114 | 0.045 |

Tabella 9: Valori delle costanti cinetiche per un modello di ordine 0 e di ordine 1 per la reazione di APR del glicerolo

Nonostante i dati sperimentali presentino un andamento piuttosto simile a quello di una retta, si può facilmente notare come il valore delle costanti cinetiche vari molto al variare della concentrazione di glicerolo: questo comportamento risulta anomalo in quanto non ci dovrebbe essere dipendenza dalla concentrazione ma soltanto dalla temperatura, parametro che rimane costante in questi esperimenti. Un altro aspetto da sottolineare è che valutando tramite questo metodo il valore della costante cinetica si ottiene un valore che non si riferisce soltanto al processo di APR ma si riferisce a tutte le reazioni che concorrono a consumare glicerolo all'interno del sistema. Risultati simili sono stati ottenuti da Sadier et al. [34] durante lo studio dell'idrogenazione in fase acquosa dello xilosio: considerando per la reazione un modello cinetico del primo ordine è stata osservata una diminuzione della costante cinetica all'aumentare della concentrazione iniziale di xilosio, concludendo che un modello del primo ordine risulta troppo semplicistico per descrivere il comportamento del sistema reattivo e che probabilmente lo xilosio gioca un ruolo di inibitore per quanto riguarda la velocità di reazione. Questi aspetti hanno spinto gli autori a considerare nel modello cinetico un contributo di adsorbimento dello xilosio in modo da tenere conto di una possibile inibizione della reazione.

Per i motivi appena elencati, si è deciso in primo luogo di passare ad un modello cinetico di tipo "simil-LHHW" che tenesse in considerazione anche l'adsorbimento del glicerolo sulla superficie del catalizzatore ed in secondo luogo di includere nello schema di reazione anche la formazione di PG a partire da glicerolo e idrogeno. Le reazioni considerate sono dunque la reazione globale di APR (Eq. 3.13), derivante dalla somma tra la reazione di reforming e quella di WGS, e la reazione di idrogenolisi del glicerolo (Eq. 3.14) a PG:



Le espressioni per la velocità di reazione r_1 e r_2 utilizzate all'interno del modello cinetico sono riportate di seguito (Eq. 3.15 e 3.16) per l'APR e per l'idrogenolisi del glicerolo rispettivamente:

$$r_1 = \frac{k_1 C_g}{1 + K_g C_g} \quad (3.15)$$

$$r_2 = \frac{k_2 C_g C_{H_2, liq}}{1 + K_g C_g} \quad (3.16)$$

Dove:

- k_1 e k_2 sono le costanti cinetiche per APR ed idrogenolisi rispettivamente, [s^{-1}] e [$L/(mol \cdot s)$]
- C_g è la concentrazione di glicerolo, [mol/L]
- $C_{H_2,liq}$ è la concentrazione di idrogeno in fase liquida, [mol/L]
- K_g è la costante di adsorbimento del glicerolo sulla superficie del catalizzatore, [L/mol]

Si noti come l'unico termine relativo all'adsorbimento sul catalizzatore sia quello legato alla concentrazione di glicerolo: questo perché attraverso i test illustrati nel paragrafo 3.5 si è verificata l'assenza di adsorbimento competitivo tra glicerolo e glicole propilenico. Si precisa che la concentrazione di idrogeno in fase liquida alle condizioni di reazione ($T = 240^\circ C$) è stata valutata attraverso l'utilizzo della legge di Henry approssimando le moli di idrogeno a $22^\circ C$ alle moli totali di idrogeno prodotte, riuscendo così, considerando il contributo dovuto alla temperatura e alla variazione della costante di Henry, a valutare un coefficiente di ripartizione tra liquido e gas alla temperatura di reazione. La stessa procedura è stata utilizzata per conoscere concentrazione in fase liquida e pressione della CO_2 prodotta per APR. Attraverso le Eq. 3.15 e 3.16 è possibile scrivere i termini di produzione e consumo per i vari composti in gioco:

$$\frac{dC_g}{dt} = -r_1 - r_2 \quad (3.17)$$

$$\frac{dC_{H_2,liq}}{dt} = 7r_1 - r_2 \quad (3.18)$$

$$\frac{dC_{CO_2,liq}}{dt} = 3r_1 \quad (3.19)$$

$$\frac{dC_{PG}}{dt} = r_2 \quad (3.20)$$

Utilizzando queste equazioni è stato possibile calcolare l'andamento teorico delle concentrazioni dei principali composti presenti nel sistema reattivo. I valori delle costanti cinetiche k_1 e k_2 e della costante di adsorbimento K_g sono stati valutati utilizzando un algoritmo che minimizzasse lo scarto quadratico RSS (Eq. 3.21) tra i punti ottenuti sperimentalmente e i valori predetti dal modello ai diversi tempi di reazione.

$$RSS = \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.21)$$

Dove:

- y_i rappresenta il valore ottenuto sperimentalmente
- \hat{y}_i rappresenta il valore predetto dal modello

In **Figura 37** e **Figura 38** vengono riportati i parity plot relativi alla concentrazione sperimentale e teorica per glicerolo, PG, idrogeno e anidride carbonica per una concentrazione iniziale di glicerolo pari al 5% e al 15% in peso rispettivamente; viene riportato inoltre per ogni grafico il valore del parametro di correlazione R^2 che indica la bontà del fitting dei dati sperimentali.

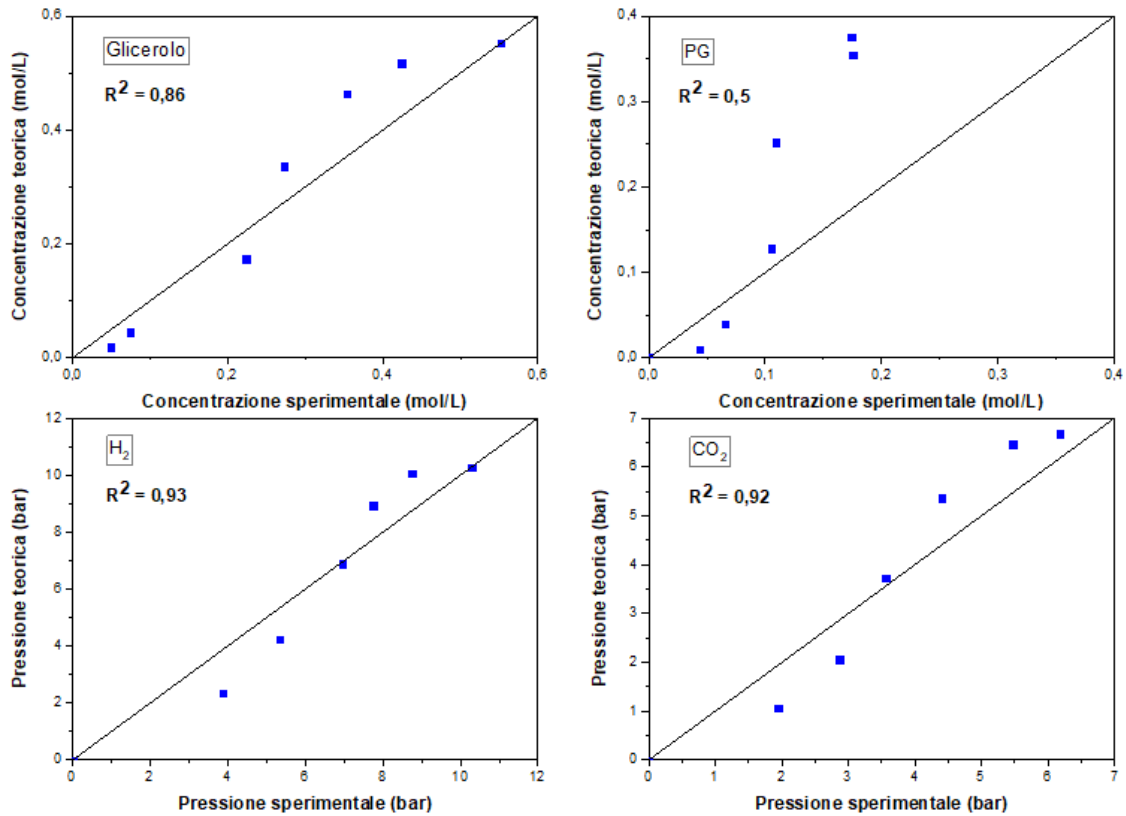


Figura 37: Parity plot della concentrazione sperimentale e teorica per glicerolo, PG, idrogeno e anidride carbonica usando il modello simil-LHHW. Concentrazione iniziale glicerolo 5wt%.

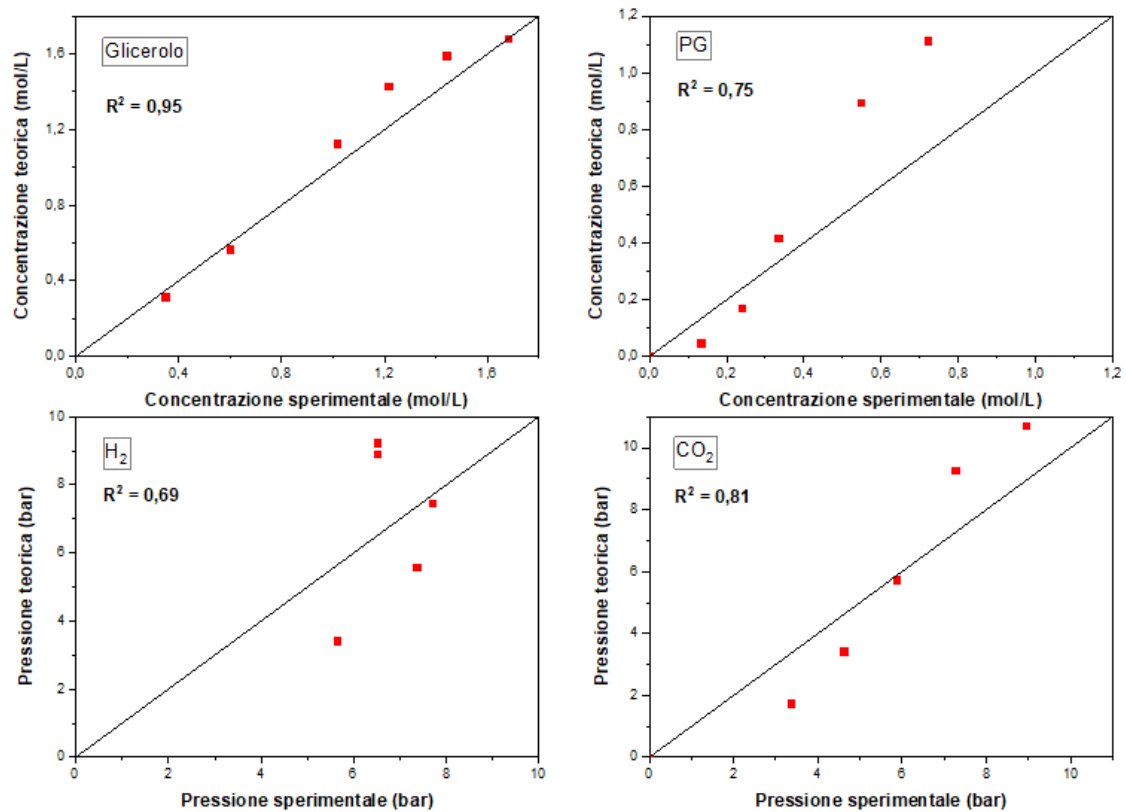
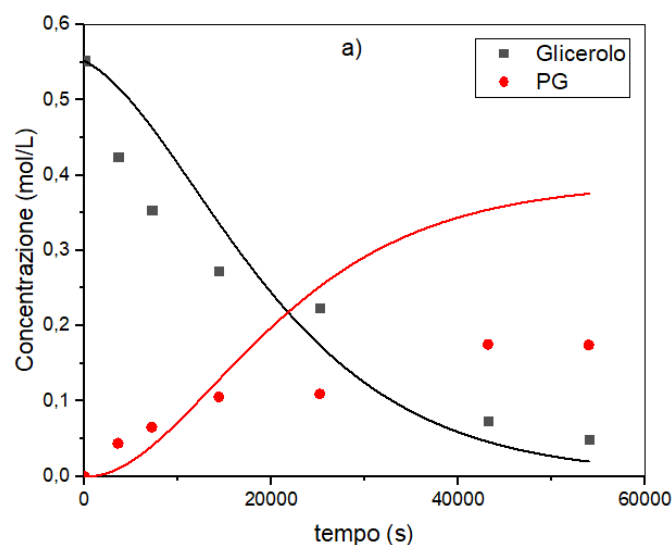


Figura 38: Parity plot della concentrazione sperimentale e teorica per glicerolo, PG, idrogeno e anidride carbonica usando il modello simil-LHHW. Concentrazione iniziale glicerolo 15wt%.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti per una concentrazione iniziale di glicerolo pari al 5% in peso si nota come il modello riesca a prevedere relativamente bene il consumo di glicerolo, sovrastimando la concentrazione per tempi brevi (velocità di reazione minore rispetto a quella reale) e invece sottostimandola per tempi più lunghi (velocità di reazione maggiore rispetto a quella reale): questo si traduce in concentrazioni minori dei prodotti negli istanti iniziali e concentrazioni maggiori negli istanti finali rispetto ai valori ricavati sperimentalmente. Il modello tuttavia per tempi più lunghi sovrastima in modo evidente la concentrazione di PG; una possibile spiegazione è da ricercare nel fatto che la reazione di idrogenolisi del glicerolo è l'unica reazione all'interno del modello che prevede consumo di idrogeno, quando invece sono presenti altri percorsi come le reazioni di Fischer-Tropsch che utilizzano idrogeno per formare metano etano e propano che insieme costituiscono circa il 10% dei prodotti ottenuti in fase gassosa per il tempo di reazione più lungo. Inoltre va notato che nel meccanismo di reazione non viene considerato il consumo di PG per formare etanolo, prodotto formatosi con una selettività del 10% per il tempo di reazione più lungo. Per una concentrazione iniziale di glicerolo pari al 15% in peso l'andamento generale non cambia, tuttavia si può osservare un peggioramento del fitting per quanto riguarda l'idrogeno: questo può essere dovuto al fatto che per concentrazioni di glicerolo maggiori vengono favorite le reazioni in fase liquida che comportano principalmente consumo dell'idrogeno stesso ed è stato appena discusso come queste reazioni non siano state prese in considerazione nel modello, portando così ad una maggiore difficoltà nel prevedere l'andamento dei prodotti.

Per vedere meglio come il modello cinetico proposto riesce ad approssimare l'andamento dei dati sperimentali vengono riportati in **Figura 39** e **Figura 40** i grafici relativi all'andamento della concentrazione di glicerolo e glicole propilenico e l'andamento della pressione di idrogeno e anidride carbonica nel tempo (si consideri che i valori di pressione sono ovviamente relativi al volume occupabile dal gas nell'ambiente di reazione che è pari a 0.225 L). Guardando questi grafici è possibile vedere in maniera qualitativa la bontà del fitting ottenuto e confermare le osservazioni fatte sui parity plot: la concentrazione del glicerolo viene effettivamente sovrastimata nelle prime ore di reazione per poi calare a tempi più lunghi, comportamento che si riflette sulla concentrazione dei prodotti che al contrario viene sottostimata nelle prime ore. È molto interessante notare come il modello riesca a prevedere l'inversione delle pressioni di idrogeno e anidride carbonica per una concentrazione di glicerolo iniziale pari a 15% in peso (**Figura 40b**): questo significa che considerare anche le reazioni che comprendono consumo di idrogeno è necessario per descrivere correttamente il comportamento del sistema reattivo specialmente a concentrazioni di glicerolo più alte.



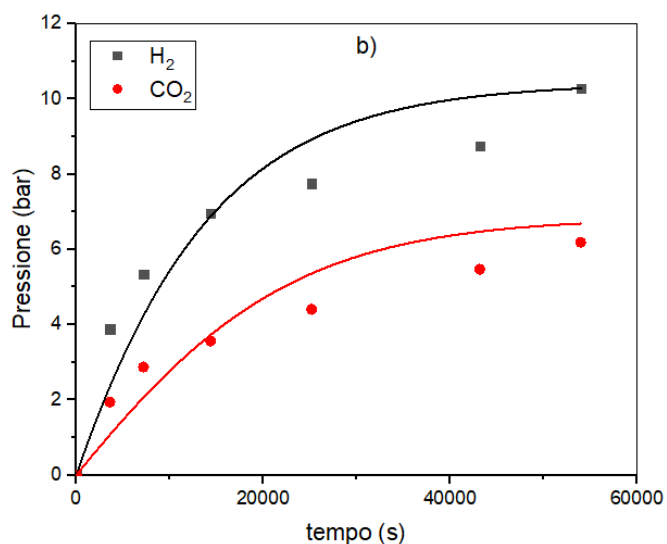


Figura 39: Confronto tra i dati sperimentali e i valori teorici della concentrazione di glicerolo e PG (a) e della pressione di H₂ e CO₂ (b). Concentrazione iniziale di glicerolo 5wt%

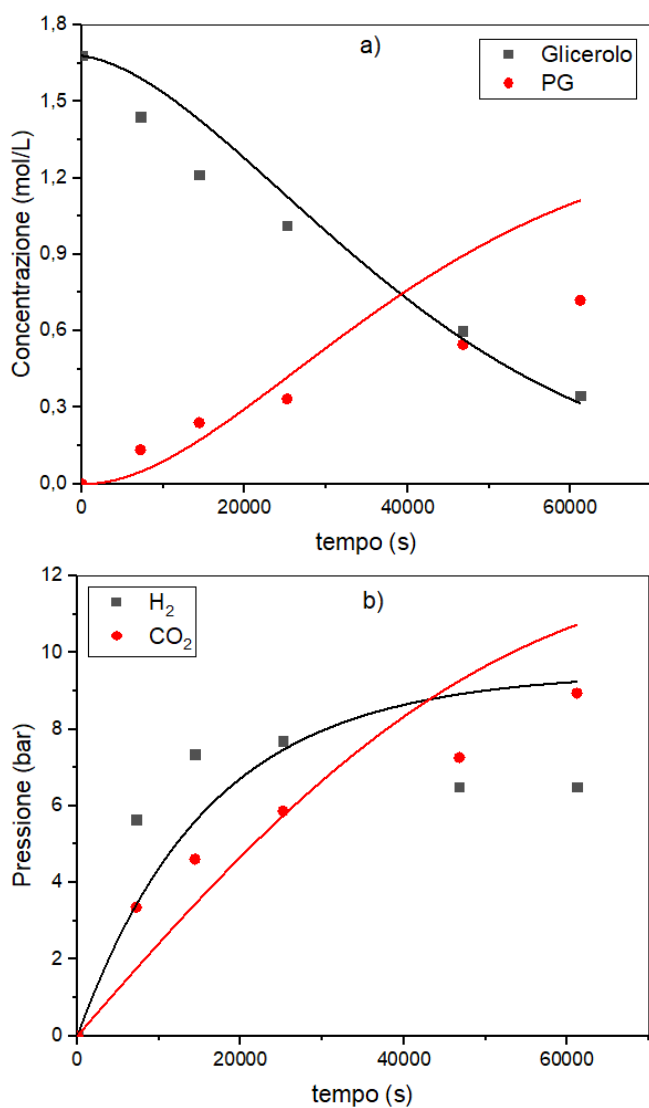


Figura 40: Confronto tra i dati sperimentali e i valori teorici della concentrazione di glicerolo e PG (a) e della pressione di H₂ e CO₂ (b). Concentrazione iniziale di glicerolo 15wt%

I valori delle costanti cinetiche ottenute per questo modello sono riportati in **Tabella 10**:

| | 5 wt% | 15wt% |
|---------------------|---------|---------|
| k_1 [1/s] | 1,5E-05 | 7,2E-06 |
| k_2 [L/(mol · s)] | 8,1E-04 | 6,4E-04 |
| K_g [L/mol] | 0,3 | 0,6 |

Tabella 10: Costanti cinetiche e di adsorbimento ricavate per il modello simil-LHHW per una concentrazione iniziale di glicerolo pari al 5 e 15 wt%

Come si può notare dai valori presentati in tabella, anche utilizzando un modello leggermente più complesso rispetto ad un semplice primo ordine, il valore della costante cinetica varia al variare della concentrazione, comportamento anomalo vista la dipendenza esclusiva delle costanti cinetiche dalla temperatura. Tuttavia, i valori ottenuti sono in linea con quanto riportato in letteratura. Probabilmente, per ottenere dei risultati più in linea con i dati sperimentali e dei valori delle costanti cinetiche che siano adatte per tutte le concentrazioni sarebbe necessario:

- prendere in considerazione altre reazioni, in particolare quelle che comportano consumo o produzione di H₂ come la metanazione, la formazione di glicole etilenico, etanolo e le loro reazioni di APR
- studiare in maniera più approfondita l'adsorbimento competitivo tra i vari composti presenti nella miscela reattiva; infatti in questo studio è stata considerata soltanto un'eventuale competizione tra glicerolo e PG ma le specie presenti sono molte di più e anche quelle con concentrazioni più basse potrebbero adsorbirsi sul catalizzatore, portando alla necessità di modificare il modello cinetico.
- Studiare anche attraverso simulazioni di dinamica molecolare il meccanismo di adsorbimento dei vari composti su uno specifico catalizzatore, in modo da conoscere esattamente il numero di siti attivi coinvolti nei diversi passaggi; questo permette di sviluppare modelli LHHW molto precisi e sicuramente più performanti.

3.7 Prospettive di inserimento dell'APR nelle bioraffinerie

Lo scopo delle bioraffinerie, come anticipato nel capitolo introduttivo, è quello di trasformare materiale di origine organica come oli vegetali, grassi animali o alghe in carburanti che abbiano caratteristiche tali da poter essere utilizzati come additivi nei carburanti di origine fossile in quantità prestabilite da apposite normative o addirittura per rimpiazzarli completamente. L'utilizzo di biocarburanti rappresenta un'ottima soluzione per alleviare l'impatto umano sullo stato di salute del pianeta, in particolare limitando l'emissione di gas serra come la CO₂; infatti, la combustione dei biocarburanti rilascerebbe la medesima quantità di anidride carbonica che le piante stesse hanno sottratto dall'atmosfera attraverso il meccanismo di fotosintesi, portando ad avere un processo globalmente ad emissioni zero. Va inoltre notato come l'assenza di composti contenenti zolfo nei biocarburanti riduca drasticamente anche le emissioni di polveri sottili, migliorando la qualità dell'aria.

Nonostante i biocarburanti rappresentino una grande passo verso l'abbandono delle risorse di origini fossili, le bioraffinerie non riescono ancora ad essere del tutto indipendente dall'uso di quest'ultime; infatti, i trattamenti necessari a conferire ai biocarburanti le caratteristiche necessarie per essere impiegati nei tradizionali motori a combustione o anche soltanto come

additivi richiedono spesso e volentieri l'utilizzo di idrogeno, il quale viene ancora prodotto principalmente per steam reforming di metano fossile. Si consideri ad esempio il processo di produzione di biocarburanti attraverso la reazione di idrolisi dei trigliceridi (**Figura 41**):

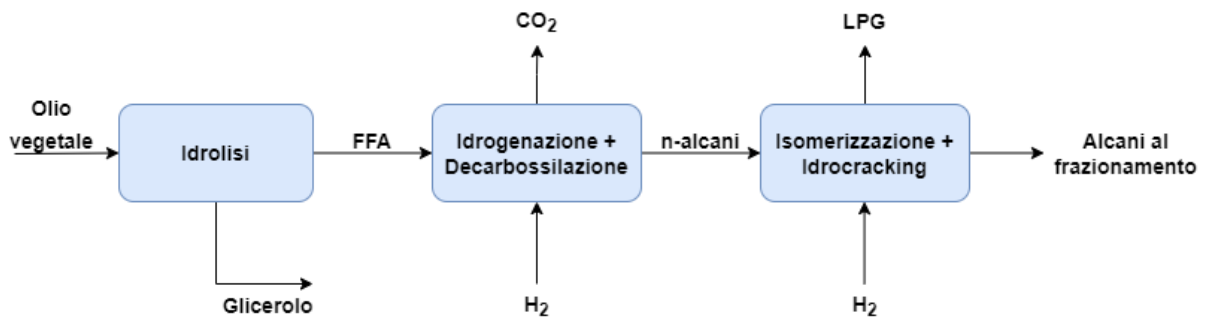


Figura 41: Diagramma a blocchi del processo di produzione di biocarburante attraverso l'idrolisi dei trigliceridi e successivo trattamento con idrogeno degli acidi grassi

L'olio vegetale viene sottoposto ad idrolisi dove i trigliceridi vengono separati per formare glicerolo e acidi grassi, generalmente contenenti insaturazioni nella catena carboniosa; per questo motivo vengono trattati in un primo step con idrogeno allo scopo di saturare i doppi legami e di rimuovere il gruppo carbossilico, riducendo così il contenuto di ossigeno tramite l'allontanamento di una molecola di CO₂. I normal-alcani ottenuti dopo questo step vengono nuovamente trattati con H₂ in una reazione di isomerizzazione combinata con reazioni di cracking che consente di generare biocarburante che viene poi frazionato per ottenere tagli specifici a seconda delle necessità e delle proprietà richieste. È proprio qui che entra in gioco il processo di APR: la soluzione acquosa contenente glicerolo può essere utilizzata per produrre l'idrogeno necessario al fabbisogno della bioraffineria per i trattamenti di upgrade della frazione idrocarburica. La **Figura 42** mostra la modifica d'impianto che prevede l'integrazione dell'APR nel processo produttivo.

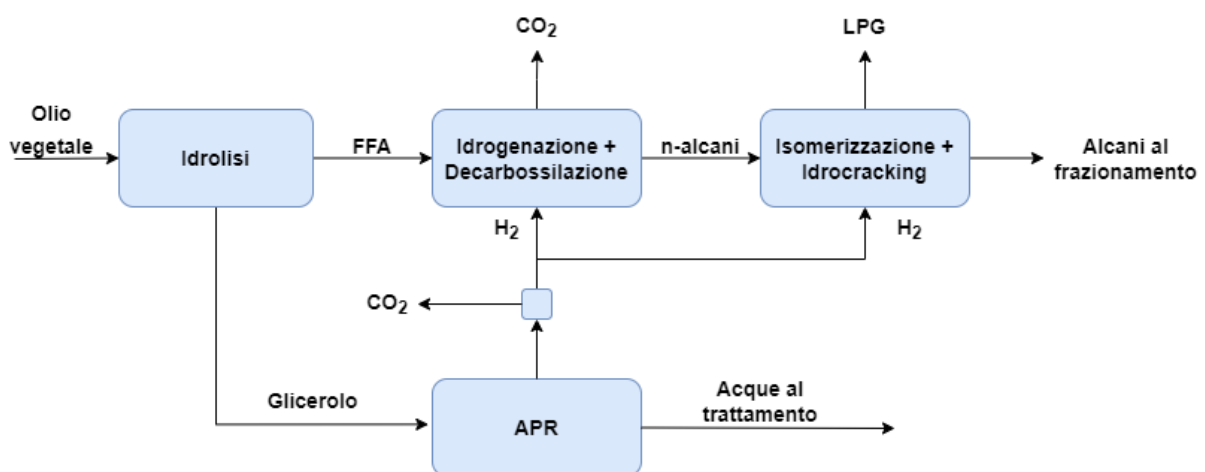


Figura 42: Diagramma a blocchi del processo di produzione di biocarburante attraverso l'idrolisi dei trigliceridi e successivo trattamento degli acidi grassi con idrogeno prodotto per APR del glicerolo

In questo scenario la sostenibilità del processo di produzione di biocarburanti diventa quasi totale visto che tutti i reagenti utilizzati sono ottenuti da fonti rinnovabili e l'emissione di CO₂ data dal reforming del metano è stata eliminata grazie all'inserimento del processo di APR, permettendo di raggiungere la così detta carbon neutrality. Al giorno d'oggi la giovane ricerca sul reforming in fase acquosa dei composti ossigenati non ha ancora raggiunto livelli che permettano di applicare questa tecnologia in ambiti industriali, tuttavia le potenzialità offerte da questa soluzione sono molto attrattive vista la crescente attenzione verso le tematiche ambientali e la produzione consapevole e rispettosa. L'obiettivo principale della ricerca è dunque quello di ottenere le migliori prestazioni possibili del processo di APR del glicerolo e conoscere a pieno il comportamento del sistema reattivo: in questo modo sarà possibile valutare con più precisione l'impatto che l'utilizzo dell'APR può avere all'interno della bioraffineria, vedendo se il beneficio apportato è soltanto di tipo ambientale o se riesce a rendere la produzione di biocarburanti più appetibile dal punto di vista economico, abbattendone i prezzi e rendendola più competitiva con l'ancora dominante mondo dei combustibili fossili. Un altro beneficio che verrebbe portato dall'introduzione del processo di APR nelle bioraffinerie sarebbe quello di ridurre i trattamenti che vanno effettuati sulla soluzione acquosa uscente come sottoprodotto, migliorando ancora l'impatto ambientale dell'impianto. Tutti questi aspetti concorrono a portare il mondo dei combustibili verso una produzione più consapevole con una maggiore attenzione al cambiamento climatico e alle problematiche legate alla disponibilità delle risorse idriche, in accordo con alcuni degli SDGs (Sustainable Development Goals) proposti dall'ONU nel 2015 per la pace e la prosperità dell'uomo e del pianeta (**Figura 43**).



Figura 43: Sustainable Development Goals inerenti all'inserimento del processo di APR all'interno delle bioraffinerie

4. Conclusioni e sviluppi futuri

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata sotto vari punti di vista la reazione di reforming in fase acquosa del glicerolo, un composto ossigenato spesso presente come sottoprodotto all'interno delle bioraffinerie che producono biocarburanti attraverso reazioni di transesterificazione o di idrolisi (seguita da ulteriori step) dei trigliceridi contenuti in fonti organiche come ad esempio gli oli vegetali. L'obiettivo finale è appunto quello di inserire il processo di APR all'interno delle bioraffinerie per produrre, a partire proprio dal glicerolo, idrogeno da impiegare nei trattamenti necessari al miglioramento delle proprietà dei biocarburanti (idrogenazione, idrocracking, ...): questo permetterebbe sicuramente di diminuire l'impatto ambientale di questi siti produttivi e con buone probabilità di abbassare i costi di produzione rendendo i biocarburanti più competitivi sul mercato, specialmente se si considera una rapida transizione verso l'utilizzo di idrogeno verde.

In primo luogo è stata valutata l'influenza che la concentrazione iniziale di glicerolo ha sulle prestazioni dell'APR, dato che gli studi presenti in letteratura trattano per la maggior parte soluzioni estremamente diluite che sono lontane dalle soluzioni realmente ottenute nelle bioraffinerie. Per fare ciò sono stati svolti test in un reattore discontinuo per concentrazioni dal 5 al 35 % in peso di glicerolo con tempi di reazione variabili tra 1 e 24 ore al fine di raggiungere valori elevati di conversione; la temperatura di reazione è stata fissata a 240°C, la pressione iniziale a 2 bar di N₂, la velocità della girante a 380 RPM e la quantità di catalizzatore (5% Pt/C) a 0.375g. I risultati hanno mostrato che un aumento della concentrazione iniziale di glicerolo si traduce in un aumento della selettività verso i prodotti in fase liquida, consumando idrogeno prodotto dall'APR e di conseguenza facendo diminuire la resa in idrogeno e la selettività del processo globale.

In seguito è stata testata l'influenza della temperatura eseguendo test della durata di 4 ore a 230 e 240 °C per soluzioni con concentrazione di glicerolo variabile tra 5 e 45 wt%, mantenendo costanti gli altri parametri. Si è potuto osservare come un aumento della temperatura abbia migliorato le prestazioni del processo di APR in termini di conversione del glicerolo e resa in idrogeno, facendo però diminuire leggermente la selettività ad idrogeno: questo comportamento può essere dovuto alla diversa natura delle reazioni coinvolte, quella endotermica dell'APR e quella esotermica della WGS. La temperatura non è stata aumentata oltre per evitare un ulteriore calo della selettività, individuando 240°C come temperatura ottimale per la reazione.

Per cercare di migliorare i valori di conversione per tempi di reazione più brevi e concentrazioni di glicerolo più alte, è stato effettuato uno studio sull'influenza della quantità di catalizzatore alimentato al reattore: si è passati da 0.375g a 0.525g testando per concentrazioni dal 5 al 45% in peso. L'aumento della quantità di catalizzatore non ha sortito alcun effetto sulle prestazioni della reazione di APR, restituendo uguali valori di conversione, resa in idrogeno e selettività ai vari prodotti. Per cercare di spiegare questo comportamento anomalo, riscontrato anche in alcuni studi presenti in letteratura, si sono effettuati dei controlli su eventuali problemi legati al trasferimento di massa o all'adsorbimento competitivo tra glicerolo e glicole propilenico sulla superficie del catalizzatore. Attraverso i criteri di Weisz-Prater e di Mears è stata scongiurata la presenza di limitazioni al trasferimento di massa interno ed esterno rispettivamente. Attraverso test con glicerolo, glicole propilenico e glicerolo più glicole propilenico sono stati valutati eventuali fenomeni di adsorbimento competitivo: il glicerolo non risente della presenza di glicole propilenico visto che la sua reattività non cambia quando alimentati insieme al reattore, bensì è il glicole propilenico che risente della presenza del glicerolo. Questi risultati

hanno portato ad escludere fenomeni di adsorbimento competitivo tra i due composti, lasciando aperta la questione sulla variazione del peso di catalizzatore.

Infine, grazie ai risultati ottenuti durante le diverse prove, si è cercato di proporre un meccanismo di reazione per il processo di APR: in primo luogo sono stati provati dei semplici modelli di ordine 0 e 1 che hanno restituito dei valori per le costanti cinetiche che variavano al variare della concentrazione iniziale, comportamento insolito vista la dipendenza esclusiva di questi parametri dalla temperatura. Per questo motivo i modelli di ordine 0 e 1 sono stati ritenuti troppo semplicistici per descrivere un meccanismo così complesso. Per questo motivo si è deciso di considerare un modello simil-LHHW che tenesse conto dell'adsorbimento del glicerolo sul catalizzatore e di includere nel meccanismo anche la reazione di idrogenolisi del glicerolo in modo da tenere in considerazione anche il consumo di H_2 . Tale modello è leggermente migliore nel predire il comportamento del sistema, tuttavia, anche in questo caso, il valore delle costanti cinetiche varia al variare della concentrazione. Questo porta a concludere che per descrivere al meglio questo complicato sistema reattivo è necessario sia considerare più reazioni che concorrono al consumo/produzione di idrogeno e glicole propilenico, sia capire come i vari prodotti si adsorbono sui siti catalitici e l'eventuale presenza di fenomeni di competizione anche con composti presenti in concentrazioni minime.

Ci sono dunque ancora molti aspetti da approfondire per migliorare le prestazioni e l'interpretazione della reazione di APR del glicerolo tra cui:

- Ricercare tipologie di catalizzatori che migliorino la conversione e la selettività ad idrogeno e che al contempo siano facili ed economici da produrre per poter essere impiegati non soltanto in ambito di ricerca ma anche in quello industriale
- Studiare in maniera approfondita i meccanismi di adsorbimento dei vari composti presenti nella miscela reattiva sulla superficie del catalizzatore, permettendo di sviluppare modelli cinetici più precisi ricavando così valori universali per le costanti cinetiche delle varie reazioni in gioco.

Inoltre, visto che uno degli obiettivi principali è quello di arrivare a poter trattare soluzioni concentrate di glicerolo, è necessario escogitare un metodo che riesca a scongiurare i problemi di resa e selettività ad idrogeno riscontrati con un aumento della quantità di glicerolo, probabilmente dovuto ad uno spostamento degli equilibri verso la formazione di prodotti liquidi che comporta consumo di idrogeno. Una possibilità può essere quella di operare le reazioni di idrogenazione e le reazioni di APR all'interno di uno stesso reattore, in modo che il reforming dei composti ossigenati si comporti come donatore di idrogeno per le reazioni di idrogenazione e non per la formazione di sottoprodotti indesiderati come il glicole propilenico.

5. Bibliografia

- [1] R. Singh, B. B. Krishna, G. Mishra, J. Kumar, and T. Bhaskar, “Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass”, *Renew. Energy*, vol. 98, pp. 226–237, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.03.023.
- [2] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M. R. Omidkhah, G. Najafi, “Current biodiesel production technologies: A comparative review”, *Energy Conversion and Management*, vol. 63, pp. 138–148, 2012, doi: 10.1016/j.enconman.2012.02.027
- [3] S.N. Gebremariam, J.M. Marchetti, “Economics of biodiesel production: Review”, *Energy Conversion and Management*, vol. 168, pp. 74–84, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.05.002
- [4] J. Clohessy, W. Kwapinski, “Carbon-Based Catalysts for Biodiesel Production – A Review”, *Appl. Sci.*, vol.10, 918, 2020, doi: 10.3390/app10030918
- [5] R.H. Natelson, W. Wang, W.L. Roberts, K.D. Zering, “Technoeconomic analysis of jet fuel production from hydrolysis, decarboxylation, and reforming of camelina oil”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 75, pp. 23–34, 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.02.001
- [6] E.R. Gunawan, D. Suhendra, B.A. NuansaWindari, L. Kurniawati, “Enzymatic synthesis of palmitolethanolamide from Ketapang kernel oil”, *Journal of Physics: Conference Series*, 1321, 022034, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1321/2/022034
- [7] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua, “Glycerol production and its applications as a raw material: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 118–127, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.035
- [8] S. Nomanbhay, R. Hussein, M.Y. Ong, “Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review”, *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 11:2, pp. 135–157, 2018, doi: 10.1080/17518253.2018.1444795
- [9] Y. Xiao, G. Xiao, A. Varma, “A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 14291–14296, 2013, doi: 10.1021/ie402003u
- [10] N.M. Kosamia, M. Samavi, B.K. Uprety, S.K. Rakshit, “Valorization of biodiesel byproduct crude glycerol for the production of bioenergy and biochemicals”, *Catalysts*, vol. 10,609, 2020, doi: 10.3390/catal10060609
- [11] R. Manosak, S. Limpattayanate, M. Hunsom, “Sequential-refininf of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption”, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 92–99, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.09.002
- [12] X. Luo, X. Ge, S. Li, Y. Li, “Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers”, *Bioresource Technology*, vol. 215, pp. 144–154, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.042
- [13] J. Kaur, A.K. Sarma, M.K. Jha, P. Gera, “Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues”, *Biotechnology Reports*, vol. 27, e00487, 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00487
- [15] A. Fasolini, D. Cespi, T. Tabanelli, R. Cucciniello, F. Cavani, “Hydrogen from renewables: a case of study of glycerol reforming”, *Catalysts*, vol. 9, 722, 2019, doi: 10.3390/catal9090722

- [16] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water", *Natura*, vol. 418, pp. 964-967, 2022.
- [17] I. Coronado, M. Stekrova, M. Reinikainen, P. Simell, L. Lefferts, J. Lehtonen, "A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 11003-11032, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.032
- [18] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, "A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts", *Applied catalysis B: Environmental*, vol. 56, pp. 171-186, 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.04.027
- [19] K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen, Y. Xu, "Effect of impurities of CH₃OH, CH₃COOH and KOH on aqueous phase reforming of glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ catalyst", *Journal of the Energy Institute*, vol. 99, pp. 198-208, 2021, doi: 10.1016/j.joei.2021.09.009
- [20] A. Seretis, P. Tsiakaras, "Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO₂-Al₂O₃ supported nickel catalyst", *Fuel Processing Technology*, vol. 142, pp. 135-146, 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.10.013
- [21] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P.P. Edwards, "Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions", *Fuel*, vol. 87, pp. 3483-3489, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.06.021
- [22] D.A. Boga, F. Liu, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, "Aqueous phase reforming of crude glycerol: effect of impurities on hydrogen production", *Catal. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 134-143, 2016, doi: 10.1039/c4cy01711k
- [23] D.O. Ozgur, B.Z. Uysal, "Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine", *Biomass and bioenergy*, vol. 35, pp. 822-826, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.11.012
- [24] L. Garcia, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, "Influence of operating variables on the aqueous phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst", *International journal of hydrogen energy*, vol. 43, pp. 20392-20407, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.119
- [25] G.W. Huber, J.W. Shabaker, J.A. Dumesic, "Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons", *Science*, vol. 300, pp. 2075-2077, 2003, doi: 10.1126/science.1085597
- [26] A. Seretis, P. Tsiakaras, "Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst", *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1116-1126, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.068
- [27] N. Subramanian, J. Callison, C. Richard, A. Catlow, P.P. Wells, N. Dimitratos, "Optimised hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on Pt/Al₂O₃", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 18441-18450, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.081
- [28] A. Kirilin, J. Warna, A. Tokarev, D.Y. Murzin, "Kinetic modeling of sorbitol aqueous phase reforming over Pt/Al₂O₃", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 4580-4588, 2014, doi: 10.1021/ie403813y

- [29] S.A. Zavrazhnov, A.L. Esipovich, S.Y. Zlobin, A.S. Belousov, A.V. Vorotyntsev, “Supplementary information: Mechanism Analysis and kinetic modeling of Cu NPs Catalysed Glycerol conversion into lactic acid”, *Catalysts*, vol. 9, x, 2019.
- [30] P.J. Dietrich, F.G. Sollberger, M.C. Akatay, E.A. Stach, W.N. Delgass, J.T. Miller, F.H. Ribeiro, “Structural and catalytic differences in the effect of Co and Mo as promoters for Pt-based aqueous phase reforming catalysts”, *Applied catalysis B: Environmental*, vol.156, pp. 236-248, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.016
- [31] Z. Nayernia, M. Kazemeini, A. Larimi, “Developing a mathematical model for reforming of glycerol towards a comparative evaluation of the liquid vs. gas phase medium”, *International journal of hydrogen energy*, vol. 44, pag. 26764-26772, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.140
- [32] N.N. Pandhare, S.M. Pudi, S. Mandal, K. Pareta, M. Kumar, P. Biswas, “Development of kinetic model for hydrogenolysis of glycerol over Cu/MgO Catalyst in a slurry reactor”, *Ind. Eng. chem. res.*, vol. 57, pp. 101-110, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b03684
- [33] M.L. Meena, H. Malviya, N.N. Pandhare, P. Biswas, “Kinetic modeling of conversion of glycerol to 1,2-propanediol over bifunctional LDH catalyst”, *Current research in green and sustainable chemistry*, vol. 5, 100289, 2022, doi: 10.1016/j.crgsc.2022.100289
- [34] A. Sadier, D. Shi, A. Mamede, S. Paul, E. Marceau, R. Wojcieszak, “Selective aqueous phase hydrogenation of xylose to xylitol over SiO₂-supported Ni and Ni-Fe catalysts: Benefits of promotion by Fe”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 298, 120564, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120564

6. Ringraziamenti

Ringrazio il professor Bensaid per avermi trasmesso la passione per affrontare con il giusto spirito questo progetto di tesi e ringrazio in particolar modo il professor Pipitone, una guida sempre presente e disponibile che ha reso il lavoro stimolante e divertente.