

POLITECNICO DI TORINO
Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali
Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio dei percorsi reattivi nella
liquefazione idrotermale di biomasse**



Relatore/i

prof. Raffaele Pirone
prof. Samir Bensaid
prof. Giuseppe Pipitone

Candidato
Riccardo Baldari

Novembre 2022

Sommario

1. Introduzione	1
2. Stato dell'arte	3
2.1 La biomassa.....	3
2.2 Processi di conversione energetica della biomassa	8
2.2.1 Combustione.....	9
2.2.2 Gassificazione	10
2.2.3 Pirolisi	11
2.2.4 Processi idrotermali.....	12
2.2.5 Digestione anaerobica e fermentazione.....	14
2.3 Liquefazione idrotermale	16
2.4 Parametri operativi influenzanti l'HTL.....	19
2.4.1 Temperatura	19
2.4.2 Uso del catalizzatore	19
2.4.3 Tempo di residenza	20
2.4.4 Natura chimica del solvente impiegato	20
2.4.5 Rapporto tra solvente e biomassa.....	21
2.4.6 Struttura e composizione chimica della biomassa.....	22
2.5 Proprietà dell'acqua come solvente per l'HTL	23
2.5.1 Forza ionica e pH	23
2.5.2 Costante dielettrica.....	24
2.5.3 Viscosità e mass transfer	24
2.5.4 Velocità di riscaldamento e gradienti termici	24
2.5.5 Corrosione	25
3. Materiali e metodi	26
3.1 Materiali utilizzati e preparazione della miscela reattiva.....	26
3.2 Reattore Parr batch e fase di avvio della reazione	26
3.3 Work-up post reazione	28
3.4 Reazioni "isolate" e "non isolate"	31
3.5 Analisi delle fasi ottenute.....	32
3.5.1 Micro-GC	32
3.5.2 GC-MS	33
3.5.3 HPLC.....	34
3.6 Metodo di calcolo.....	34
3.6.1 Calcolo delle rese massiche e della composizione del gas.....	34
3.6.2 Calcolo della concentrazione di ammoniaca e interpretazione dei risultati GC-MS	35

3.6.3	Calcolo dell'effetto d'interazione tra i composti modello	36
4.	Risultati sperimentali e discussione	39
4.1	Interazione tra i composti modello impiegati.....	39
4.1.1	Risultati con alimentazione 5% glucosio	39
4.1.2	Risultati con alimentazione 5% glicina	43
4.1.3	Risultati con alimentazione 5% acido oleico	47
4.1.4	Risultati con alimentazione 5% glucosio - 5% glicina.....	50
4.1.5	Risultati con alimentazione 5% glucosio – 5% acido oleico	58
4.1.6	Risultati con alimentazione 5% glicina – 5% acido oleico	64
4.1.7	Risultati con alimentazione 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico	71
4.2	Interazione tra le fasi ottenute dall'HTL	78
4.2.1	Risultati da fasi intermedie con alimentazione 5% glucosio.....	78
4.2.2	Risultati da fasi intermedie con alimentazione 5% glucosio - 5% glicina	87
5.	Conclusioni.....	97
	Bibliografia.....	99

Indice delle figure

Figura 1 , struttura della lignina	5
Figura 2 , rappresentazione della molecola della cellulosa, tratta da [7]	5
Figura 3 , rappresentazione della molecola dell'emicellulosa	6
Figura 4 , rappresentazione della struttura della lignocellulosa tratta da [9]	6
Figura 5 , formula chimica condensata dell'amido	7
Figura 6 , reazione di formazione di un trigliceride	8
Figura 7 , panoramica sui processi di conversione energetica della biomassa tratta da [13]	9
Figura 8 , contenuto di umidità, potere calorifico e densità energetica di diversi tipi di biomassa, tratta da [14]	10
Figura 9 , rese approssimative ottenute da processi di conversione termochimica della biomassa ottenuta da [13]	12
Figura 10 , schematizzazione di un generico processo idrotermale tratta da [16]	13
Figura 11 , meccanismo di reazione della carbonizzazione idrotermale del D-glucosio tratto da [16]	14
Figura 12 , proprietà di etanolo, butanolo come combustibili confrontate con quelle della benzina tratta da [17]	15
Figura 13 , reazioni in cui sono coinvolti i costituenti della biomassa durante il processo di liquefazione idrotermale, tratta da [21]	16
Figura 14 , cammino di reazione della liquefazione idrotermale	17
Figura 15 , confronto delle proprietà dei bio-oli prodotti da liquefazione idrotermale del letame suino e pirolisi del legno e dell'olio pesante da petrolio, tratto da [20]	18
Figura 16 , rese e poteri calorifici del bio-olio prodotto da HTL da vari tipi di biomasse, tratto da [20]	22
Figura 17 , diagramma di fase dell'acqua [24]	23
Figura 18 , proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche e supercritiche [24]	24
Figura 19 , immagine reattore utilizzato per le prove di HTL	27
Figura 20 , sistemazione del controllore e del monitor, sotto la postazione del reattore	28
Figura 21 , rese massiche prove 5% GLU alle varie temperature di reazione	40
Figura 22 , composizione della fase gassosa per il set di prove 5% GLU in funzione della temperatura	41
Figura 23 , pressioni parziali dei componenti della fase gassosa per le prove 5% GLU in funzione della temperatura	41
Figura 24 , composizione fasi oleose B-S e B-AP ottenute da analisi GC-MS alle varie temperature per il set di prove 5% GLU (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria): A)-B) B-AP e B-S a 200 °C, C)-D) B-AP e B-S a 250 °C, E)-F) B-AP e B-S a 300 °C, G)-H) B-AP e B-S a 350 °C	43
Figura 25 , rese massiche ottenute dalle prove 5% GLY alle varie temperature di reazione	44
Figura 26 , composizione molare del gas ottenuto dalle prove 5% GLY alle varie temperature di reazione	45
Figura 27 , pressioni parziali dei composti caratterizzanti la fase gassosa per il set di prove 5% GLY, alle varie temperature	45

Figura 28 , A): composizione GC-MS fase oleosa B-AP 5% GLY a 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa B-AP 5% GLY a 300 °C; C): composizione GC-MS fase oleosa B-AP 5% GLY a 350 °C (riempimento senza righe: struttura primaria; riempimento con righe: struttura secondaria)	46
Figura 29 , concentrazione di ammoniaca in funzione della temperatura di reazione per le prove 5% GLY	47
Figura 30 , rese massiche nelle varie fasi per il set di prove 5% OLE	48
Figura 31 , composizione fase gas alle varie temperature di reazione per il set di prove 5% OLE	49
Figura 32 , composizione GC-MS di: acido oleico a temperatura ambiente (Feed), olio ottenuto a 300 °C, olio ottenuto a 350 °C	50
Figura 33 , rese massiche nelle varie fasi in funzione della temperatura per le prove 5%GLU-5%GLY	51
Figura 34 , composizione del gas alle varie temperature di reazione per il set di prove 5%GLU-5%GLY	52
Figura 35 , pressioni parziali dei componenti della fase gassosa prodotta dalle prove 5%GLU-5%GLY alle varie temperature di reazione	52
Figura 36 , composizione fasi oleose B-S e B-AP ottenute da analisi GC-MS alle varie temperature per il set di prove 5%GLU-5%GLY (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria): A)-B) B-AP e B-S a 200 °C, C)-D) B-AP e B-S a 250 °C, E)-F) B-AP e B-S a 300 °C, G)-H) B-AP e B-S a 350 °C	56
Figura 37 , concentrazione di ammoniaca in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY	57
Figura 38 , differenza assoluta (A) e relativa (B) tra le rese massiche sperimentali ottenute dalle prove GLU-GLY e le rese massiche mediate ottenute dalle prove GLU e GLY singolarmente	57
Figura 39 , rese massiche alle varie condizioni operative da set di prove 5%GLU-5%OLE	58
Figura 40 , composizione della fase gas alle varie temperature di reazione per il set di prove 5%GLU-5%OLE	59
Figura 41 , pressioni parziali dei componenti della fase gassosa alle varie temperature di reazione per il set di prove 5%GLU-5%OLE	60
Figura 42 , composizione GC-MS dell'olio (B-AP + B-S) derivanti dal set di prove 5%GLU-5%OLE alle varie temperature di reazione. A): 200 °C; B): 250 °C; C): 300 °C; D): 350 °C.	61
Figura 43 , andamento con la temperatura del pH della fase acquosa post-reazione per i set di prove 5%-OLE, 5%-GLU, 5%GLU-5%OLE	62
Figura 44 , differenza relativa (A) e assoluta (B) tra le rese massiche sperimentali ottenute dalle prove GLU-OLE e le rese massiche mediate ottenute dalle prove GLU e OLE singolarmente	63
Figura 45 , possibili percorsi di reazione dell'HTL dell'acido oleico, tratta da [26] con modifiche	64
Figura 46 , rese massiche nelle varie fasi alle temperature di reazione per il set di prove 5%GLY-5%OLE	65

Figura 47 , composizione della fase gassosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLY-5%OLE	65
Figura 48 , pressioni parziali dei componenti della fase gassosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLY-5%OLE	66
Figura 49 , composizione GC-MS della fase oleosa derivante dal set di prove 5%GLY-5%OLE alle varie temperature; A): 200 °C; B): 250 °C; C): 300 °C; D): 350 °C	67
Figura 50 , concentrazione di ammoniaca (g/L) in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLY-5%OLE	68
Figura 51 , possibili percorsi di reazione per l'HTL di acidi grassi e amminoacidi, tratta da [44] e [46] con modifiche. a): degradazione degli amminoacidi in condizioni idrotermali; b): formazione delle ammidi da acidi grassi	69
Figura 52 , differenza relativa (A) e assoluta (B) tra le rese massiche sperimentali ottenute dalle prove GLY-OLE e le rese massiche mediate ottenute dalle prove GLY e OLE singolarmente	70
Figura 53 , rese massiche nelle varie fasi in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE	71
Figura 54 , composizione della fase gassosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE	72
Figura 55 , andamento delle pressioni parziali dei componenti della fase gas in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE	73
Figura 56 , composizione GC-MS della fase oleosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE	74
Figura 57 , concentrazione di ammoniaca g/L nella fase acquosa raffinata "AP-EX" in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE	75
Figura 58 , effetti di interazione nelle varie fasi A): relativi e B): assoluti per le prove con miscela ternaria 5%GLU-5%GLY-5%OLE in funzione della temperatura	76
Figura 59 , effetti di interazione A): relativi e B): assoluti in funzione della temperatura tra la miscela binaria glucosio-glicina e l'acido oleico	77
Figura 60 , rese massiche dei prodotti di reazione a 350 °C con alimentazione derivante dalle fasi dell'HTL del glucosio a 250 °C	78
Figura 61 , composizione del gas ottenuto dalle reazioni isolate a 350 °C con alimentazione 5%GLU, considerando anche il primo step a 250 °C. I punti rossi rappresentano la composizione del gas derivante dalla reazione diretta a 350 °C	79
Figura 62 , A): composizione GC-MS fase oleosa B-AP ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da GLU 5% 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa B-S ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da GLU 5% 250 °C	80
Figura 63 , A): composizione GC-MS fase oleosa B-AP ottenuta con reazione a 350 °C della fase acquosa raffinata AP da GLU 5% 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa B-S ottenuta con reazione a 350 °C della fase acquosa raffinata AP da GLU 5% 250 °C	81
Figura 64 , A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da GLU 5% 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da GLU 5% 250 °C	82

Figura 65, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da GLU 5% 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da GLU 5% 250 °C	82
Figura 66, diagramma di Sankey per le prove con fasi intermedie da 5%GLU a 250 °C	84
Figura 67, rese massiche a 250 °C per 1h (verde 250), 350 °C per 1h (azzurro 350), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h separando le fasi (giallo 250-350 (isolato)), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h senza separare le fasi (arancione 250-350 (non isolato)); alimentazione degli step primari 5% GLU; nelle prove isolate e non isolate (250-350 (isolato) e 250-350 (non isolato)) la resa in gas tiene conto del gas prodotto dopo il primo step di reazione	85
Figura 68, rese massiche ottenute a 350 °C per 1h combinando fase solida, fase oleosa (B-S + B-AP) e fase acquosa raffinata derivanti da HTL del glucosio a 250 °C per 1h (BIFASICO). Rese massiche come combinazione lineare delle rese massiche riportate in figura 43. I risultati sono espressi come rese massiche rispetto al quantitativo di glucosio immesso nel primo step	86
Figura 69, possibili meccanismi di interazione tra le fasi derivanti da HTL del glucosio	87
Figura 70, rese massiche dei prodotti di reazione a 350 °C con alimentazione derivante dalle fasi dell'HTL di glucosio-glicina a 250 °C	88
Figura 71, composizione del gas ottenuto dalle reazioni isolate a 350 °C con alimentazione 5%GLU-5%GLY, considerando anche il primo step a 250 °C. I punti rossi rappresentano la composizione del gas derivante dalla reazione diretta a 350 °C	88
Figura 72, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da 5%GLU-5%GLY 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da 5%GLU-5%GLY 250 °C	89
Figura 73, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C dell'AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C dell'AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C	90
Figura 74, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C	91
Figura 75, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da 5%GLU-5%GLY 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da 5%GLU-5%GLY 250 °C	91
Figura 76, diagramma di Sankey per le prove con fasi intermedie da 5%GLU-5%GLY a 250 °C	92
Figura 77, concentrazione di ammoniaca (g/L) delle fasi acquose raffinate prodotte in seguito alla reazione a 350 °C delle fasi intermedie 5%GLU-5%GLY	94
Figura 78, rese massiche a 250 °C per 1h (verde 250), 350 °C per 1h (azzurro 350), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h separando le fasi (giallo 250-350 (isolato)), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h senza separare le fasi (arancione 250-350 (non isolato)); alimentazione degli step primari 5%GLU-5%GLY; nelle prove isolate e non isolate (250-350 (isolato) e 250-350 (non isolato)) la resa in gas tiene conto del gas prodotto dopo il primo step di reazione	95
Figura 79, possibili meccanismi di interazione tra le fasi derivanti dall'HTL di glucosio-glicina	96

1. Introduzione

I problemi ambientali e i cambiamenti climatici dovuti alla concentrazione, in continua crescita, di gas serra nell'atmosfera, possono seriamente mettere a rischio la sopravvivenza delle specie viventi sul pianeta, tra cui quella umana. La diminuzione della biodiversità, le radicali modifiche del territorio e degli ecosistemi, l'innalzamento della temperatura media dell'atmosfera, sono solo alcune delle criticità verso le quali la specie umana deve far fronte, e alla base di questi problemi vi è un denominatore comune: il consumo spregiudicato di risorse non rinnovabili. Nonostante la sensibilizzazione sull'impatto ambientale causato dalle fonti fossili abbia portato ad un aumento dell'utilizzo delle risorse rinnovabili, quelle non rinnovabili costituiscono ancora la colonna portante del mercato energetico a livello mondiale, andando contro quelle che sono le tre sfere della sostenibilità: sfera sociale, ambientale ed economica. Dal punto di vista sociale, le fonti non rinnovabili, in quanto tali, non si rigenerano in tempi compatibili con il ciclo della vita umana; di conseguenza, le generazioni future non potranno usufruirne. Le emissioni inquinanti derivanti dall'uso di qualsivoglia tecnologia che sfrutta le fonti fossili per produrre energia, impattano così tanto sull'ambiente da non consentire alla natura di riassorbire tali emissioni e di rigenerarsi, aggravando sempre di più lo scenario già descritto. Economicamente, l'utilizzo di risorse non rinnovabili ha creato e continuerà ad allargare sempre di più la disparità fra le nazioni che detengono la proprietà delle riserve e fra quelle che sono costrette invece ad acquistare l'energia e che a tutti gli effetti dipendono dai paesi detentori [1].

Un'economia basata sull'impiego di risorse rinnovabili tramite l'utilizzo di tecnologie sostenibili permetterebbe di invertire la disastrosa rotta intrapresa. L'uso di tali risorse permetterebbe di realizzare processi industriali che rispettano i principi della "green chemistry", la cui applicazione risulta fondamentale per poter contrastare i problemi ambientali attuali e costruire una società basata su un'economia circolare, ossia un concetto che contempla l'aumento dell'efficienza per quanto riguarda l'uso delle risorse, la produzione di energia e di "chemicals", tramite la valorizzazione dei rifiuti, la cui generazione è inevitabile per via delle leggi della termodinamica, e una minore produzione di sostanze inquinanti. Le stime fornite dall' Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) mostrano come l'uso delle fonti rinnovabili impiegate ai fini della produzione energetica si sia diffondendo, in particolare per quanto concerne l'energia elettrica. Secondo tali stime si vedranno degli aumenti della frazione di energia elettrica prodotta del 60 % e del 90 % entro il 2030 e il 2050 rispettivamente. La fonte energetica rinnovabile più promettente a detta della stessa IEA e che più delle altre sta allargando la sua diffusione nel mercato, è rappresentata dalle biomasse, il cui impiego come materia prima per la produzione di sostanze chimiche ed energia presenta diversi vantaggi [2]. Il primo vantaggio deriva dal fatto che tra le varie categorie di biomasse si annovera una classe composta da materia organica categorizzata come rifiuti, sia di natura antropica che industriale; pertanto, è possibile utilizzare tali biomasse come materia prima per la produzione di energia andando a ridurre sia l'impatto ambientale che il dispendio di energia derivanti dallo smaltimento del rifiuto, che quindi viene valorizzato. Un altro vantaggio risiede nel fatto che le biomasse, per crescere, sfruttano le reazioni di fotosintesi clorofilliana andando di fatto a sottrarre CO₂ all'atmosfera e trasformandola in una serie di composti carboniosi che andranno a costituire il potere calorifico della biomassa stessa. La quantità di anidride carbonica sottratta sarà pari a quella emessa nel momento in cui la biomassa viene impiegata per la produzione di energia, andando a non impattare sul bilancio di CO₂. In aggiunta, sfruttando le biomasse è possibile produrre sostanze chimiche ad alto valore aggiunto che ricoprono un ruolo chiave nell'industria chimica, come ad esempio etanolo ed idrocarburi di vario tipo, sia a catena

corta che a catena lunga, ad esempio etilene, che è fondamentale per la produzione dei polimeri e quindi delle plastiche (in questo caso bio-plastiche). Dal punto di vista energetico, le biomasse possono essere impiegate per la produzione di bio-combustibili, sia gassosi che liquidi, andando anche a sfruttare le infrastrutture già esistenti per il trasporto. Dunque, potenzialmente, si può pensare di soppiantare completamente l'industria di raffinazione convenzionale a favore delle bio-raffinerie, ossia una serie di tecnologie e processi chimici direzionati verso la sostenibilità, il cui obiettivo è utilizzare fonti rinnovabili a base di carbonio per produrre energia e "chemicals" ad alto valore aggiunto che non differiscono per nulla da quelli ottenuti tramite i classici processi di raffinazione.

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di studiare le reazioni che sfruttano le biomasse come precursori per la produzione di bio-combustibili, in particolare tutte le reazioni caratteristiche del processo di liquefazione idrotermale, che rappresenta uno dei processi chiave per la conversione energetica delle biomasse, in cui si sfruttano elevate temperature e pressioni insieme alle proprietà dell'acqua in queste condizioni, con lo scopo di ottenere dei combustibili che possano sostituire quelli di origine fossile. Si vogliono studiare i meccanismi di tali reazioni in modo tale da poter applicare, in futuro, il processo di liquefazione idrotermale a livello industriale. Dal punto di vista sperimentale si è adoperato l'impiego di una miscela reattiva costituita da composti modello, ossia monomeri che compongono la struttura polimerica della biomassa, in modo da simularne la composizione. I risultati ottenuti riguardano principalmente due aspetti: gli effetti di sinergia e antagonismo tra i composti modello utilizzati, e l'interazione tra le fasi derivanti dal processo di liquefazione idrotermale. Nella pratica, lo studio si concretizza per mezzo dell'analisi di tutte le specie chimiche che si ottengono dalle reazioni, effettuando anche il calcolo delle rese in massa, tenendo traccia di elementi chimici importanti in questo contesto quali carbonio e azoto, ed effettuando l'analisi della composizione elementare delle specie chimiche ottenute sotto forma di prodotti di reazione.

2. Stato dell'arte

2.1 La biomassa

La biomassa, in maniera simile ai combustibili fossili solidi, è un complesso miscuglio eterogeneo di materia organica e, in misura minore, inorganica, contenente varie fasi liquide e solidi associati di natura chimica e origine molto diversificata. Le differenze in termini di composizione chimica sono molto significative fra le varie tipologie di biomassa, che ad esempio possono essere di origine vegetale, animale o antropica; dunque, risulta molto difficile stilare una classificazione univoca [3]. Tenendo conto delle fonti da cui le biomasse sono originate, esse possono essere suddivise in:

- Legno e biomassa legnosa ossia la materia vegetale appartenente, ad esempio, alla specie delle angiosperme, conifere e in particolare, le parti che costituiscono la pianta ossia corteccia, foglie, gambi. Sono inclusi anche gli scarti della lavorazione del legno (segatura, bricchetti);
- Biomasse erbacee ossia erba e fiori di varie specie tra cui miscanto, bamboo;
- “Energy crops” ossia biomassa agricola destinata alla sola produzione di energia e non al consumo alimentare umano (mais, riso, girasole, grano) e gli scarti della lavorazione di tali colture (gusci, bucce, semi, noccioli);
- Biomassa acquatica ossia specie vegetali marine quali alghe;
- Biomasse di scarto di origine animale, ad esempio ossa, farina di ossa di carne, vari tipi di concimi;
- Biomasse di scarto di origine antropica e industriale, ossia la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, fanghi di depurazione, scarti della lavorazione della carta, pallet e scatole di legno [4].

Risulta più conveniente, per quanto riguarda l'origine della biomassa utilizzata a fini energetici, suddividere le biomasse in biomasse legnose, biomasse agricole e biomasse di scarto dal momento che il loro sfruttamento per la produzione di energia varia sensibilmente e ciò dipende dalla composizione chimica molto variabile, che va ad influenzare ad esempio la resa in termini di produzione di bio-olio combustibile.

In generale la composizione della biomassa è molto variabile poiché dipende dal tipo di biomassa considerato; pertanto, la composizione elementare è caratterizzata da range percentuali per i singoli elementi che la compongono. Essa è costituita in media, su base secca (ossia senza considerare il contenuto di umidità), per il 42-71 % di carbonio, 16-49 % di ossigeno, 3-11 % di idrogeno, 0,1-12 % di azoto e per il resto da zolfo, cloro e ceneri dove quest'ultime includono i composti inorganici [4].

Il contenuto di carbonio della biomassa è inferiore rispetto a quello che caratterizza il carbone e la torba (lo stadio iniziale della formazione del carbon fossile) che varia nel range 56-87 %. Esso è contenuto maggiormente nelle biomasse di origine animale e in quelle legnose, e deriva dalla cattura dell'anidride carbonica atmosferica che verrà poi convertita in composti carboniosi tramite le reazioni della fotosintesi clorofilliana, e tali composti rappresentano non solo il nutrimento delle cellule della pianta ma anche i vari contributi che costituiscono maggiormente il potere calorifico della biomassa nel momento in cui viene impiegata come combustibile. Ciò spiega il maggior impiego di biomasse legnose a fini energetici rispetto alle altre tipologie. L'ossigeno contenuto nelle biomasse decresce

passando dalle biomasse erbacee ed agricole a quelle legnose, e il contenuto minimo si ha per le biomasse di origine animale. Il contenuto di ossigeno per la torba e il carbone è del 4-36 % e ciò evidenzia come l'olio prodotto da combustibili fossili sia più deossigenato rispetto a quello prodotto da biomasse; si rendono dunque necessari dei trattamenti per abbassare il contenuto di ossigeno del bio-olio in modo tale che possa eguagliare e superare la qualità dell'olio prodotto in raffineria da fonti fossili. L'idrogeno è contenuto maggiormente nelle biomasse legnose e la sua presenza è identificabile nella struttura dei carboidrati che compongono la biomassa; per il carbon fossile il contenuto di idrogeno non supera il 6%. L'azoto è presente maggiormente nelle biomasse erbacee e quelle agricole, mentre le biomasse legnose sono quelle che ne mostrano la minor quantità. Questo aspetto è associato all'uso sempre più spinto di fertilizzanti e ammendanti per il terreno destinato alle coltivazioni i quali aumentano la concentrazione di nitrati e nitriti nel suolo che verranno poi assimilati dalla biomassa andando ad impattare sul contenuto di azoto. Per quanto riguarda cloro e zolfo, sebbene siano presenti in piccole quantità, sono importanti sulla qualità del combustibile prodotto dalla biomassa poiché maggiori quantità di questi due elementi implicano un maggior tenore degli stessi nel bio-olio e quindi maggiori emissioni inquinanti nel momento in cui esso viene utilizzato come combustibile; in particolare, lo zolfo può causare corrosione sotto forma di composti solforati [5].

Dal punto di vista chimico, la biomassa è costituita principalmente da carboidrati quali cellulosa, emicellulosa, amido e lignina con composizione su base secca: circa il 50% di lignina, 10-35 % e 20-40 % circa di emicellulosa rispettivamente per biomassa legnosa e biomassa erbacea, 20-40 % e 10-35% circa di lignina rispettivamente per biomassa legnosa e biomassa erbacea. Il contenuto di questi composti è estremamente variabile tra le specie vegetali e dipende da numerosi fattori correlati all'ambiente e all'area geografica in cui la biomassa cresce [5].

La lignina (figura 1) è un polimero molto complesso, con una struttura altamente ramificata. È la molecola che rappresenta il costituente principale della parete cellulare delle cellule vegetali, conferendo proprietà di sostegno strutturale e resistenza, legando molecole di cellulosa. Per via della sua complessa struttura, la lignina è una molecola molto resistente alla degradazione biologica e anche all'azione delle sostanze chimiche, ad eccezione di alcune come l'acido solforico che è capace di intaccare la sua struttura rendendola più vulnerabile alle reazioni di conversione biologica [6]. Essa si può considerare come un composto aromatico costituito da monomeri di fenil-propano sostituiti con gruppi ossidrilici ed eteri legati tramite legami eteri. Presenta inoltre natura prettamente idrofobica e rispetto agli altri carboidrati che compongono la struttura della biomassa, è il costituente con il più alto potere calorifico [19].

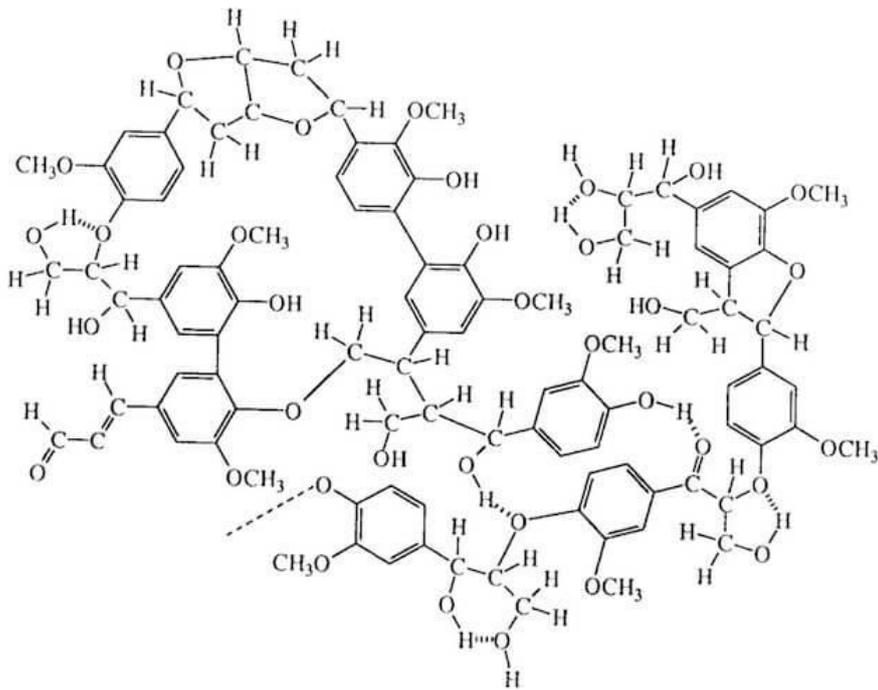


Figura 1, struttura della lignina

La cellulosa (figura 2) è il bio-polimero più abbondante in natura. È una molecola costituita da anelli di d-glucopiranosio tenuti insieme da legami beta-glicosidici che interessano il carbonio 1 e il carbonio 4 di due anelli contigui. La conformazione tridimensionale assunta dagli anelli è quella a sedia, la quale conferisce la conformazione ad energia minore e quindi la stabilità maggiore. Il numero di unità monomeriche che costituiscono la cellulosa varia fra 1000 e 30000. Le unità polimeriche sono in grado di formare legami a idrogeno fra loro e ciò influenza sensibilmente le proprietà della cellulosa, come la limitata solubilità in determinati solventi, la reattività con i gruppi ossidrilici, il grado di cristallinità. La solubilità è influenzata anche dalla presenza di aree idrofobiche nella struttura chimica della cellulosa, che appaiono amorfe e per via della presenza di queste zone amorfe la cellulosa risulta più idrolizzabile [7]. La sua natura idrofobica è molto accentuata in condizioni ambiente, ma tende ad essere più solubile al crescere della temperatura [19].

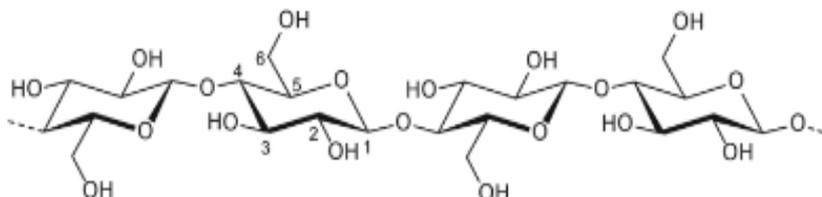


Figura 2, rappresentazione della molecola della cellulosa, tratta da [7]

L'emicellulosa (figura 3) è un polimero costituito da diverse unità monomeriche, tra cui mannosio, xylosio, arabinosio, galattosio e glucosio. Il principale monomero costituente l'emicellulosa è lo xylosio, e la composizione dipende dalla provenienza dell'emicellulosa in termini di specie vegetali considerate. La sua funzione principale è quella di collegare le fibre di cellulosa e lignina all'interno della struttura della biomassa [8]. Rispetto alla cellulosa presenta una tendenza maggiore ad essere idrolizzata per via della sua più debole struttura e della più alta solubilità [19].

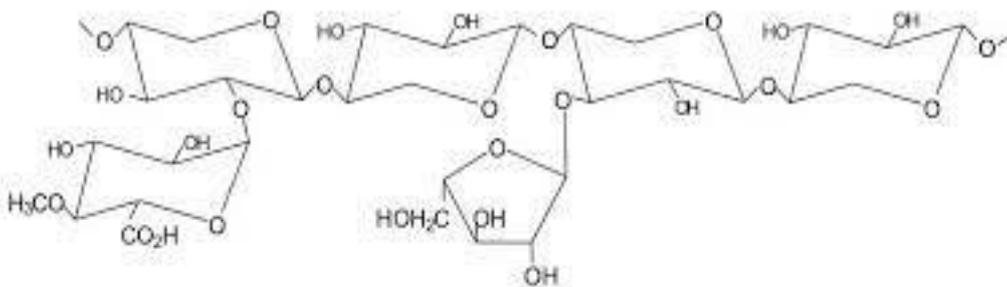


Figura 3, rappresentazione della molecola dell'emicellulosa

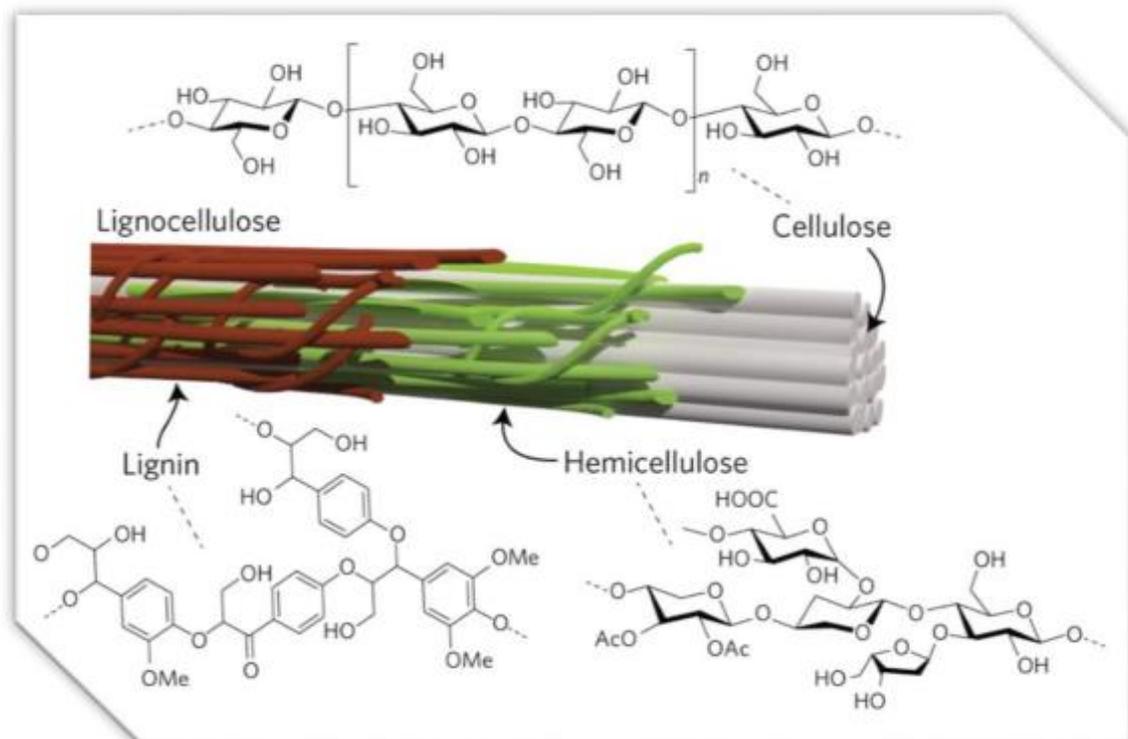


Figura 4, rappresentazione della struttura della lignocellulosa tratta da [9]

L'amido (figura 5) è un polisaccaride del glucosio composto da due polimeri: amilosio per il 20 % e amilopectina per il restante 80 %, i quali sono entrambi costituiti da glucosio come unità monomeriche ma si differenziano per la struttura. L'amilosio presenta una struttura

lineare in cui le molecole di glucosio sono legate con legami glicosidici alfa 1-4 formando un'elica. L'amilopectina è caratterizzata da una struttura ramificata che presenta una parte amorfa e una cristallina; la complessità strutturale dell'amilopectina deriva dal fatto che le catene lineari, in cui le molecole di glucosio sono legate tramite legame glicosidico alfa 1-4, presentano delle catene laterali costituite da glucosio legato alle catene principali tramite legami glicosidici alfa 1-6. Per via della struttura più ramificata, l'amido risulta facilmente idrolizzabile. Il numero di unità monomeriche dell'amido è compreso fra 300 e 600 [10].

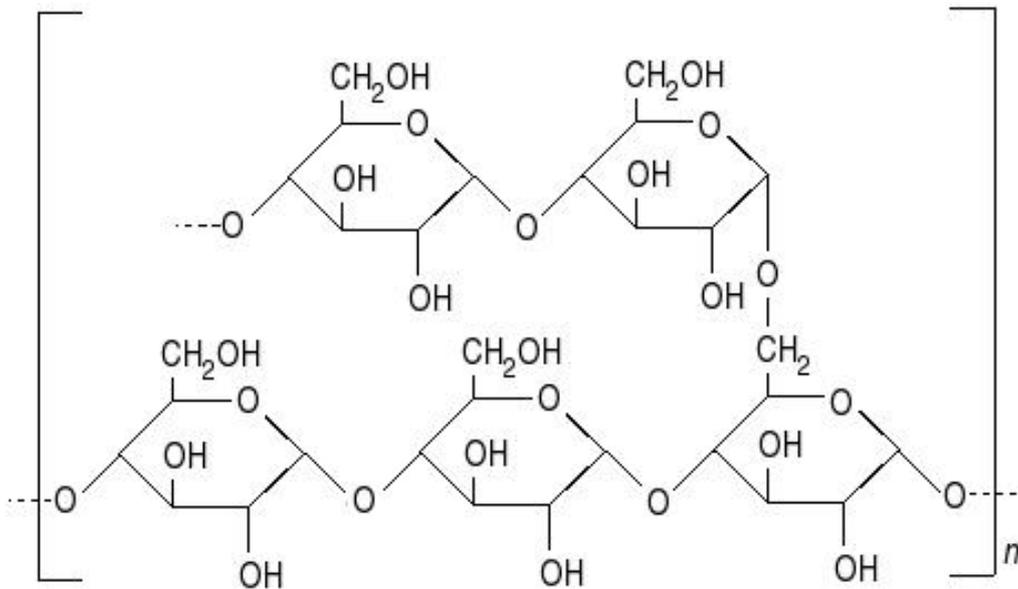


Figura 5, formula chimica condensata dell'amido

Un altro componente importante delle biomasse è rappresentato dai lipidi, presente maggiormente nelle biomasse acquatica, in particolare nelle microalghe il cui contenuto lipidico può variare fra il 30 % e il 70 % su base secca, a seconda della tipologia. Nelle biomasse terrestri il contenuto lipidico è minore ma si tratta comunque di un contributo significativo poiché è correlato alla produzione di olio combustibile nel momento in cui la biomassa è destinata all'utilizzo energetico. I lipidi sono molecole organiche costituite da catene alifatiche, che possono contenere insaturazioni; appartengono alla famiglia degli "acil-gliceridi" e nelle biomasse sono presenti prevalentemente nella forma di trigliceridi (figura 6). L'importanza dei lipidi per la produzione di bio-olio deriva dal fatto che la degradazione dei trigliceridi dà luogo alla formazione di glicerolo e acidi grassi, di cui questi ultimi particolarmente importanti, ad esempio, nella trans-esterificazione per produrre il bio-diesel, combustibile che presenta caratteristiche molto simili al diesel convenzionale prodotto in raffineria da fonti non rinnovabili [11]. Il loro contributo nella liquefazione idrotermale delle biomasse è significativo poiché, sebbene in condizioni ambiente siano insolubili in acqua, la variazione della costante dielettrica dell'acqua in condizioni subcritiche favorisce la loro miscibilità, portando alla formazione di glicerolo. Quest'ultimo non arricchisce la fase oleosa essendo solubile in acqua, ma degradandosi durante la reazione determina la formazione di composti quali acetaldeide, aldeide propionica, etanolo, formaldeide, alcoli allilici, etanolo, CO, CO₂ e H₂ [19].

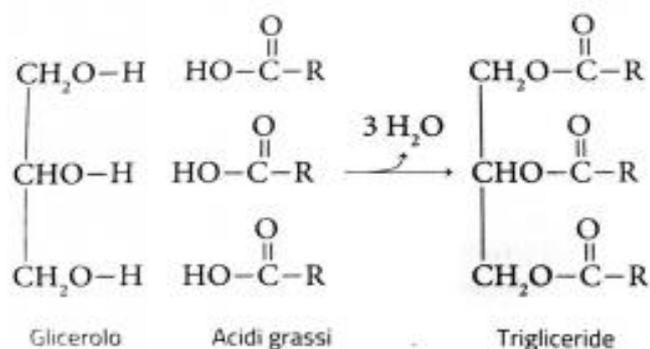


Figura 6, reazione di formazione di un trigliceride

Le proteine rappresentano un'altra categoria di composti che sono presenti nelle biomasse. In particolare, rappresentano una frazione importante nelle biomasse di origine animale (ossa, farina d'ossa) e nelle biomasse derivanti da rifiuti di origine antropica, come la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) di cui ad esempio fanno parte i fanghi di depurazione. Sono anche uno dei costituenti principali della biomassa marina, insieme ai lipidi. Un maggiore o minore contenuto proteico può avere diversi effetti sul processo di trasformazione della biomassa in bio-combustibile. Un maggiore contenuto di proteine e amminoacidi abbassa la resa in gas prodotto, ne aumenta il contenuto in termini di monossido di carbonio (CO) e aumenta la quantità di carbonio organico disciolto (DOC) nella fase acquosa che si ottiene tra i prodotti di reazione [12]. In particolare, durante il processo di liquefazione idrotermale le proteine vanno incontro a reazioni di decarbossilazione e deamminazione, con formazione di idrocarburi, ammine e acidi, che degradandosi ulteriormente originano sostanze quali acidi carbossilici, acido acetico, acido propionico, acido butirrico e acido isobutirrico [19].

Tra le sostanze presenti nelle biomasse vi sono anche quelle inorganiche: sono presenti solidi cristallini (minerali come silicati, solfati, fosfati, carbonati, nitrati), solidi semi-cristallini (minerali menzionati precedentemente ma debolmente cristallizzati), solidi amorfi (alcuni vetri, silicati). Il contenuto di inorganici è più alto per le biomasse di scarto come, ad esempio, i residui delle attività agricole e boschive (circa 25 %), per le biomasse erbose è del 10-15 % mentre il tenore più basso di inorganici lo si ha per il legno (circa 1 %) [3].

2.2 Processi di conversione energetica della biomassa

La biomassa può essere sottoposta a diverse tipologie di processi che si differenziano per le condizioni operative a cui operano e che hanno come obiettivo principale la produzione di energia sia sotto forma di calore che in forma di combustibili, quindi olio e gas. Esistono tre principali categorie di processi: combustione, processi termochimici e processi biochimici.

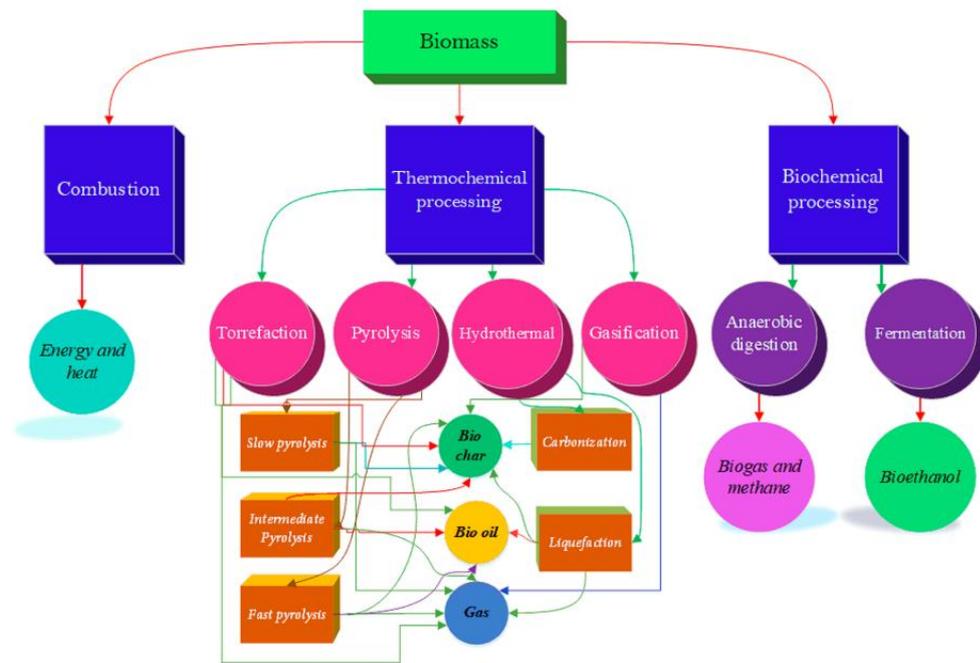


Figura 7, panoramica sui processi di conversione energetica della biomassa tratta da [13]

2.2.1 Combustione

È un processo che sfrutta direttamente l'energia chimica contenuta nei costituenti della biomassa (principalmente cellulosa, emicellulosa e lignina), per produrre energia termica in forma di calore, in genere senza produzione di altri carrier energetici (ad esempio gas di sintesi, bio-olio), raggiungendo temperature che variano da 600 a 1000 °C. Il potere calorifico della biomassa varia in un range molto ampio poiché la composizione della biomassa è largamente eterogenea e inoltre determinati composti sono di più difficile degradazione e quindi rappresentano un ostacolo per la combustione. Ad esempio, biomasse con un contenuto maggiore di lignina presentano un'energia di attivazione più alta per le reazioni di combustione e conseguentemente si ha diminuzione per quanto riguarda l'efficienza di conversione del potere calorifico in energia termica rispetto ad altre tipologie di biomasse, a parità di altri fattori [13]. Oltre alla natura chimica della biomassa, la combustione è influenzata da diversi fattori: contenuto di umidità, grandezza delle particelle, forma, contenuto di fibre [14]. La biomassa presenta un tenore di umidità variabile, a seconda della specie considerata, il quale rappresenta una perdita di efficienza dal momento che parte dell'energia impiegata per il processo viene irrimediabilmente persa per evaporare l'acqua. Si rende dunque necessario un pretrattamento di essiccazione della biomassa, che è una spesa energetica. Altri pretrattamenti sono di tipo meccanico, che hanno come scopo l'ottenimento di particelle di biomassa con dimensioni e forma ottimale (pellet, bricchetti) affinché dal punto di vista fluidodinamico non ci siano impedimenti al trasporto di materia e calore, aumentando l'efficienza di combustione e anche la facilità in termini di trasporto.

	Moisture (wt% w.b.)	GCV (MJ kg ⁻¹ d.b.)	NCV (MJ kg ⁻¹ w.b.)	Bulk density (kg m ⁻³)	Energy density (MJ m ⁻³)
Wood pellets	10.0	19.8	16.4	600	9840
Wood chips (hardwood, predried)	30.0	19.8	12.2	320	3900
Wood chips (hardwood)	50.0	19.8	8.0	450	3600
Wood chips (softwood, predried)	30.0	19.8	12.2	250	3050
Wood chips (softwood)	50.0	19.8	12.2	350	2800
Grass (high-pressure bales)	18.0	18.4	13.7	200	2740
Bark	50.0	20.2	8.2	320	2620
Cereals (high-pressure bales)	15.0	18.7	14.5	175	2540
Sawdust	50.0	19.8	8.0	240	1920
Straw (wheat, high- pressure bales)	15.0	18.7	14.5	120	1740
Olive residues from two- phase production	63.0	21.5	6.1	1130	6890
Olive residues from three-phase production	53.0	22.6	8.5	650	5530

Figura 8, contenuto di umidità, potere calorifico e densità energetica di diversi tipi di biomassa, tratta da [14]

Dal punto di vista impiantistico, i sistemi più utilizzati sono i reattori a letto fluidizzato, che permettono di raggiungere temperature molto elevate grazie alle ottime condizioni di omogeneità e trasporto di materia e calore che permettono di ottenere in regime di fluidizzazione, e si tratta della tecnologia più consolidata in quest'ambito.

Nonostante la combustione della biomassa non impatti sul bilancio atmosferico della CO₂, resta comunque un processo che non può garantire sostenibilità a lungo termine per via delle numerose spese energetiche relative ai pretrattamenti e del basso potere calorifico e rendimento energetico inferiore rispetto a quello ottenuto dalla combustione di risorse fossili (il litantrace ha un potere calorifico superiore che varia tra 32,7 e 37,7 MJ/kg). Pertanto, è un processo che si limita ad applicazioni di tipo domestico o di piccoli impianti industriali che sfruttano biomassa di scarto.

2.2.2 Gassificazione

È un processo molto studiato e impiegato a livello industriale poiché permette di ottenere un prodotto più facilmente accessibile e che richiede un numero minore di trattamenti a valle del processo, ossia il gas di sintesi, che può essere utilizzato in impianti di cogenerazione (produzione simultanea di elettricità e calore) oppure come materia prima per la produzione di "chemicals". Il gas di sintesi è costituito principalmente da CO, CO₂ e H₂ e possono rappresentare la base di partenza per la produzione di sostanze quali metano e metanolo sfruttando le reazioni del processo Fischer-Trops. In questo modo si ha la

produzione di bio-combustibili che possono entrare in competizione con i combustibili di origine fossile [13]. La gassificazione è suddivisa in tre fasi principali:

- Essiccazione della biomassa che avviene ad una temperatura di circa 120 °C;
- Vaporizzazione dei composti volatili che caratterizzano la biomassa, fenomeno che si verifica in un range di 350-500 °C e che porta alla formazione di olio caratterizzato da idrocarburi più pesanti (TAR) e “char”, ossia il residuo solido di matrice carboniosa;
- Per temperature ancora più alte, dell'ordine di 800-1000 °C e per mezzo di un agente gassificante, si ha l'ossidazione parziale dell'olio e del “char” in “syngas”, che è il prodotto desiderato.

Si ottengono dunque tre diverse fasi che possiedono un potere calorifico maggiore di quello della biomassa di partenza la cui conversione energetica può offrire maggiori performance rispetto alla combustione della biomassa tal quale [15]. La resa in ciascuna di esse dipende da fattori quali la natura chimica dell'atmosfera di reazione, velocità di riscaldamento della biomassa, temperatura, e tempo di residenza. Ad esempio, conducendo il processo in atmosfera inerte (N₂, Ar, CO₂) si favorisce la pirolisi e quindi la produzione di bio-olio mentre in presenza di aria al di sotto dello stechiometrico o vapore si accentua la produzione di “syngas”. È stato inoltre mostrato che la CO₂ a temperature superiori a 600 °C non agisce da inerte ma facilita la gassificazione, migliorando anche le proprietà del “char” prodotto come combustibile [13]. Temperatura e velocità di riscaldamento sono molto importanti per favorire la resa in gas; infatti, aumentando la velocità di riscaldamento della biomassa arrivando ad elevate temperature (circa 1000 °C) è la gassificazione che viene accentuata, mentre se ci si ferma a temperature più basse sarà l'olio pirolitico il prodotto preponderante anche se la velocità di riscaldamento è molto elevata. Ciò è dovuto al fatto che in tali condizioni gli idrocarburi pesanti derivanti dalla vaporizzazione dei composti volatili della biomassa non hanno abbastanza energia per convertirsi in idrocarburi a minor peso molecolare, e quindi condensano formando l'olio [15]. Sono diverse le tecnologie adoperate per condurre il processo di gassificazione: reattori a letto fisso e a letto fluidizzato sono le più mature e consolidate, mentre altre tecnologie come l'utilizzo del plasma rappresentano l'innovazione ma comportano investimenti iniziali molto elevati. Risulta in ogni caso necessario prevedere una sezione di abbattimento degli inquinanti a valle del gassificatore, con lo scopo di purificare il gas di sintesi prodotto, e tale azione si concretizza principalmente nella rimozione di particolato e TAR [13].

2.2.3 Pirolisi

Si tratta di un processo di riscaldamento della biomassa in assenza o in presenza molto limitata di ossigeno e ad elevate temperature, non oltre i 700 °C, con produzione elevata di una fase oleosa costituita da idrocarburi pesanti condensati. In base alle condizioni operative si hanno tre tipi di pirolisi:

- Pirolisi lenta, che avviene in condizioni di riscaldamento molto lento, ossia 0,1-1 °C/s, con tempi di residenza di 10-100 min e temperature nel range 300-700 °C [17]. La fase maggiormente prodotta è il “char”, le cui proprietà in termini di composizione e densità energetica dipendono dal tipo di “feedstock” impiegato. Ad esempio, il “char” prodotto a partire dalla pirolisi lenta di biomassa lignocellulosica o rifiuti agroindustriali trova applicazione come base per la produzione di combustibili solidi per via dell'elevata densità energetica; invece, dalla pirolisi lenta di stame macinato si ottiene un “char” che possiede ottime proprietà ammendanti per il terreno [13];

- Pirolisi fast, che richiede velocità di riscaldamento più elevate (10-200 °C/s), temperature di 400-800 °C, con elevata produzione di bio-olio a discapito delle altre fasi [17];
- Pirolisi flash, condotta in condizioni operative di riscaldamento estreme (1000 °C/s), tempi di contatto brevissimi (0,1-1 s) e temperature che variano tra 800 e 1000 °C. Operando in questo modo si ottiene la resa in olio più elevata fra tutte le tipologie di pirolisi [17].

La tecnologia impiantistica più adoperata è il reattore a letto fluidizzato, che permette di diminuire drasticamente la resa nella fase solida a favore della resa in olio, a patto che la biomassa di partenza abbia un basso contenuto di umidità e una pezzatura sufficientemente fine per garantire buone condizioni fluidodinamiche durante la reazione.

technology	product distribution (wt %)		
	solid (char)	liquid (bio-oil)	gas
slow pyrolysis	35	30	35
fast pyrolysis	10	70	20
gasification	10	5	85

Figura 9, rese approssimative ottenute da processi di conversione termochimica della biomassa ottenuta da [13]

Il bio-olio che si ricava sottoponendo a pirolisi la biomassa presenta delle proprietà che non lo rendono idoneo al suo diretto utilizzo come combustibile, come l'elevata viscosità, il basso potere calorifico rispetto agli oli combustibili derivanti da fonti fossili, e un contenuto di acqua non trascurabile. Di conseguenza, per poter competere con le raffinerie convenzionali, è necessario sottoporre l'olio di pirolisi a upgrade, ossia una serie di processi come il cracking catalitico o l'idrodeossigenazione il cui scopo è quello di ottenere dei combustibili veri e propri, oppure trasformarlo in una serie di prodotti chimici ad alto valore aggiunto [13].

2.2.4 Processi idrotermali

I processi idrotermali per la conversione energetica della biomassa si differenziano dai processi analizzati precedentemente per via del fatto che in questo caso l'acqua non è un prodotto indesiderato, anzi viene sfruttata come solvente e dunque non si presenta la spesa energetica destinata all'essiccazione della biomassa che talvolta risulta essere un contributo importante ai fini del bilancio energetico del processo. Risulta infatti meno dispendioso riscaldare l'acqua contenuta nella biomassa fino alle condizioni operative tipiche dei processi idrotermali rispetto al suo allontanamento tramite essiccazione. Tali processi si differenziano principalmente per le condizioni di temperatura e pressione a cui vengono condotti e per la resa nelle varie fasi.

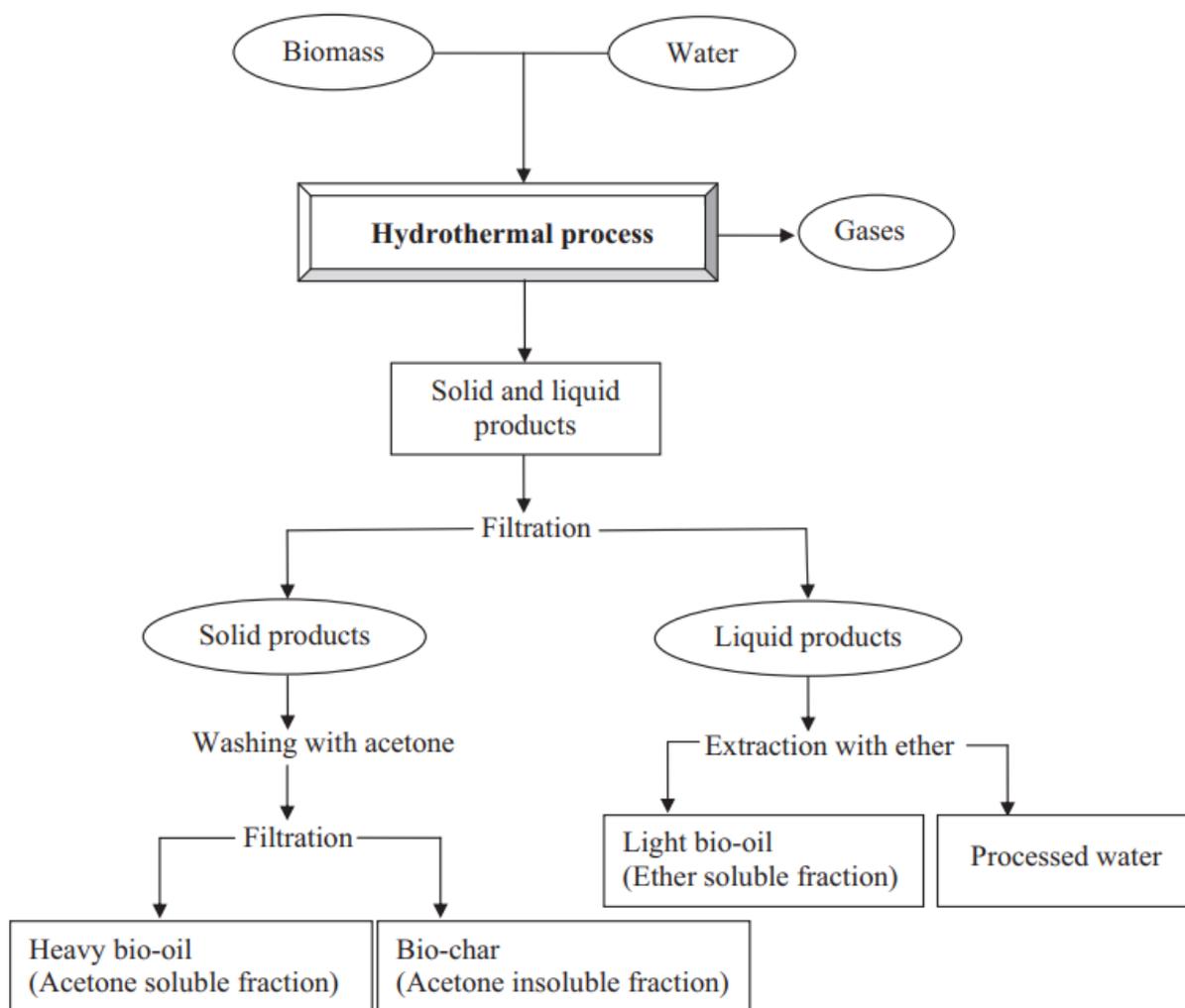


Figura 10, schematizzazione di un generico processo idrotermale tratta da [16]

La liquefazione idrotermale (HTL) viene condotta in un range di temperature e pressioni abbastanza vario, ad esempio 220-375 °C e 2-25 MPa, in condizioni subcritiche per quanto riguarda l'acqua, con l'obiettivo di spingere la resa verso i prodotti liquidi, ossia il bio-olio [16]. Lavorare in condizioni subcritiche è molto vantaggioso poiché l'acqua libera ioni H^+ in maggior concentrazione, svolgendo un'azione di catalisi acida che aumenta la resa nei prodotti desiderati. Si parlerà in maniera più approfondita della liquefazione idrotermale nel paragrafo 2.3.

La gassificazione idrotermale (HTG) avviene in condizioni di temperatura più spinte (480-750 °C) e ad elevata pressione (25 MPa), e consiste nella decomposizione termica della biomassa dapprima nei suoi componenti liquidi e successivamente nei componenti gassosi. A differenza della liquefazione idrotermale, l'acqua si trova in condizioni supercritiche fungendo da reagente vero e proprio e inibendo la produzione di "char" a favore della resa in gas. Questo processo viene largamente impiegato per la produzione di gas ricco di H_2 e CH_4 . Sono molte le reazioni coinvolte, ossia reazioni di idrolisi, decomposizione termica, metanazione e water gas shift, e per aumentare la selettività nei prodotti gassosi desiderati si rende necessario l'impiego di un catalizzatore [16].

La carbonizzazione idrotermale è un processo termochimico di conversione della biomassa relativamente nuovo, che ha lo scopo di trasformare i costituenti della biomassa in composti

a più alto valore aggiunto. Il prodotto che si predilige è la fase solida, ottenuta trattando la biomassa a basse pressioni e temperature inferiori a 200 °C per diverse ore. È un processo più sostenibile rispetto alla carbonizzazione convenzionale poiché richiede una minore spesa energetica e materia prima di basso costo e rinnovabile, come ad esempio biomassa di scarto, garantendo rese più elevate in minor tempo. Si ha inoltre la sintesi di una fase acquosa ricca di composti di alto valore.

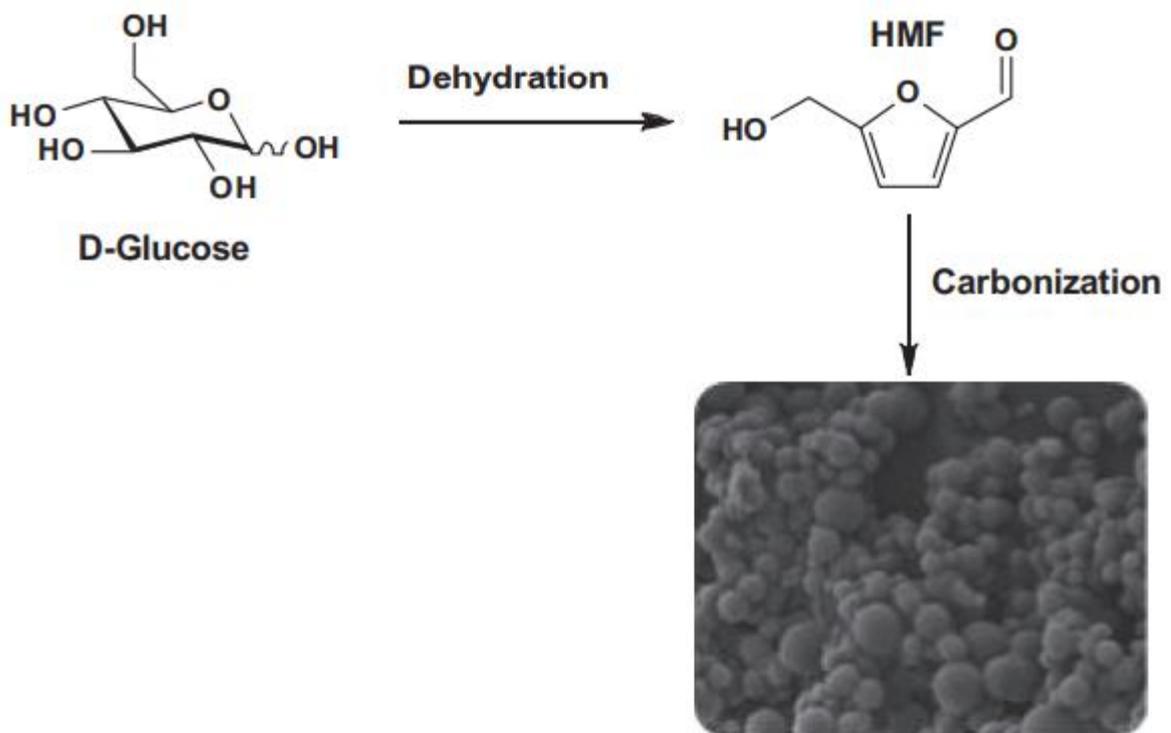


Figura 11, meccanismo di reazione della carbonizzazione idrotermale del D-glucosio tratto da [16]

La carbonizzazione idrotermale avviene attraverso tre step:

- Deidratazione dei carboidrati che compongono la biomassa per produrre 5-idrossimetilfurfurale (HMF);
- Polimerizzazione con formazione di polifurani;
- Deidratazione intermolecolare che porta alla carbonizzazione.

I carboni idrotermali ottenuti seguendo tale meccanismo di reazione presentano gruppi polari superficiali che coadiuvano la loro dispersione in acqua e sono caratterizzati da una granulometria molto piccola che li rende idonei ad applicazioni nanotecnologiche [16].

2.2.5 Digestione anaerobica e fermentazione

Si tratta dei principali processi per la conversione biochimica della biomassa a fini energetici, con produzione di bio-gas e “chemicals” quali etanolo e butanolo che non solo sono ottimi combustibili ma fungono anche da “building blocks” per la sintesi chimica.

La fermentazione è un processo mediato da microrganismi di varia natura, che richiede dei pretrattamenti al fine di rompere la complessa struttura della biomassa costituita da macropolimeri quali cellulosa, emicellulosa e lignina rilasciando i rispettivi monomeri

(glucosio, fruttosio, mannosio, galattosio, arabinosio). A tale scopo si adoperano pretrattamenti meccanici come macinazione e triturazione che riducono la pezzatura della biomassa con conseguente rilascio dei composti fermentabili e aumento della superficie di contatto tra substrato e microrganismi fermentatori. Altri tipi di pretrattamenti sono quelli biologici, che sfruttano enzimi come cellulasi ed emicellulasi per rompere i legami dei polimeri liberando gli zuccheri più semplici, oppure pretrattamenti chimici tramite cui si raggiunge tale obiettivo utilizzando acidi, solventi alcalini o esposizione della biomassa a vapore ad alta pressione con temperature di 160-240 °C [17]. I microrganismi che convertono i monomeri zuccherini nei prodotti desiderati sono funghi o batteri di varie specie, dove ciascuna di esse richiede diverse condizioni operative in termini di temperatura, pH, umidità. Una delle difficoltà dei processi di conversione biochimica è data appunto dalla sensibilità dei microrganismi alle variazioni delle condizioni di processo, che pertanto devono essere rigidamente controllate e mantenute ai valori ottimali. Anche la miscelazione è un fattore molto importante da tenere in considerazione, poiché la resa del processo dipende dal contatto fra microrganismi e molecole fermentabili. I principali prodotti della fermentazione sono etanolo e butanolo, dove quest'ultimo deve essere prontamente allontanato dall'ambiente di reazione poiché funge da veleno per quasi tutte le specie di batteri e funghi.

Property	Ethanol	Butanol	Gasoline
Calorific value (MJ/L)	21.2	29.2	32.5
Air-fuel ratio	3	11.2	14.6
Research octane number	129	96	91-99
Motor octane number	102	78	81-89
Heat of vaporization (MJ/kg)	0.9	0.4	0.4

Figura 12, proprietà di etanolo, butanolo come combustibili confrontate con quelle della benzina tratta da [17]

Dalla Figura 12 è evidente come butanolo e specialmente etanolo siano caratterizzati da proprietà molto interessanti come combustibili, come potere calorifico e numero di ottano, per cui rappresentano una valida e competitiva alternativa ai combustibili fossili se prodotti a partire da materia prima rinnovabile e tramite tecnologie sostenibili.

La digestione anaerobica è un processo mediato da microrganismi che utilizzano la biomassa come substrato per moltiplicarsi, producendo bio-gas, ossia una miscela contenente in media CH₄ per il 60% e per la restante parte CO₂. Il “feedstock” è costituito principalmente da biomasse di scarto, come residui agroindustriali e rifiuti solidi municipali, ad esempio fanghi di depurazione, per cui anche in tal caso si ha la valorizzazione energetica del rifiuto. Come sottoprodotto si ottiene un solido chiamato digestato, che a valle di un processo di compostaggio può essere utilizzato come

ammendante per il terreno. Poiché si utilizzano microrganismi prevalentemente anaerobici, è importante tenere sotto controllo costante le condizioni operative, ossia temperatura, pH, umidità, e favorire il più possibile una miscelazione omogenea [18].

2.3 Liquefazione idrotermale

La liquefazione idrotermale (HTL) risulta essere il processo termochimico più indicato per il trattamento di biomasse umide al fine di produrre bio-olio, dal momento che si compone di un insieme di reazioni che si svolgono in ambiente acquoso, andando così a valorizzare il contenuto d'acqua del "feedstock" invece di rimuoverlo, a differenza di altri processi come pirolisi, gassificazione e combustione in cui è necessario fornire un determinato apporto di energia per essiccare la biomassa. Inizialmente, i costituenti della biomassa vengono frammentati per mezzo di reazioni di idrolisi e da questi frammenti si ottengono composti più piccoli tramite reazioni di decarbosilazione, deamminazione, deidratazione, deidrogenazione e deossigenazione. L'obiettivo principale è la produzione di bio-olio, composto da molecole complesse che sono originate dalla ri-polimerizzazione dei composti più piccoli ottenuti in precedenza. Tuttavia, l'esatto meccanismo di reazione dell'HTL è tutt'ora incognito per via del numero molto elevato di reazioni coinvolte e soprattutto a causa della complessità della biomassa in termini di composizione chimica.

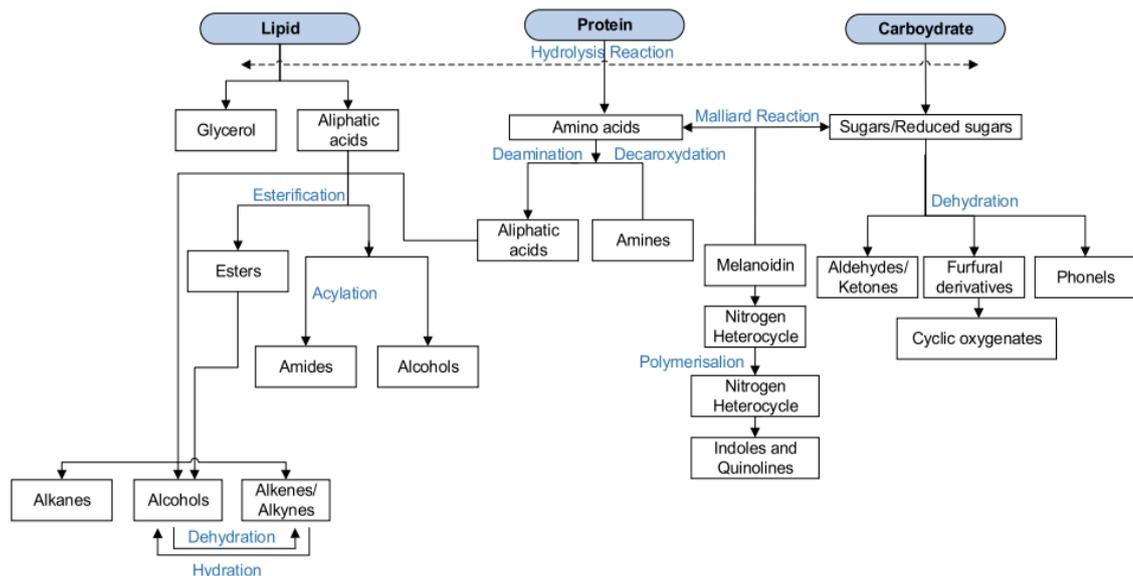


Figura 13, reazioni in cui sono coinvolti i costituenti della biomassa durante il processo di liquefazione idrotermale, tratta da [21]

Pertanto, al momento la liquefazione idrotermale si trova in uno stato transitorio tra la scala di laboratorio e la scala pilota industriale, e per poter sfruttare in maniera attiva tale processo è fondamentale ipotizzare e convalidare dei modelli cinetici che siano in grado di descrivere i meccanismi delle reazioni che lo caratterizzano [19].

Anche se tale obiettivo ancora non è stato raggiunto, è comunque possibile suddividere il meccanismo dell'intero processo in tre step principali, il cui decorso è influenzato dai parametri critici del processo ossia temperatura e tempo di residenza:

- Depolimerizzazione della biomassa, ossia la dissoluzione delle macromolecole che ne costituiscono la struttura in base alle loro proprietà chimiche e fisiche, con rottura dei legami per liberare i rispettivi monomeri. Inoltre, tramite l'HTL è possibile superare le difficoltà correlate all'idrolisi della lignina dal momento che nelle condizioni in cui si svolge tale depolimerizzazione, la lignina diventa più disponibile ad essere frammentata nei suoi microcostituenti;
- Decomposizione dei monomeri: tale step coinvolge la perdita di molecole d'acqua, perdita di CO₂ e perdita di gruppi amminici tramite reazioni di disidratazione, decarbossilazione e deamminazione rispettivamente; tramite queste reazioni si ha dunque rimozione di ossigeno, aspetto fondamentale per ottenere un bio-olio di alto valore. In particolare, l'acqua ad elevata temperatura e pressione, in condizioni subcritiche, favorisce la rottura dei legami idrogeno della cellulosa rilasciando zuccheri come glucosio e fruttosio. La maggior parte delle sostanze originatesi durante questo step, come aldeidi, fenoli, acidi organici, furfurali, sono altamente solubili in acqua;
- Ricombinazione e ri-polimerizzazione dei frammenti reattivi, che rappresenta l'inverso del primo step, in cui la non disponibilità di composti idrogenati nell'ambiente di reazione fa sì che i composti radicalici siano presenti in concentrazioni molto alte e ciò causa la loro ricombinazione formando dei composti ad elevato peso molecolare [19].

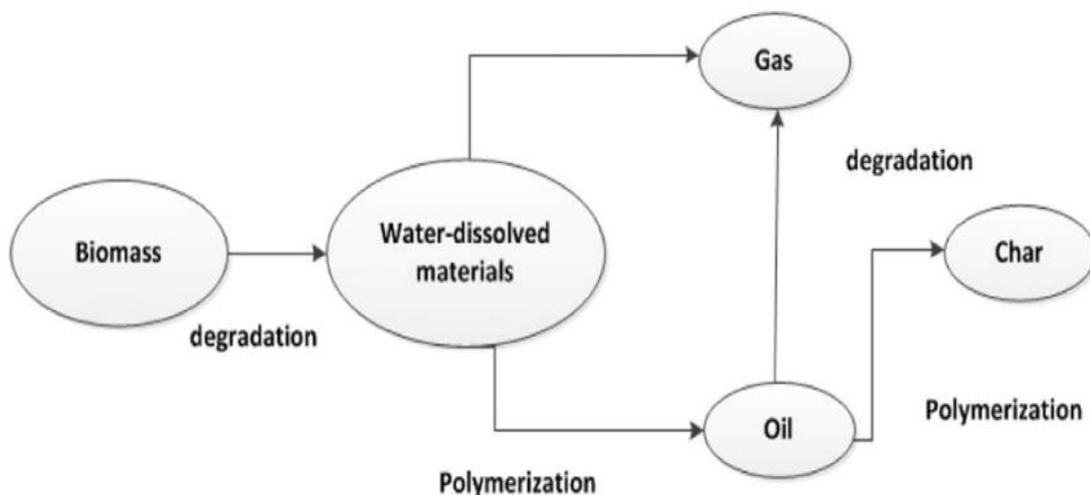


Figura 14, cammino di reazione della liquefazione idrotermale

Convenzionalmente, la liquefazione idrotermale opera in temperature comprese nel range 280-370 °C e pressioni dell'ordine di 10-25 MPa, e rispetto agli altri processi di conversione energetica della biomassa, permette di ottenere un buon recupero termico, favorito anche dal fatto che le reazioni avvengono in ambiente acquoso [19].

Al termine della reazione di HTL si assiste alla formazione di quattro fasi:

- Fase gassosa, che può essere utilizzata per produrre gas di sintesi;
- Fase acquosa, che può essere in parte ricircolata al reattore per ridurre l'apporto di acqua dall'esterno e aumentare la resa in bio-olio, e in parte utilizzata come punto

- di partenza per processi che hanno come obiettivo la produzione di gas ricchi di idrogeno o metano, come il reforming e la gassificazione idrotermale catalitica;
- Fase solida, ossia bio-char, che può essere utilizzato come fertilizzante;
 - Fase oleosa, ossia bio-olio che non può essere utilizzato direttamente come combustibile alternativo a quelli derivanti da fonti fossili, ma necessita di trattamenti di upgrade come il cracking catalitico o l'idrocracking, che non sono complicati dal momento che l'olio ottenuto da HTL presenta minor contenuto di ossigeno e umidità rispetto all'olio derivante da pirolisi, fattori che andranno ad aumentare la qualità come combustibile dell'olio post-upgrade [19].

Properties	Liquefied bio-oil from swine manure [21]	Pyrolysis bio-oil from wood [39]	Heavy petroleum fuel oil [40]
Moisture content (wt%)	2.37	15–30	0.1
pH	–	2.5	–
Specific gravity	1	1.2	0.94
Elemental composition (wt%)			
	C 72.58	54–58	85
	H 9.76	5.5–7.0	11
	O 13.19	35–40	1.0
	N 4.47	0–0.2	0.3
Ash	0.78	0–0.2	0.1
HHV(MJ/kg)	36.05	16–19	40
Viscosity(at 50 °C)(cP)	843	40–100	180
Solids (wt%)	–	0.2–1	1
Distillation residue (wt%)	63	Up to 50	1

Figura 15, confronto delle proprietà dei bio-oli prodotti da liquefazione idrotermale del letame suino e pirolisi del legno e dell'olio pesante da petrolio, tratto da [20]

Da figura 15 è possibile notare che le migliori proprietà combustibili sono attribuibili all'olio pesante, che però viene prodotto da fonti fossili per cui l'obiettivo è cercare di produrre un bio-olio le cui proprietà tendano a quelle dei combustibili derivanti dalle risorse non rinnovabili. Si nota come l'olio derivante da HTL presenti minor contenuto di umidità e minor contenuto di ossigeno rispetto all'olio pirolitico, e si tratta di parametri fondamentali per stabilirne la qualità. Il potere calorifico superiore del bio-olio da HTL è sensibilmente superiore a quello dell'olio da pirolisi e si avvicina molto a quello dell'olio pesante da petrolio. L'unico problema è dato dalla viscosità troppo elevata (circa otto volte superiore del bio-olio da pirolisi) che però può essere attenuato sottoponendo il bio-olio a processi di upgrade. Si nota quindi come il bio-olio prodotto tramite liquefazione idrotermale presenti delle proprietà che lo rendono più idoneo all'utilizzo come combustibile.

2.4 Parametri operativi influenzanti l'HTL

I parametri operativi che influenzano il processo di liquefazione idrotermale e, in particolare, la resa in bio-olio, sono diversi, e i più importanti sono: la temperatura a cui il processo viene condotto, il tempo di reazione o tempo di residenza della biomassa nell'ambiente di reazione, l'uso del catalizzatore e la tipologia utilizzata, il tipo di solvente impiegato e il rapporto tra acqua e biomassa. Anche struttura e composizione della biomassa influenzano la quantità di bio-olio prodotto.

2.4.1 Temperatura

È il parametro dominante del processo di liquefazione idrotermale, ed influenza fortemente la resa in bio-olio e le proprietà di quest'ultimo. Diversi studi condotti su differenti specie di biomassa legnosa hanno mostrato che la resa in bio-olio aumenta al crescere della temperatura operativa, raggiungendo un massimo. Oltre questo valore di temperatura, si ha invece una diminuzione della resa. Ciò è dovuto al fatto che entrano in competizione le due reazioni principali che caratterizzano l'HTL, ossia l'idrolisi e la ri-polimerizzazione. Aumentando la temperatura oltre il valore ottimale, prevalgono le reazioni di ri-polimerizzazione come condensazione o ciclizzazione dei composti che compongono la fase liquida oleosa che si ricombinano formando delle sostanze a più alto peso molecolare, favorendo la produzione di char a discapito della resa in olio. Si verificano anche delle reazioni di cracking degli idrocarburi gassosi prodotti durante la reazione, che sortiscono lo stesso effetto. Un'altra possibile spiegazione fornita dalla letteratura risiede nello step iniziale della liquefazione idrotermale, ossia la depolimerizzazione dei macrocostituenti della biomassa, come emicellulosa e lignina. Si è ipotizzato infatti che tale step sia endotermico a basse temperature ed esotermico a temperature più elevate [23]. È stato anche evidenziato che temperature troppo elevate, in particolare al di sopra delle condizioni critiche relative al solvente impiegato, aumentano anche la resa in gas mentre mantenendosi in condizioni subcritiche è la resa in bio-olio ad essere favorita [22]. Tutti gli studi condotti hanno mostrato che la temperatura in corrispondenza della quale si ottiene la resa ottimale in olio dipende dal tipo di biomassa impiegato, dall'uso del catalizzatore e dal solvente utilizzato per condurre la reazione, ma l'andamento osservato per la resa in funzione della temperatura risulta essere sempre lo stesso.

2.4.2 Uso del catalizzatore

Secondo diversi studi, l'utilizzo di un catalizzatore nel processo di liquefazione idrotermale può rivelarsi un fattore chiave per incrementare significativamente la resa in bio-olio. In particolare, la catalisi omogenea risulta la più indicata per condurre l'HTL, motivo per cui i catalizzatori più applicati e studiati sono Na_2CO_3 , H_2SO_4 , K_2CO_3 , FeSO_4 , Fe, FeS, HCl. Fra questi, il più utilizzato è l'acido solforico H_2SO_4 . Se come "feedstock" si utilizza della biomassa di scarto, è risultato che i catalizzatori più impiegati sono principalmente degli idrossidi di metalli, come $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il ruolo del catalizzatore è principalmente quello di sopprimere le reazioni che portano alla formazione del char, ossia le reazioni di condensazione e ri-polimerizzazione che porterebbero i composti che caratterizzano la fase oleosa a ricombinarsi per formare dei composti ancora più pesanti che andrebbero ad aumentare la resa nella fase solida, a discapito della resa in olio [23]. Altri studi condotti in tale direzione hanno mostrato che l'aggiunta del 5% di NaOH rispetto alla quantità in peso di biomassa determina un aumento della resa in olio del 16 % rispetto alla reazione condotta in assenza di catalizzatore. I catalizzatori a base ferro come FeS e FeSO_4 sono stati studiati come catalizzatori eterogenei per la liquefazione idrotermale di fanghi di depurazione

provenienti dalla rete fognaria. Da tali studi è risultato che con questi catalizzatori si ottengono rese in olio più elevate rispetto all'impiego di catalizzatori alcalini e all'assenza di catalizzatore, e ciò è dovuto al fatto che i catalizzatori a base ferro sembrano migliorare il trasferimento dell'idrogeno tra i solventi donatori di idrogeno e i frammenti ottenuti dalla depolimerizzazione della biomassa, portando alla stabilizzazione di questi ultimi e incrementando la resa in bio-olio [22]. Tuttavia, altri catalizzatori eterogenei come Pd, Pt o Ru supportati su CoMo, ma anche catalizzatori a base Ni, Pt, Ni/SiO₂, sebbene posseggano delle ottime proprietà catalitiche, presentano anche diversi difetti dovuti a sinterizzazione, avvelenamento e limitazioni del trasporto di materia, che in ambito di liquefazione idrotermale fanno sì che non ci sia un aumento di resa in olio per quanto riguarda la biomassa legnosa e i fanghi di depurazione. Dunque, l'impiego del catalizzatore può avere effetti sia positivi che negativi, ed è da valutare in base al tipo di biomassa impiegata per condurre l'HTL [23]. Inoltre, il recupero del catalizzatore è un altro aspetto da tenere in considerazione, poiché risulta particolarmente problematico data la difficoltà per quanto riguarda la separazione delle fasi prodotte.

2.4.3 Tempo di residenza

Esso è definito come l'intervallo di tempo durante il quale si mantiene la temperatura massima a cui è condotta l'HTL, ossia la temperatura di reazione scelta, senza contare dunque il tempo trascorso per riscaldamento e raffreddamento. È stato mostrato che tale parametro influenza molto la conversione totale della biomassa e la resa nelle varie fasi prodotte. Secondo gli studi condotti su tale aspetto, un aumento del tempo di residenza entro una certa soglia fa crescere la resa in bio-olio, e tale soglia dipende dalle condizioni operative scelte, dal tipo di catalizzatore (se impiegato), e dalla tipologia di biomassa scelta come feed. Superando questa soglia si riscontra un effetto negativo sulla resa in olio, per diverse ragioni: reazioni di cracking dei prodotti liquidi per formare composti che arricchiscono la fase gas e reazioni di condensazione, cristallizzazione e ri-polimerizzazione dei prodotti liquidi per formare char [23]. Inoltre, è stato determinato tramite altri studi che l'influenza del tempo di permanenza è correlata anche alla temperatura. Li et al. [23] hanno dimostrato questo aspetto conducendo la liquefazione idrotermale sulla paglia di riso prima a basse temperature e poi ad elevate temperature. Nel primo caso si è riscontrato che la resa in gas e in liquido dapprima cresce all'aumentare del tempo di residenza per poi decrescere se esso viene mantenuto in aumento. Ad elevate temperature invece, l'andamento delle rese è più fluttuante. Riguardo alla biomassa di scarto, è stato verificato tramite altri studi che il tempo di permanenza ottimale per l'HTL dello stelo di granoturco è di 30 minuti, per il letame suino di 15 minuti, per la polvere di carta di 120 minuti [23]. Ciò dimostra che non è possibile determinare in maniera univoca un tempo di permanenza ottimale per massimizzare la resa in bio-olio, poiché esso è influenzato sia dalla temperatura che dalla composizione della biomassa impiegata.

2.4.4 Natura chimica del solvente impiegato

L'uso del solvente e la sua natura chimica sono aspetti ampiamente studiati in letteratura per quanto riguarda la liquefazione idrotermale delle biomasse. Il solvente più utilizzato è l'acqua poiché risulta il più economico e il meno impattante sull'ambiente. Nelle condizioni operative in cui l'HTL è condotta, l'acqua si trova in condizioni subcritiche e risulta avere un triplo ruolo: funge da solvente, da reagente e da catalizzatore, favorendo le reazioni coinvolte e aumentando la solubilità dei composti che in condizioni ambiente non sarebbero solubili in acqua [23]. Tuttavia, sono stati studiati anche altri solventi, in particolare etanolo e metanolo che possiedono temperatura e pressione critica inferiori a quello dell'acqua, oltre

che una costante dielettrica e un punto di ebollizione più bassi. Questi fattori fanno sì che etanolo e metanolo risultino dei solventi molto promettenti per la produzione di idrocarburi di alto valore tramite la liquefazione idrotermale di biomasse, potendo condurre il processo in condizioni meno spinte. Gli studi di Liu e Zhang [23] avevano come obiettivo quello di comparare l'efficacia di acqua, etanolo e metanolo sull'HTL del legno di pino, mostrando che effettivamente si ha un aumento della resa in olio utilizzando etanolo e metanolo. Altri studi però (Cheng S. et al. [23]) hanno rilevato la situazione opposta utilizzando come feed la segatura di pino, mostrando che l'acqua in condizioni di elevata temperatura e pressione favorisce di più l'aumento di produzione di bio-olio rispetto agli altri due solventi. Sono stati condotti studi anche sull'HTL di biomassa erbosa utilizzando etanolo, metanolo e acetone, mostrando che in tal caso il solvente migliore risulta essere l'acetone, senza però verificare l'effetto dell'acqua. In tutti questi studi si è visto che la natura chimica del solvente influisce non solo sulla resa in fase liquida ma anche sulla distribuzione dei composti che la caratterizzano [23]. È stato investigato anche l'impiego di più solventi insieme, che è risultato essere più positivamente impattante sulla resa in olio rispetto all'utilizzo di un solo solvente. Pertanto, sono diversi i solventi che possono essere utilizzati: per la biomassa legnosa sia l'acqua che solventi organici come etanolo e metanolo risultano essere efficaci; per le biomasse di scarto l'acqua risulta essere poco efficace mentre con gli alcoli si ottengono buoni risultati; anche per condurre l'HTL di biomassa marina, ossia le microalghe, preferibile utilizzare gli alcoli [23]. Anche in tal caso, la scelta del solvente è da considerare in base agli altri parametri operativi e alla tipologia della biomassa.

2.4.5 Rapporto tra solvente e biomassa

Molte ricerche si sono focalizzate sull'influenza del rapporto tra solvente impiegato e biomassa alimentata al processo di HTL, dove il solvente oggetto di studio è rappresentato dall'acqua. Dal momento che l'acqua è contenuta in tutti i tipi di biomasse con contenuto variabile a seconda della tipologia, in questi studi si è tenuto conto anche di questo contributo. Ciò che è emerso è che all'aumentare della quantità di biomassa rispetto al solvente si riscontrano delle diminuzioni della resa in bio-olio; al contrario, aumentando la quantità di solvente alimentato al processo rispetto a quella della biomassa la resa aumenta, anche se è da tenere in conto che un maggiore utilizzo di solvente, in questo caso acqua, comporta una spesa energetica maggiore per il raggiungimento delle condizioni operative richieste dal processo e per i processi down-stream relativi allo smaltimento della fase acquosa prodotta. Questi risultati sono stati ottenuti da Qu et al. [23] utilizzando una biomassa proveniente da *Cunninghamia lanceolata*, una specie di albero della famiglia dei cipressi. Gli stessi risultati sono stati ottenuti da Cheng et al. [23] conducendo l'HTL sulla segatura di pino bianco. Per quanto riguarda la biomassa marina invece, è emerso che vi è una soglia del rapporto biomassa/acqua oltre la quale si ha una minor resa in olio [23]. Anche in questo caso, dunque, l'effetto della quantità di biomassa rispetto al solvente sulla resa in bio-olio è correlato ad altri fattori ossia condizioni operative e tipo di biomassa utilizzato per condurre il processo di HTL.

Raw materials	Reactor capacity	Temp. (°C)	Pressure (Mpa)	Time (min)	Oil Yield ^d (wt%/VS)	Heating value (MJ/kg)
a) Woods						
Beech	-	277-377	-	25	16.8-28.4%	27.6-31.3
Spruce	-	277-377	-	25	13.8-25.8%	28.3-33.9
Pine Sawdust	0.2 L	280	-	15	7.2-11.3%	-
b) Agricultural residues						
Corn stalk	0.3 L	300	10	30	28.3%/VS	29.7
Rice husk	0.3 L	300	10	30	28.8%/VS	30.8
Rice straw	1.0 L	260-350	6-18	3-5	13.0-38.35%	27.6-35.8
c) Organic wastes						
Swine manure	1 L autoclave	260-340	5-17.8	0-90	14.9-24.2%	36.1
Swine manure	Continuous mode	285-305	9-12	40-80	35-70%/VS	25.2-33.1
Cattle manure	1.8 L autoclave	270-350			27.97-48.78%/VS	35.5
Sewage sludge	20 kg/h.	300-360	10-18	5-20	-	30-35
d) Aquatic plants						
Duckweed	1 L autoclave	250-374	4.1-22.1	5-90	10-30.3%	33.95
Algae	2 L autoclave	200-300	8.9-10.3	30-120	24-39.4%	21.3-38.5

Figura 16, rese e poteri calorifici del bio-olio prodotto da HTL da vari tipi di biomasse, tratto da [20]

Dalla figura soprastante (figura 16) è possibile osservare la resa e il potere calorifico del bio-olio ottenuto dalla liquefazione idrotermale di diverse tipologie di biomassa, in funzione delle condizioni operative in termini di temperatura, pressione e tempo di residenza. Il potere calorifico più elevato è ottenuto trattando il letame suino, per via del suo elevato contenuto di carbonio; infatti, il potere calorifico di un combustibile migliora all'aumentare del suo contenuto di carbonio. Le rese sono variabili dal momento che, oltre a dipendere dalla tipologia del "feedstock", sono molto influenzate dalle condizioni operative a cui il processo è condotto.

2.4.6 Struttura e composizione chimica della biomassa

Le proprietà dei prodotti derivanti dalla liquefazione idrotermale della biomassa dipendono dalla natura chimica e dalla composizione della stessa. Infatti, i vari costituenti della biomassa si comportano diversamente durante le reazioni termochimiche, influenzando la distribuzione delle rese nelle varie fasi. In particolare, un maggior contenuto di cellulosa ed emicellulosa migliora la resa in olio mentre la presenza di lignina favorisce la produzione di char [22]. Questo aspetto deriva dal fatto che ad elevate temperature (superiori a 330 °C) vengono favorite reazioni come la ri-polimerizzazione e ciclizzazione dei costituenti della lignina, da cui si ottengono composti pesanti tipicamente riconducibili alla fase solida. Cellulosa ed emicellulosa invece si degradano a temperature inferiori aumentando la produzione di composti che arricchiscono la fase gassosa e quella liquida [22]. Inoltre, le proprietà del bio-olio in termini di composizione dipendono dalla struttura del feedstock: da biomasse caratterizzate da una struttura più disordinata ed eterogenea si ottengono oli con un maggior contenuto di ossigeno e umidità e quindi di qualità inferiore; per questo è importante pretrattare la biomassa prima della reazione con l'obiettivo di conferirle una struttura più omogenea [22].

2.5 Proprietà dell'acqua come solvente per l'HTL

Il decorso delle reazioni chimiche che avvengono in ambiente acquoso è strettamente correlato alle proprietà del solvente, che dipendono dalle condizioni impiegate in termini di temperatura e pressione. Nel caso della liquefazione idrotermale delle biomasse, le condizioni operative fanno sì che l'acqua si trovi in condizioni subcritiche, conferendo a quest'ultima delle proprietà molto positive ai fini del processo.

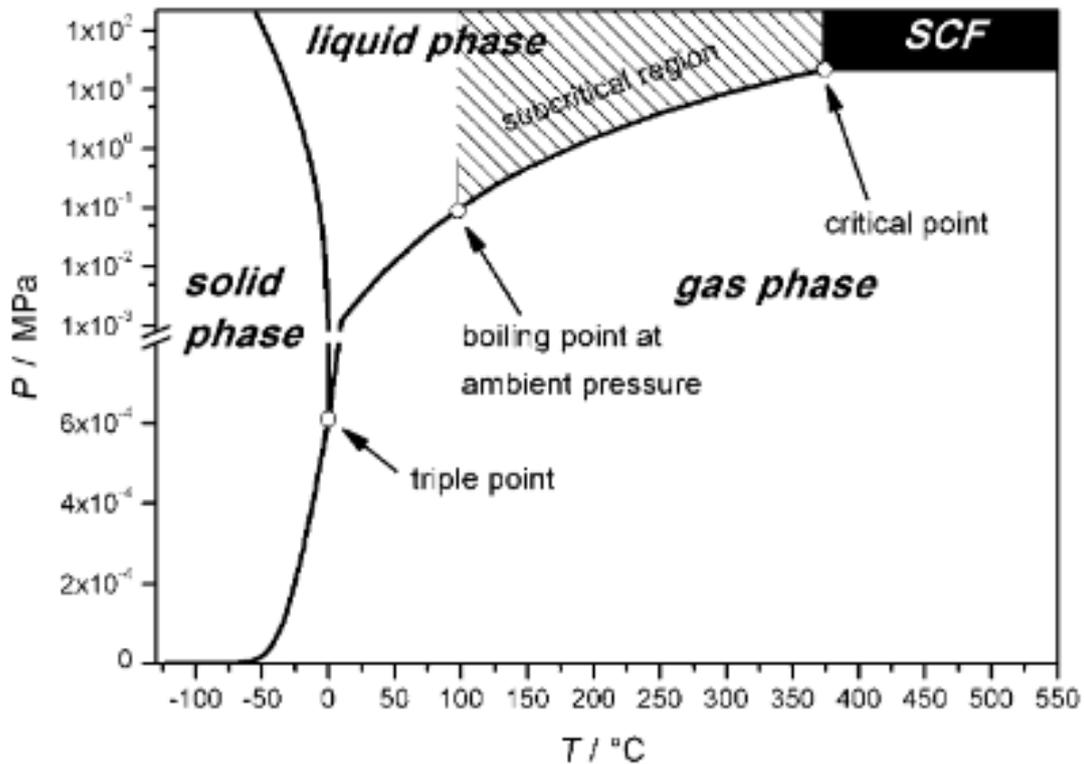


Figura 17, diagramma di fase dell'acqua [24]

2.5.1 Forza ionica e pH

All'aumentare della temperatura, il prodotto ionico dell'acqua K_w aumenta sensibilmente, ad esempio a 300 °C esso vale $10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (a 25 °C il suo valore è pari a $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) mentre, se la temperatura cresce ulteriormente, il prodotto ionico decresce molto velocemente. Ciò dimostra che in condizioni subcritiche, tutte le reazioni ioniche che coinvolgono le molecole d'acqua come reagenti, che è quello che succede nell'HTL, sono migliorate, ad esempio l'idrolisi di cellulosa ed emicellulosa nei rispettivi monomeri. Inoltre, reazioni che coinvolgono molecole organiche in solvente acquoso che normalmente avverrebbero solo a pH spinti, in condizioni subcritiche hanno luogo a valori di pH prossimi alla neutralità [24].

2.5.2 Costante dielettrica

La costante dielettrica dell'acqua diminuisce al crescere della temperatura a causa del minor numero di legami a idrogeno ordinati per molecola d'acqua, di conseguenza si ha la diminuzione della solubilità delle molecole polari, favorendo invece la solubilità delle molecole apolari; questo aspetto è fondamentale per le reazioni che caratterizzano la liquefazione idrotermale. Infatti, in questo modo vengono favorite le reazioni di idrolisi dei polimeri che costituiscono la struttura della biomassa [24].

2.5.3 Viscosità e mass transfer

La viscosità dell'acqua diminuisce fortemente all'aumentare della temperatura, e una minore viscosità del solvente migliora sensibilmente il trasferimento di materia per le reazioni chimiche, favorendo le reazioni che sono limitate da questo aspetto. In tali condizioni però, a causa del ridotto numero di legami a idrogeno fra molecole d'acqua, si può verificare la formazione di aggregati di molecole che fungono da barriera per la diffusione dei reagenti. Pertanto, risulta necessario annullare il più possibile questo fenomeno tramite la miscelazione, in modo tale da favorire l'omogeneità nell'ambiente di reazione [24].

2.5.4 Velocità di riscaldamento e gradienti termici

La capacità termica dell'acqua aumenta con la temperatura: ciò implica che è necessario trasferire ad essa una maggiore quantità di energia per riscaldarla ma, allo stesso tempo, essa cederà il calore ottenuto più lentamente. Per questo, è necessario impiegare delle tecnologie che permettano di ottenere delle velocità di riscaldamento elevate e limitare il più possibile i gradienti termici. Le temperature più alte si registrano alle pareti del reattore, per cui è necessario garantire una distribuzione uniforme della temperatura in tutto l'ambiente di reazione per evitare reazioni indesiderate, ad esempio l'elevata formazione di solido alle pareti che avverrebbe in condizioni tali per cui il trasferimento di calore tra le pareti del reattore e l'interno non fosse ottimale [24].

	Ambient temperature	Subcritical water	Supercritical water
Temperature [°C]	0–100	100–374	> 374
Vapor pressure [MPa]	0.003 (24 °C) ^[a]	0.1 (100 °C)–22.1 (374 °C) ^[a]	> 22.1 ^[a]
Aggregate state	liquid	liquid	no phase separation
Density [g cm ⁻³]	0.997 (25 °C) ^[a]	0.958 (101 °C, 0.11 MPa) ^[a] 0.692 (330 °C, 30 MPa) ^[b]	between gas-like and liquid-like densities, ^[c] for example, 0.252 (410 °C, 30 MPa) ^[b]
Viscosity [μPa s] ^[d]	L: 884 G: 9.9 (25 °C) ^[a]	L: 277 G: 12.3 (101 °C) ^[a] L: 50.4 G: 30.7 (371 °C) ^[a]	low ^[c]
Heat capacity C _p [J g ⁻¹ K ⁻¹] ^[d]	L: 4.2 G: 2.0 (25 °C) ^[a]	L: 4.2 G: 2.1 (101 °C) ^[a] L: 69 G: 145 (371 °C) ^[a]	1300 (400 °C, 25 MPa) ^[f]
Dielectric constant	78.5 (25 °C, 0.1 MPa) ^[e]	27.1 (250 °C, 5 MPa) ^[g] 18.2 (330 °C, 30 MPa) ^[b]	5.9 (400 °C, 25 MPa) ^[g] 10.5 (400 °C, 50 MPa) ^[g]
Compressibility	no	slightly increased, but still a liquid (at 370 °C) ^[b]	yes
Ion product K _w [mol ² L ⁻²]	10 ⁻¹⁴ (increasing to 10 ⁻¹² at 100 °C)	increases from 10 ⁻¹² (100 °C) to 10 ⁻¹¹ (300 °C) ^[e,h]	strongly decreasing to below 10 ⁻²⁰ (400 °C) and below 10 ⁻²³ (550 °C); increases slightly with p ^[h]

Figura 18, proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche e supercritiche [24]

2.5.5 Corrosione

Le proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche rendono quest'ultima più corrosiva, e molte tecnologie reattoristiche risentono di questo effetto. La corrosività dell'acqua aumenta ancora di più in condizioni supercritiche, e ciò rappresenta una grossa limitazione all'impiego di apparecchiature che sfruttano acqua in tali condizioni. Per la liquefazione idrotermale, i materiali più utilizzati per quanto riguarda i reattori sono le leghe metalliche, ad esempio l'acciaio inossidabile. La corrosione di questi materiali ad opera dell'acqua porta alla liberazione di ioni metallici nell'ambiente di reazione che possono fungere da catalizzatori omogenei per le reazioni d'interesse. Tuttavia, questi aspetti richiedono ulteriori studi, in modo tale che si possano realizzare dei materiali sempre più resistenti all'effetto corrosivo dell'acqua in tali condizioni [24].

3. Materiali e metodi

3.1 Materiali utilizzati e preparazione della miscela reattiva

Nelle prove sperimentali i reagenti chimici impiegati sono glicina (GLY), acido oleico (OLE) e D-(+)-glucosio (GLU), acquistati da Sigma Aldrich, con purezze elevate (rispettivamente 99, 90, e 99.5 %). L'acqua distillata proviene dal laboratorio. La miscela reattiva viene preparata e successivamente posta in un becker da 250 mL prima di essere immessa al reattore. Il peso della soluzione è fisso a 200 g con una concentrazione di solido (percentuale in peso) del 5 % nel caso sia presente un singolo composto, 10 % nel caso di alimentazione con due composti (ad esempio 5%GLU-5%GLY oppure 5%GLY-5%OLE), 15 % se vi è presenza di tutti e tre i reagenti, ciascuno con concentrazione del 5% rispetto al peso della soluzione. Per garantire l'omogeneità della miscela reattiva si utilizza un bagno ad ultrasuoni impostato a temperatura ambiente, per evitare la formazione del corpo di fondo nel momento in cui si procede con il versamento dei reagenti nel becker contenente l'acqua e per mantenere l'acido oleico nella stessa fase degli altri composti. Il corpo di fondo tende a formarsi nel momento in cui non si procede ad una repentina miscelazione del glucosio una volta immesso nel becker già contenente l'acqua distillata, ed è importante evitare la sua formazione dal momento che, affinché vi siano condizioni ottimali in termini di fluidodinamica e mass transfer, è necessario garantire omogeneità della soluzione contenente i reagenti.

Le sostanze chimiche impiegate vengono utilizzate così come sono state ricevute.

3.2 Reattore Parr batch e fase di avvio della reazione

Le prove di HTL sono state condotte in un reattore Parr 4575A HP/HT da 500 mL, con vessel realizzato in Hastelloy-C e munito di un sistema di controllo Parr modello 4848 (figura 19). Il volume totale del reattore è di 567 mL includendo lo spazio di testa ed eventuali zone morte.



Figura 19, immagine reattore utilizzato per le prove di HTL

La temperatura viene misurata utilizzando una termocoppia di tipo J; la pressione è rilevata con un trasduttore Ashcroft type G2 che opera nel range 0-5000 psig. L'agitazione dell'ambiente di reazione avviene con una girante a flusso assiale, e la velocità di miscelazione è impostata a 510 rpm (giri al minuto) che corrisponde a due tacche sul controllore. Il reattore è anche dotato di una serpentina per il raffreddamento interno. Da PC situato in una postazione sotto al reattore (figura 20), tramite software fornito dall'azienda Parr è possibile monitorare nel tempo i valori di temperatura e pressione ed è possibile modificare i parametri del controllore.



Figura 20, sistemazione del controllore e del monitor, sotto la postazione del reattore

L'inertizzazione dell'ambiente di reazione avviene tramite l'immissione di elio per tre volte consecutive ad una pressione di 6 bar, sfiatando fino al raggiungimento della pressione atmosferica tra un'immissione e l'altra. Dopo quest'operazione, si ha l'immissione di elio a 2 bar che è la condizione iniziale di pressione scelta per condurre le prove, dopo di che si verifica la tenuta del reattore visualizzando se sul display del controllore il valore di pressione rimanga fisso a 2 bar. Dopo aver sistemato la camicia riscaldante intorno al reattore, si imposta il valore di set point della temperatura che viene impostato da PC o manualmente dal controllore (i valori scelti sono 200, 250, 300 e 350 °C). Il valore massimo di pressione accettabile è 180 barg, che se superato aziona il blocco automatico del sistema di riscaldamento. L'avvio del riscaldamento e del sistema di agitazione avvengono dopo aver azionato il controllore PID. Il tempo di reazione scelto è di 1 h, che parte nel momento in cui la temperatura misurata dalla termocoppia raggiunge il valore di set point impostato precedentemente. Una volta trascorso il tempo di reazione, il sistema di controllo viene impostato in modalità manuale e si ha l'attivazione del circuito di raffreddamento, in particolare l'acqua corrente proveniente dalla linea idrica del laboratorio viene in parte deviata verso la serpentina mentre il raffreddamento del motore della girante avviene in modo continuo tramite una linea parallela. Il circuito dell'acqua della serpentina termina con la presenza di uno scambiatore di calore a spirale, la cui funzione è garantire la totale condensazione dell'acqua nella linea per evitare il rilascio nell'ambiente circostante di vapore ad alta temperatura.

3.3 Work-up post reazione

Una volta che, dopo la reazione, si è ottenuta stabilità per quanto riguarda i valori di temperatura e pressione, e dopo la registrazione di questi ultimi, avviene il prelievo della

fase gas prodotta utilizzando una siringa da 60 mL, che verrà poi analizzata al μ -GC. Prima di effettuare il prelievo da mandare in analisi è necessario prelevare il gas e sfiatare in atmosfera dalla siringa per tre volte, in modo tale da rimuovere eventuali contaminazioni di prove precedenti. Dopo aver raccolto il gas, si spegne la girante e si pressurizza con 1.5 bar di elio per poi depressurizzare fino alla pressione atmosferica tramite la valvola di sfiato collegata alla linea del gas che dà all'ambiente esterno. Una volta eseguite queste azioni, è possibile aprire il reattore.

La separazione delle fasi avviene dapprima versando il contenuto del vessel in un becker da 250 mL, previa taratura del filtro da utilizzare per la separazione solido-liquido tramite filtrazione. Quest'ultima viene condotta utilizzando una pompa da vuoto settata a 900-950 mbar in modo tale da non avere un vuoto troppo spinto che causerebbe la perdita dei composti più volatili. Dopo la filtrazione, la fase acquosa ottenuta (AP) viene versata in un becker da 250 mL per poter essere poi pesata, previa taratura del becker.

In contemporanea alla filtrazione si effettua la pulizia del reattore utilizzando etilacetato, in modo tale da raccogliere gli eventuali residui di fase oleosa e solida contenuti nel vessel e depositatesi sulla serpentina di raffreddamento e sulla girante. Questa operazione si effettua manualmente, tramite l'utilizzo di una spatola o di un cucchiaino, e i residui ottenuti vengono raccolti in un becker contenente già etilacetato in modo da solubilizzarli; tale becker, contenente anche la girante, viene posto nel bagno a ultrasuoni in modo tale che si abbia la separazione tra fase oleosa e fase solida. Si procede poi con un'altra filtrazione sottovuoto utilizzando lo stesso mezzo filtrante usato per la fase acquosa, ottenendo separazione tra fase oleosa e fase solida. Il solido ottenuto deve essere essiccato e poi raccolto e a tale scopo il filtro viene lasciato in stufa per almeno una notte ad una temperatura di 105 °C, con lo scopo di eliminare tutto il liquido di cui il solido è impregnato.

A questo punto della procedura si sono ottenute quattro fasi:

- Fase gassosa, analizzata tramite gas cromatografia al μ -GC;
- Fase solida denominata "SOLIDO";
- Fase oleosa, più pesante, ottenuta in seguito al lavaggio del reattore e denominata "B-S" o "CRUDE-S";
- Fase acquosa denominata "AP" in cui sono presenti dei composti da estrarre che andranno a costituire una fase oleosa più leggera, denominata "B-AP" o "CRUDE-AP".

Per quanto riguarda la fase acquosa, ne viene misurato prima il pH e poi si procede con un'estrazione liquido-liquido in un imbuto separatore da 250 mL utilizzando dietiletere, un solvente immiscibile con l'acqua. L'obiettivo di questa operazione è l'estrazione dalla fase acquosa di composti che andranno a formare una fase oleosa solubilizzata in dietiletere. A tal scopo, si utilizza una quantità di solvente pari al quantitativo di fase acquosa da trattare, ma si suddivide l'operazione in tre estrazioni, nelle quali si utilizza un quantitativo di dietiletere pari a un terzo del totale. In questo modo è possibile aumentare l'efficienza di estrazione della fase oleosa dall'acqua. Si versa dunque la fase acquosa nell'imbuto separatore e successivamente il dietiletere, si pone in agitazione il sistema per favorire la miscelazione delle fasi. Una volta posto in quiete il sistema, si osserva la formazione dell'interfaccia fra le due fasi e tramite l'apertura del rubinetto si raccoglie in un becker l'acqua che esce dal fondo dell'imbuto, essendo la fase più pesante, mentre la fase oleosa viene posta in un altro becker. L'acqua raccolta viene reimpressa nell'imbuto separatore per condurre altre due operazioni di estrazione. A questo punto, si sono ottenute due fasi: la

fase oleosa solubilizzata in dietilere, denominata “B-AP” o “CRUDE-AP”, e la fase acquosa raffinata denominata “AP-EX”. Quest’ultima viene in parte raccolta in una provetta Falcon successivamente avvolta con del parafilm in corrispondenza del tappo per poter essere conservata in freezer, e si procede con un campionamento della fase acquosa raffinata in una vial da 2 mL che verrà poi analizzata tramite HPLC, previa diluizione se il pH è superiore a 8. Ciò che rimane nel becker dopo queste due operazioni, viene smaltito in laboratorio.

La fase oleosa “B-AP” viene sottoposta a disidratazione utilizzando del solfato di sodio, con l’obiettivo di eliminare tutta l’eventuale acqua residua dal processo di estrazione, per non contaminare le analisi che verranno svolte successivamente. Dunque, se ne versa nel becker una quantità tale da poter visualizzare la formazione di un corpo di fondo, e se miscelando si nota che non si ha più la formazione di agglomerati di particelle di solfato, allora si è avuta l’eliminazione di tutta l’acqua residua. Quindi, si procede con una filtrazione utilizzando un imbuto di vetro e del cotone per separare la fase liquida da quella solida, e nel becker in cui è presente il solfato di sodio idratato, si versa del dietilere fresco per “lavarlo”, ossia per recuperare eventuali residui della fase oleosa disidratata precedentemente. Successivamente si effettua un’altra filtrazione e si smaltisce il solfato di sodio. Il dietilere ottenuto, anidro, viene versato in un pallone da 250 mL previa taratura, per essere sottoposto ad un processo di distillazione sottovuoto in modo tale da separare il solvente dalla fase oleosa. Tale operazione viene condotta utilizzando l’apparecchiatura Laborota 4000eco fornita da Heidolph: inizialmente si imposta la temperatura del bagno termostatico a 40 °C, per poi inserire il pallone nel bagno ponendolo in rotazione tramite la macchina, e infine si raggiunge gradualmente una pressione di 550 mbar variando il set-point della pompa da vuoto. È importante non scendere oltre questo valore di pressione per evitare il trascinarsi di fase oleosa nel distillato a causa dell’evaporazione del dietilere, che è fortemente volatile già a pressione e temperatura ambiente. Il dietilere separato viene smaltito in laboratorio come sottoprodotto infiammabile, mentre la fase oleosa rimasta nel pallone viene pesata e diluita con etilacetato. Dapprima si effettua una diluizione 1:10 direttamente nel pallone che contiene la fase “B-AP” per poi procedere con un’altra diluizione 1:10 utilizzando un matraccio. La fase oleosa così ottenuta viene campionata in una vial da 2 mL che viene successivamente inviata in analisi al GC-massa.

Il work-up relativo alla fase oleosa più pesante, ossia il “B-S”, è costituito sostanzialmente dalle stesse fasi a cui è stata sottoposta la fase oleosa “B-AP”. Le uniche differenze riguardano il fatto che, durante la fase di disidratazione, per “lavare” il solfato di sodio idratato post-filtrazione, si utilizza etilacetato ricavato dalla distillazione sottovuoto del “CRUDE-S” che viene condotta con l’obiettivo di risparmiare l’utilizzo dell’etilacetato fresco, di conseguenza non è necessario condurre la distillazione fino ad avere completa separazione tra le fasi. L’altra differenza risiede nella pressione da impostare sulla pompa da vuoto per ottenere la completa separazione tra l’etilacetato e la fase oleosa pesante, che è di 150 mbar.

Il valore di pressione settato sulla pompa da vuoto per la distillazione è stato ricavato per tentativi, osservando la pressione alla quale non si hanno modifiche per quanto riguarda la massa di olio, sia per la fase “B-AP” che per la fase “B-S”.

L’etilacetato ottenuto come distillato viene raccolto come solvente da utilizzare per la pulizia della vetreria.

Dopo aver condotto le analisi sui campioni di fase oleosa ed esaminato i risultati, ciò che resta delle fasi oleose post-diluizione viene inserito in delle boccette di vetro, che vengono chiuse con del parafilm in corrispondenza del tappo, per poi venir conservate in freezer.

La procedura illustrata per la separazione delle fasi ottenute dalla reazione presenta un ulteriore step nel momento in cui fra i reagenti è presente l'acido oleico. La vial da 2 mL utilizzata per il campionamento viene riempita con 0.9 mL di fase oleosa diluita e 0.1 mL di N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetammide (BSTFA), un composto chimico che funge da tracciante per i prodotti derivanti dell'acido oleico originati in seguito alla liquefazione idrotermale. Il suo scopo è quello di far sì che, durante l'analisi al GC-massa, non si perdano i labili gruppi funzionali dei derivati dell'acido oleico che vengono derivatizzati dal gruppo trimetilsilile che è molto più stabile e quindi protegge i gruppi più reattivi permettendo ai derivati dell'acido oleico di essere rintracciati durante l'analisi. Prima di inviare il campione contenente olio diluito con etilacetato fresco e BSTFA bisogna miscelare il contenuto della vial per 1 h a 70 °C e a tal scopo si utilizza una piastra magnetica riscaldante. Prima di porre la vial sulla piastra è necessario inserire una piccola girante magnetica per mantenere il sistema in agitazione e sigillare il campione con del parafilm, essendo il BSTFA una sostanza molto volatile. Trascorso questo tempo, è possibile inviare il campione al GC-massa per l'analisi.

3.4 Reazioni “isolate” e “non isolate”

Allo scopo di valutare le interazioni tra le fasi derivanti dal processo di liquefazione idrotermale studiato in questo lavoro di tesi, sono state effettuate delle prove differenti rispetto a quelle descritte nei paragrafi precedenti. Tali prove possono essere raggruppate in due categorie: prove “isolate” e prove “non isolate”, condotte utilizzando come reagenti glucosio (5 % GLU) e glucosio-glicina (5 % GLU-5 % GLY). Le reazioni “non isolate” consistono nel far reagire dapprima una delle due miscele reattive sopraccitate a 250 °C, e dopo aver raffreddato e prelevato la fase gassosa prodotta, si conduce una reazione a 350 °C senza aprire il reattore e separare le fasi. Le reazioni “isolate” consistono in un primo step costituito da una reazione a 250 °C, con apertura del reattore e convenzionale work-up che culmina nella separazione delle fasi. Il secondo step consiste nel far reagire ogni singola fase separatamente a 350 °C (eccetto il gas): in particolare, la fase acquosa raffinata “AP-EX” la si fa reagire tal quale previa rimozione del dietilere, parzialmente solubilizzato in essa, tramite evaporazione sotto cappa per una notte intera e con l'ausilio di una girante e di piastra magnetica per favorire la miscelazione. Per valutare se effettivamente si è avuta la rimozione del solvente, la fase acquosa è stata campionata due volte, rispettivamente prima e dopo l'evaporazione sotto cappa, e i campioni sono stati analizzati tramite cromatografia liquida HPLC (paragrafo 3.5.3). Le altre tre fasi, ossia fase solida “SOLIDO”, fase oleosa “B-AP” e fase oleosa “B-S”, vengono dapprima collocate in un becker contenente acqua distillata. Per coadiuvare il più possibile la miscelazione delle fasi oleose in acqua, si è utilizzato il bagno ad ultrasuoni con riscaldamento attivato. Il peso della miscela reattiva è di 200 grammi, ad eccezione del caso della fase acquosa raffinata “AP-EX”, in cui il peso finale della miscela reattiva è dato dalla somma dei singoli reagenti senza ulteriori diluizioni. Al fine di disporre di un quadro completo per quanto riguarda l'interazione delle fasi, sono state condotte altre tre prove per studiare l'interazione tra fase acquosa raffinata “AP-EX” e fase solida “CHAR”, tra fase acquosa raffinata “AP-EX” e le due fasi oleose “B-S” e “B-AP”, e infine tra fase solida “CHAR” e le due fasi oleose “B-S” e “B-AP”. Tutte le fasi sopra menzionate vengono fatte reagire a 350 °C e derivano da reazioni condotte a 250 °C con la miscela 5 % GLU.

3.5 Analisi delle fasi ottenute

3.5.1 Micro-GC

La fase gassosa prodotta in seguito alla reazione di liquefazione idrotermale viene analizzata tramite l'ausilio di un SRA Micro-GC, che è composto da due differenti colonne:

- Colonna Molsieve 5 A, che utilizza argon come carrier per identificare H₂, N₂, O₂, CO e CH₄ ad una temperatura di iniezione di 100 °C, mentre temperatura della colonna e pressione in testa alla colonna sono 85 °C e 1.93 bar rispettivamente;
- Colonna Pora PLOT U che usa come carrier elio e permette di identificare CO₂, C₂H₄, C₂H₂, H₂O, C₂H₆ e C₃H₈ con una temperatura di iniezione pari a 90 °C, temperatura della colonna di 80 °C e pressione in testa alla colonna pari a 2.07 bar.

Il segnale in uscita è rappresentato da un TCD, ossia “Thermal Conductivity Detector”. Ciò che succede è che la conducibilità termica è correlata alla composizione del gas che passa nel canale di misura, in particolare vi sono due canali: un canale attraversato dal gas da analizzare e un canale di misura in cui fluisce solo il carrier. I canali sono riscaldati per mezzo di una resistenza elettrica e la differenza di conducibilità termica fra il canale di misura e il canale di riferimento è misurata con un segnale che è proporzionale alla discrepanza. La scelta del gas da usare come carrier deve essere accurata, poiché per il funzionamento ottimale del TCD è necessario che vi sia una differenza consistente tra la conducibilità termica del gas di cui si desidera analizzare la composizione e la conducibilità termica del gas impiegato come carrier. Questo metodo di analisi è usato principalmente per il rilevamento di composti come aria, azoto, anidride carbonica, idrogeno, gas inorganici e ossidi di zolfo.

A livello operativo, si collega la siringa da 60 mL usata per prelevare il gas dal reattore alla linea d'ingresso del micro-GC. Dal PC si selezionano il metodo di analisi e il numero di prove da svolgere, che deve essere di almeno 6 poiché le prime prove saranno contaminate dal gas proveniente dalle prove effettuate precedentemente, e quindi verranno scartate. I parametri per l'identificazione e l'integrazione dei picchi restituiti dall'apparecchiatura sono i seguenti:

- “Absolute Slope” = 2, “Absolute peak width” = 0.5 per la colonna Molsieve 5A.
- “Absolute Slope” = 0.3, “Absolute peak width” = 0.5 per la colonna Pora PLOT U.

Il software fornisce in output un file di testo in cui sono presenti le percentuali in moli dei composti gassosi rilevati.

Si può effettuare una verifica a posteriori per verificare il corretto svolgimento delle analisi sul campione di gas, secondo tre modalità:

- 1) È possibile determinare la concentrazione di inerte rilevata dall'apparecchiatura conoscendo la quantità di gas inerte in entrata al reattore (pressione pari a 2 bar) e la pressione in uscita (equazione 3.5.1.1):

$$\frac{P_{in}}{P_{fin}} \approx y_{He,micro-GC} [-]$$

(3.5.1.1)

Si tratta di un'approssimazione che tuttavia permette di avere un'idea sulla corretta esecuzione dell'analisi;

- 2) Si valuta la presenza di aria nel canale di analisi tramite l'osservazione dei picchi relativi all'azoto e all'ossigeno durante l'esecuzione dell'analisi. Il limite massimo per l'azoto è nel range 7-10 %;
- 3) Si calcola l'errore relativo (equazione 3.5.1.3) tra il numero totale di moli di gas determinato a partire dal valore di pressione misurato dal trasduttore, dunque le moli ideali ($mol_{gas,id}$) tramite l'equazione 3.5.1.2, e il numero di moli totali derivante dall'analisi del micro-GC ($mol_{gas,GC}$):

$$mol_{gas,id} = \frac{P_{fin,trasd} * (V_{reatt,tot} - V_{fase,liq})}{R * T_{fin}} [mol] \quad (3.5.1.2)$$

con $V_{reatt,tot} = 56.6$ cL, $R = 8.314$ bar*cL/K*mol. Si calcola quindi l'errore relativo:

$$err,rel = \frac{mol_{gas,GC} - mol_{gas,id}}{mol_{gas,id}} * 100 [\%] \quad (3.5.1.3)$$

Se l'errore relativo calcolato risulta essere inferiore al 10 % in modulo, la prova è considerata accettabile. Se invece l'errore eccede questo range mantenendosi positivo, significa che è la pressione dal trasduttore è stata rilevata erroneamente o potrebbe esserci stata una perdita di gas. Nel caso in cui l'errore si mantiene negativo eccedendo il range, si è verificato un problema per quanto riguarda l'analisi al micro-GC che non ha identificato correttamente tutti i composti presenti nella fase gassosa dal punto di vista quantitativo.

3.5.2 GC-MS

L'analisi dei campioni contenenti le due fasi oleose ("CRUDE-S" e "CRUDE-AP") avviene per mezzo del gas cromatografo con rilevatore di massa (GC-MS) 5975C Series GC/MSD System fornito da Agilent Technologies. La macchina è dotata di una colonna capillare J&W 122-5532 con dimensioni 30 x 250 x 0.25 μ m. La portata di elio flussata nella colonna è pari a 0.487 mL/min, con un volume di campione iniettato di 0.5 μ L. Quest'apparecchiatura combina la gas cromatografia e la spettrometria di massa. In particolare, tramite la gas cromatografia avviene la separazione delle sostanze per via delle diverse proprietà chimiche che le caratterizzano, e ogni sostanza impiegherà un tempo diverso per eluire dalla colonna (tempo di ritenzione). Infine, tramite il rilevatore di massa è possibile misurare l'abbondanza dei composti che costituiscono il campione in base al loro rapporto massa/carica, dopo che essi sono stati ionizzati, e la misura avviene convertendo questo rapporto in un segnale elettrico. È necessario che nell'apparecchiatura sia mantenuto un vuoto molto spinto, per minimizzare gli urti tra le particelle ionizzate e altre molecole presenti in fase gas. Il metodo utilizzato per le analisi prevede che inizialmente la colonna sia a 40 °C, temperatura che viene mantenuta per 2 min. Vi è poi un riscaldamento di 15 °C/min finché non viene raggiunta la temperatura di 180 °C, mantenuta per 10 min. Trascorso questo tempo, si ha un ulteriore riscaldamento della colonna fino a raggiungere 230 °C con una velocità di riscaldamento di 3 °C/min, e tale temperatura viene mantenuta per 5 min. Infine si procede con un riscaldamento di 15 °C/min fino al raggiungimento della temperatura di 300 °C, con uno stallo di 2 min. Il tempo totale di analisi è pari a 50 min circa.

3.5.3 HPLC

I campioni di liquido relativi alla fase acquosa “AP” vengono sottoposti ad analisi HPLC, utilizzando un’apparecchiatura dell’azienda Shimadzu, costituita da una colonna Rezex ROA Organic Acid H+ (8 %) di diametro 7.8 mm e altezza di 300 mm. La fase mobile è rappresentata da una soluzione 5 mM di acido solforico (H₂SO₄). Il metodo utilizzato per l’analisi presenta le seguenti caratteristiche:

- Portata pari a 0.7 mL/min;
- Temperatura della colonna di 50 °C;
- Volume di iniezione di 10 µL.

Vengono utilizzati due detector:

- PDA (“photodiode array detector”) che opera nel range 190-380 nm, nel quale la luce prima attraversa il campione e successivamente attraversa il filtro il cui ruolo è la diffusione dello spettro sui fotodiodi;
- RID (“refractive index detector”) nella quale la misurazione deriva dalla differenza di rifrazione tra la fase mobile e il campione. La luce è emessa da una lampada di tungsteno ed è indirizzata verso due celle: quella di riferimento e quella associata al campione da analizzare. Non essendoci la necessità di avere sostanze cromofore nel campione, tale detector può essere adoperato per la rilevazione in fase acquosa di composti come trigliceridi, zuccheri e acidi di natura organica.

3.6 Metodo di calcolo

3.6.1 Calcolo delle rese massiche e della composizione del gas

I primi risultati che si possono ottenere sono quelli delle rese percentuali massiche calcolate rispetto alla quantità totale di reagenti immessa nella miscela reattiva (equazione 3.6.1.1). Dunque, il calcolo avviene per la fase GAS, per la fase solida CHAR, per le due fasi oleose B-S e B-AP e per la fase acquosa AP come complemento a cento, tramite l’equazione 3.6.1.2:

$$resa_{FASE} = \frac{massa_{FASE\ PROD}}{massa_{REAG}} * 100 \text{ [%]} \quad (3.6.1.1)$$

$$resa_{AP} = 100 - resa_{GAS} - resa_{CHAR} - resa_{B-S} - resa_{B-AP} \text{ [%]} \quad (3.6.1.2)$$

La massa dei prodotti in fase liquida e gassosa dipende dalle misurazioni effettuate tramite bilancia. Per quanto riguarda la fase gassosa, il calcolo della massa deriva dai risultati ottenuti dall’analisi al micro-GC, per ogni componente, in particolare dalla media aritmetica delle “N” misurazioni effettuate valide (di solito maggiori o uguali a 3). In questo modo si ottiene la composizione del componente j-esimo in volume (y) di tutto il gas prelevato dal reattore al termine della reazione (equazione 3.6.1.3):

$$y_j = \frac{\sum_{i=1}^N y_{j,i}}{N} \quad [\%] \quad (3.6.1.3)$$

Le moli gassose che corrispondono alle frazioni percentuali in volume espresse sopra si calcolano (equazione 3.6.1.6) tenendo in considerazione la presenza del gas inerte, le cui moli possono essere calcolate tenendo conto che la sua quantità in volume non varia durante la reazione, determinando poi le moli totali della fase gas (equazione 3.6.1.5). Si utilizza quindi la legge dei gas perfetti (equazione 3.6.1.4):

$$mol_{inerte} = \frac{P_{in,trasd} * (V_{reatt,tot} - V_{liq})}{T_{in} * R} \quad [\text{mol}] \quad (3.6.1.4)$$

$$mol_{GAS\ tot} = \frac{mol_{inerte}}{\frac{\bar{Y}_{inerte}}{100}} \quad [\text{mol}] \quad (3.6.1.5)$$

Si calcola quindi il numero di moli per ogni componente della fase gassosa:

$$mol_j = \frac{\bar{Y}_j}{100} * mol_{GAS\ tot} \quad [\text{mol}] \quad (3.6.1.6)$$

Lo step successivo consiste nel calcolare la massa di gas prodotto che si ottiene sottraendo il contributo massico dell'inerte e quello dovuto all'acqua che è evaporata durante la reazione alla quantità di gas che è stata rilevata alla fine della reazione (equazione 3.6.1.7):

$$massa_{GAS\ prod} = \sum_{j=1}^n (mol_j * MM_j) - mol_{inerte} * MM_{inerte} - mol_{acqua} * MM_{acqua} \quad [\text{g}] \quad (3.6.1.7)$$

La composizione del gas prodotto si calcola quindi come frazione molare j-esima rimuovendo i contributi dovuti all'inerte e all'acqua evaporata (equazione 3.6.1.8):

$$\bar{Y}_{j,prod} = \frac{mol_j}{mol_{GAS\ tot} - mol_{inerte} - mol_{acqua}} * 100 \quad [\%] \quad (3.6.1.8)$$

Si valuta anche la pressione parziale relativa a tutti i componenti della fase gassosa (equazione 3.6.1.9):

$$P_j = (P_{fin,trasd} - P_{in,trasd}) * \frac{\bar{Y}_{j,prod}}{100} \quad [\text{bar}] \quad (3.6.1.9)$$

3.6.2 Calcolo della concentrazione di ammoniacca e interpretazione dei risultati GC-MS

È necessario tener conto dell'azoto ammoniacale presente nella fase acquosa, calcolabile in base alle relazioni presenti nel kit. L'equazione che consente di calcolare la concentrazione di ammoniacca è la seguente (equazione 3.6.2.1):

$$c_{NH_3,AP} = \frac{V * MM_{NH_3}}{\epsilon * d * v} * F * \Delta A_{AP} \quad [g/L] \quad (3.6.2.1)$$

dove $V = 2.62$ mL che corrisponde al volume di liquido nella cuvetta, MM_{NH_3} è la massa molare dell'ammoniaca, “ ϵ ” rappresenta il coefficiente di estinzione dell'NADPH alla lunghezza d'onda di 340 nm che è pari a 6300 L/(mol*cm), “ d ” rappresenta il “light path” che è pari a 1 cm, “ v ” è il volume del campione che è uguale a 0.10 mL, ΔA_{AP} è il valore di differenza di assorbanza mediato ottenuto tramite l'analisi, e infine F rappresenta un fattore che tiene conto della diluizione applicata alla fase acquosa da analizzare. Conoscendo la concentrazione di ammoniaca nel campione di fase acquosa, il tenore massico di azoto ammoniacale lo si calcola con la seguente relazione (equazione 3.6.2.2):

$$m_{N-NH_3,AP} = c_{NH_3,AP} * \frac{m_{AP}}{\rho_{AP}} * \frac{MM_N}{MM_{NH_3}} * 1000 \quad [mg] \quad (3.6.2.2)$$

con $\rho_{AP} \approx 1000$ g/L che è la densità della fase acquosa.

Per quanto riguarda i risultati in termini di integrazione dei picchi ottenuti dalle analisi condotte al GC-MS sulle fasi oleose (B-S e B-AP), essi sono interpretati classificando i composti che caratterizzano le fasi oleose in due categorie: composti di classe primaria e composti di classe secondaria. Fanno parte della classe primaria tutti quei composti la cui struttura generale del composto da rilevare è identificabile nella struttura di un determinato gruppo di composti (in particolare benzene, furani, fenoli, aldeidi, chetoni, pirroli, pirazine, poliaromatici, piridine, ecc.). La classe secondaria invece si riferisce al fatto che la struttura secondaria del composto da rilevare possa essere identificata nella struttura secondaria di un determinato gruppo di molecole. Pertanto, un determinato composto può essere associato ad una classe primaria e ad una classe secondaria. Ad esempio, se come composto si considera la benzammide, ad esso sarà associata la classe primaria del benzene in quanto la sua struttura principale è rappresentata dal gruppo fenilico, mentre la classe secondaria sarà quella delle ammidi poiché è presente una catena secondaria ammidica. Dal punto di vista del calcolo delle aree dei picchi, la benzammide contribuisce sia al calcolo della percentuale dei composti benzenici che a quella dei composti ammidici e si avrà una differente rappresentazione grafica nell'istogramma (riempimento senza righe per la classe primaria e con righe per la classe secondaria). La somma totale delle percentuali rappresentanti le aree (100 %) deriva dalla somma delle percentuali dei composti di classe primaria e di classe secondaria.

3.6.3 Calcolo dell'effetto d'interazione tra i composti modello

L'individuazione degli effetti d'interazione fra i composti modello è fondamentale per la conoscenza dei meccanismi di reazione dell'HTL. Essi sono stati calcolati tramite un parametro denominato ϵ , impiegato anche in letteratura per lo stesso scopo. Tale parametro viene calcolato per ognuna delle quattro fasi ottenute dalle prove, mostrando gli effetti d'interazione sia in termini relativi che in termini assoluti. Il calcolo è stato effettuato sia per le prove di HTL condotte con miscela binaria (5% glucosio – 5% glicina, 5% glucosio – 5% acido oleico, 5% glicina - 5% acido oleico) e sia per quelle condotte con miscela ternaria, ossia con compresenza di tutti e tre i composti modello nella miscela reattiva (5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico). Le equazioni per la determinazione di ϵ nel caso

di miscela binaria, in termini relativi e assoluti, sono le seguenti (rispettivamente equazione 3.6.3.1 e 3.6.3.2):

$$\varepsilon_{fase,rel} = \frac{resa_{fase,x-y} - \left(\frac{resa_{fase,x} + resa_{fase,y}}{2} \right)}{\frac{resa_{fase,x} + resa_{fase,y}}{2}} \quad [\%] \quad (3.6.3.1)$$

$$\varepsilon_{fase,ass} = resa_{fase,x-y} - \left(\frac{resa_{fase,x} + resa_{fase,y}}{2} \right) \quad [\%] \quad (3.6.3.2)$$

in cui il parametro ε esprime l'effetto d'interazione tra i composti modello generici "x" e "y" come differenza (relativa o assoluta) tra la resa sperimentale verso una determinata fase ottenuta dalle prove con miscela binaria e la media delle rese ottenute dai singoli composti modello, ossia la sovrapposizione dei loro effetti. Un valore positivo di ε esprime un effetto sinergico verso la produzione di una determinata fase, mentre un valore negativo è indice di un antagonismo verso quella fase.

Lo stesso concetto vale per l'effetto d'interazione relativo e assoluto in merito alle prove con miscela ternaria (rispettivamente equazioni 3.6.3.3 e 3.6.3.4):

$$\varepsilon_{fase,rel} = \frac{resa_{fase,x-y-z} - \left(\frac{resa_{fase,x} + resa_{fase,y} + resa_{fase,z}}{3} \right)}{\frac{resa_{fase,x} + resa_{fase,y} + resa_{fase,z}}{3}} \quad [\%] \quad (3.6.3.3)$$

$$\varepsilon_{fase,ass} = resa_{fase,x-y-z} - \left(\frac{resa_{fase,x} + resa_{fase,y} + resa_{fase,z}}{3} \right) \quad [\%] \quad (3.6.3.4)$$

L'effetto d'interazione, in termini relativi e assoluti, è stato valutato anche tra le prove con solo acido oleico e la prova con miscela binaria 5% glucosio – 5% glicina, in modo tale da valutare più dettagliatamente l'effetto dell'acido oleico sugli altri composti modello (rispettivamente equazioni 3.6.3.5 e 3.6.3.6).

$$\varepsilon_{fase,rel} = \frac{resa_{fase,x-y-z} - \left(\frac{2 * resa_{fase,x-y} + resa_{fase,z}}{3} \right)}{\frac{2 * resa_{fase,x-y} + resa_{fase,z}}{3}} \quad [\%] \quad (3.6.3.5)$$

$$\varepsilon_{fase,ass} = resa_{fase,x-y-z} - \left(\frac{2 * resa_{fase,x-y} + resa_{fase,z}}{3} \right) [\%]$$

(3.6.3.6)

4. Risultati sperimentali e discussione

Sono state effettuate diverse prove utilizzando come reagenti glucosio, glicina e acido oleico. Un primo set di prove ha avuto come obiettivo l'investigazione delle interazioni fra i composti modello impiegati per condurre le reazioni di HTL, e in questo caso sono stati utilizzati tutti e tre i reagenti, sia singolarmente, che in miscele binarie e terziarie. Successivamente sono state svolte delle prove utilizzando alimentazioni a base di glucosio, glicina e glucosio-glicina, basate su un lavoro di tesi svolto precedentemente, replicandole in modo tale da verificare la consistenza dei risultati ottenuti. L'obiettivo di queste prove si riassume nel voler scoprire quali siano le interazioni fra le fasi prodotte dalle reazioni di HTL con le suddette alimentazioni. Infine, questo aspetto è stato ulteriormente approfondito per quanto riguarda il solo glucosio.

4.1 *Interazione tra i composti modello impiegati*

4.1.1 Risultati con alimentazione 5% glucosio

Questo set di prove si riferisce ad una alimentazione di 200 g al 5% di glucosio, e le prove sono state condotte a diverse temperature ossia 200, 250, 300 e 350 °C. Una volta raggiunta la temperatura di set point, quest'ultima è stata mantenuta per 60 minuti, tempo corrispondente al decorso della reazione di HTL. Le rese massiche ottenute da questo set di prove sono mostrate in figura 21. Si evidenzia una distribuzione abbastanza diversificata nelle varie fasi, con un massimo di resa in olio per la temperatura di 250 °C. A temperature superiori si ha un aumento della resa in gas, che si mantiene pressoché costante a temperature superiori di 300 °C, mentre la resa in solido decresce a 300 °C per poi aumentare a 350 °C.

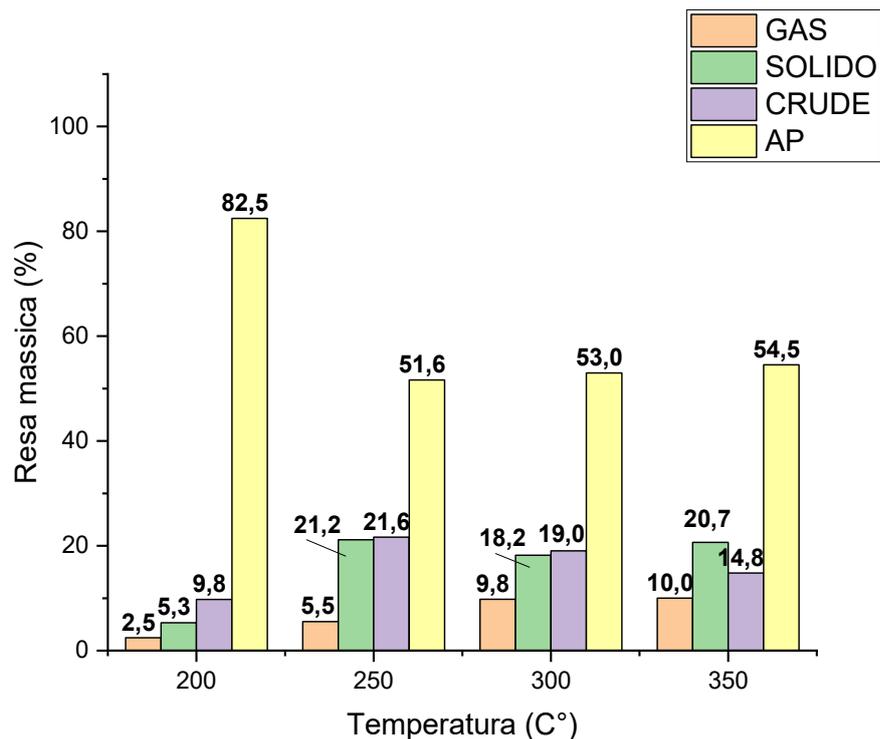


Figura 21, rese massiche prove 5% GLU alle varie temperature di reazione

In figura 22 si nota come la fase gassosa sia costituita principalmente da anidride carbonica, ma all'aumentare della temperatura, in particolare a partire da 250 °C, la concentrazione di CO₂ diminuisce a favore di quella di composti come CO e H₂, e a partire da 300 °C si apprezza la formazione di CH₄ e idrocarburi gassosi con più di due atomi di carbonio (C₂+). Per quanto riguarda la pressione parziale dei componenti della fase gassosa (figura 23), si registra un costante aumento della stessa al crescere della temperatura che rispecchia l'andamento della resa in gas, il quale è correlato all'incremento del contributo delle reazioni radicaliche con la temperatura [25].

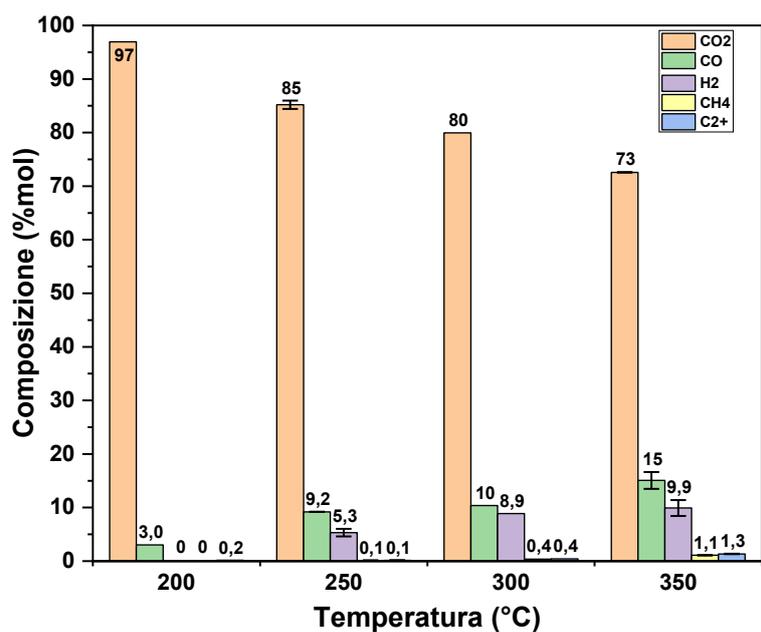


Figura 22, composizione della fase gassosa per il set di prove 5% GLU in funzione della temperatura

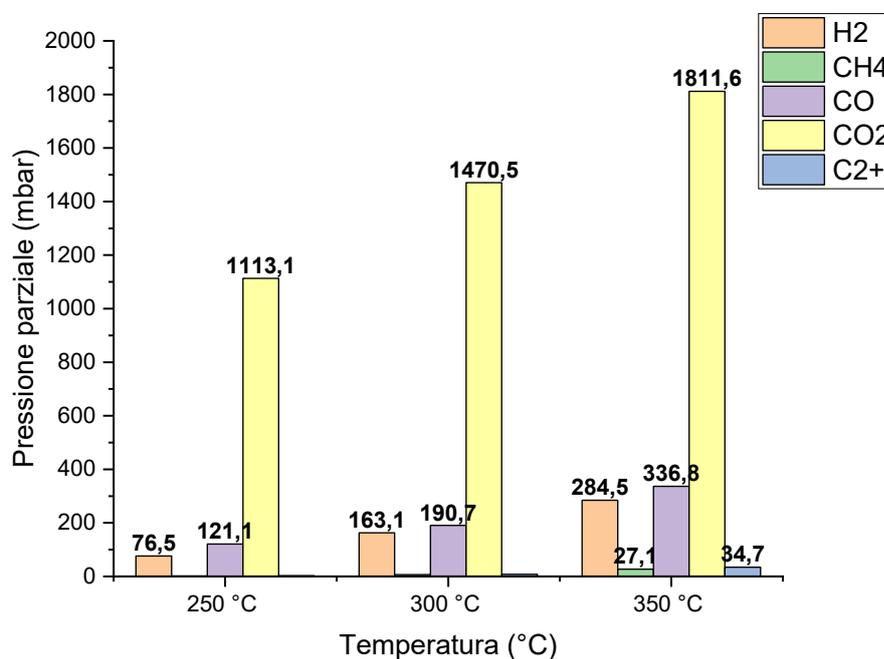
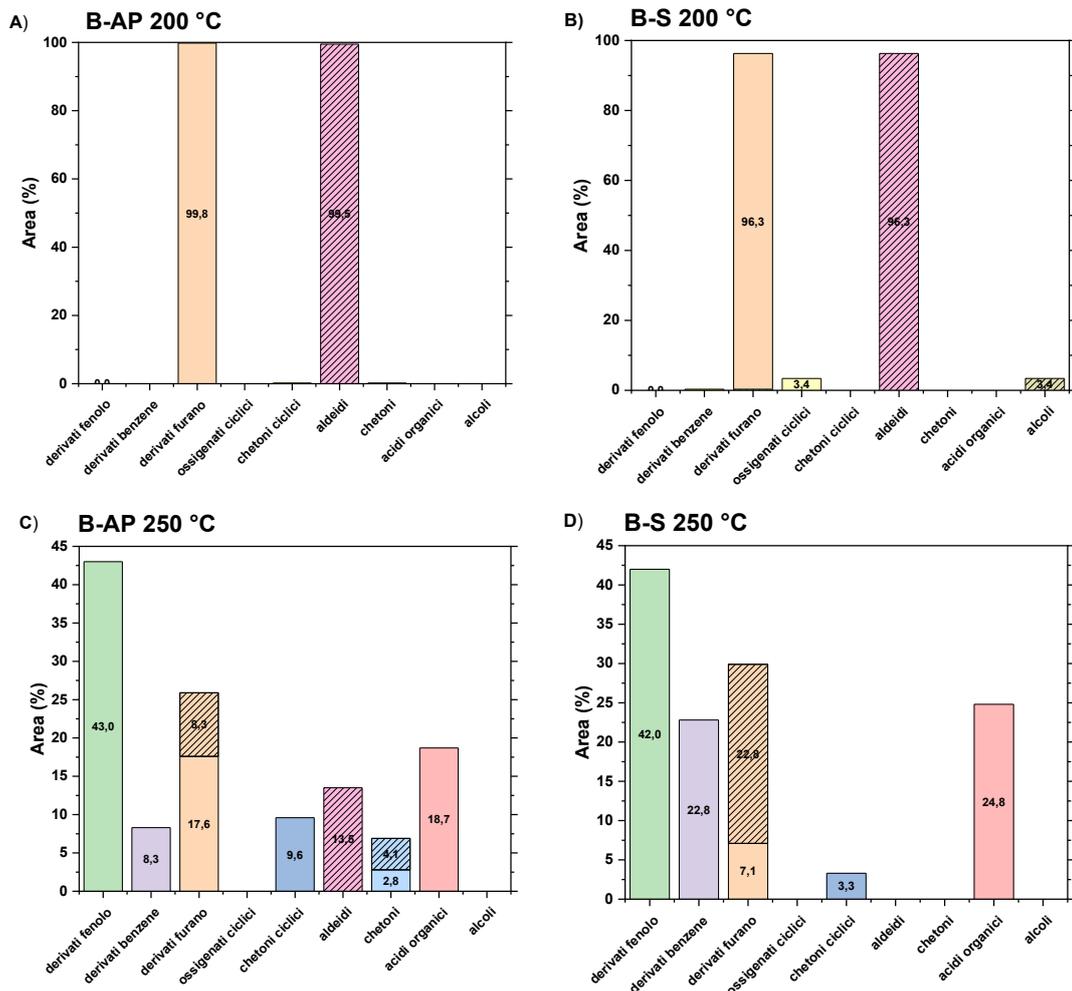


Figura 23, pressioni parziali dei componenti della fase gassosa per le prove 5% GLU in funzione della temperatura

Per quanto riguarda la resa in fase solida, ci si aspetta un andamento simile a quello della resa in gas poiché i composti caratterizzanti la fase solida, così come quelli che caratterizzano il gas, rappresentano i prodotti finali della degradazione del glucosio. I risultati ottenuti invece suggeriscono che il solido sia reattivo; infatti, la sua formazione è

correlata alla generazione di composti intermedi definiti “umine”, che derivano dall’interazione del 5-HMF con il glucosio e/o con il 5-HMF idrato, e che si possono decomporre per formare composti ritrovabili nella fase oleosa [26].

L’analisi dei campioni di fase oleosa tramite GC-MS, è stato possibile individuare altri composti derivanti dalla degradazione del glucosio. La moltitudine di composti rilevati e la complessità della loro struttura ha richiesto la suddivisione dei composti rilevati tramite analisi GC-MS in due famiglie. A 200 °C la fase oleosa è caratterizzata principalmente da furani e aldeidi; a temperature maggiori si ha una distribuzione di composti più ampia, in particolare a 250 °C si nota una diminuzione dei furani a favore dei fenoli, caratterizzati da una maggiore stabilità. A 300 °C si evidenzia una presenza maggiore di composti aromatici, principalmente derivati del fenolo per entrambe le fasi oleose e si rileva un aumento di chetoni, chetoni ciclici e acidi organici, specialmente per la fase oleosa più pesante. La stessa situazione si ripresenta a 350 °C, con un apporto maggiore di acidi organici e aldeidi per il B-S e poliaromatici per il B-AP. In generale, l’aumento di temperatura favorisce la degradazione dei furani che quindi rappresentano degli intermedi, e inoltre si riscontra, nella fase B-AP, la presenza di composti caratterizzati da una polarità maggiore rispetto a quelli maggiormente presenti nella fase B-S. Infatti, il B-AP si è ottenuto per estrazione dalla fase acquosa tramite dietilere. Composti analoghi si ritrovano anche nell’olio derivante da altri studi sull’HTL del glucosio presenti in letteratura [28].



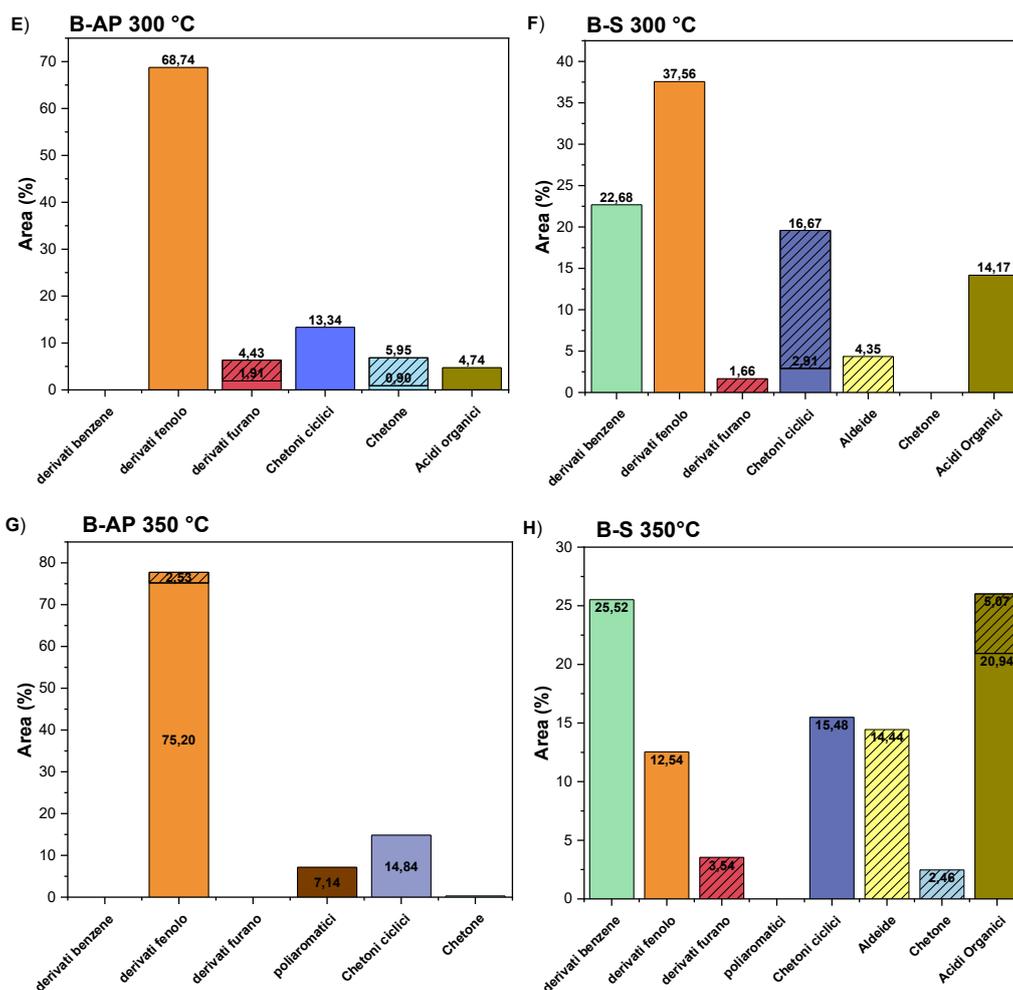


Figura 24, composizione fasi oleose B-S e B-AP ottenute da analisi GC-MS alle varie temperature per il set di prove 5% GLU (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria): A)-B) B-AP e B-S a 200 °C, C)-D) B-AP e B-S a 250 °C, E)-F) B-AP e B-S a 300 °C, G)-H) B-AP e B-S a 350 °C

4.1.2 Risultati con alimentazione 5% glicina

Le prove sono state condotte nelle stesse condizioni operative di quelle 5% glucosio, impiegando una miscela reattiva di 200 g al 5% di glicina in peso. Dalle rese massiche nelle varie fasi ottenute in seguito alle prove condotte sull'HTL della glicina, si riscontra che quasi tutto il carbonio alimentato viene ritrovato nella fase acquosa raffinata, mostrando come le reazioni di degradazione della glicina producano per la quasi totalità composti solubili in acqua. A 200 °C si osserva la presenza di sola fase acquosa, mentre a temperature superiori si registra la formazione di gas, costituito principalmente da CO₂, in cui il carbonio è nel suo stato più ossidato. La presenza di fase solida è stata registrata solo a 300 °C (0,35 %), mentre l'olio prodotto si limita alla sola presenza di B-AP a partire da 250 °C, con rese massiche non superiori al 2%. La composizione del gas alle varie temperature mostra una maggiore distribuzione di composti all'aumentare della temperatura, in particolare CO e H₂, con tracce di CH₄ e idrocarburi gassosi a più di due atomi di carbonio (C₂+) a partire da 300

°C. La composizione del gas ottenuto dalle prove a 200 °C è stata omessa per via della resa molto bassa (0,1 %). Anche in questo caso la resa in gas cresce con la temperatura.

Le principali reazioni che avvengono durante l'HTL della glicina sono la decarbossilazione da cui scaturisce la produzione di CO₂ e metilammina, e la deamminazione che determina principalmente la produzione di ammoniaca e acido acetico, composti ritrovabili nella fase acquosa raffinata; ciò è riscontrabile anche dagli studi condotti da Abdelmoez et al. [29].

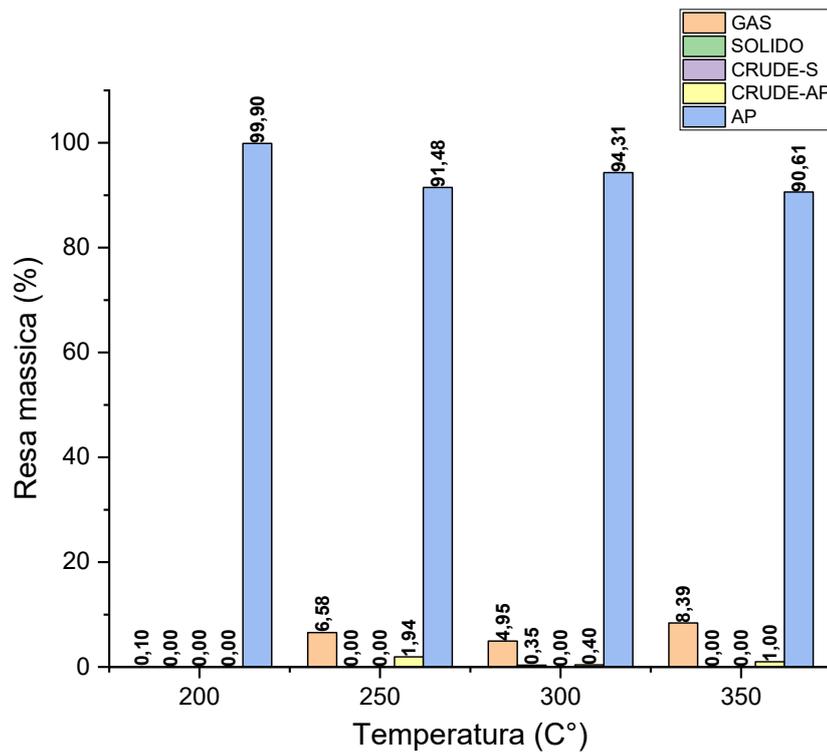


Figura 25, rese massiche ottenute dalle prove 5% GLY alle varie temperature di reazione

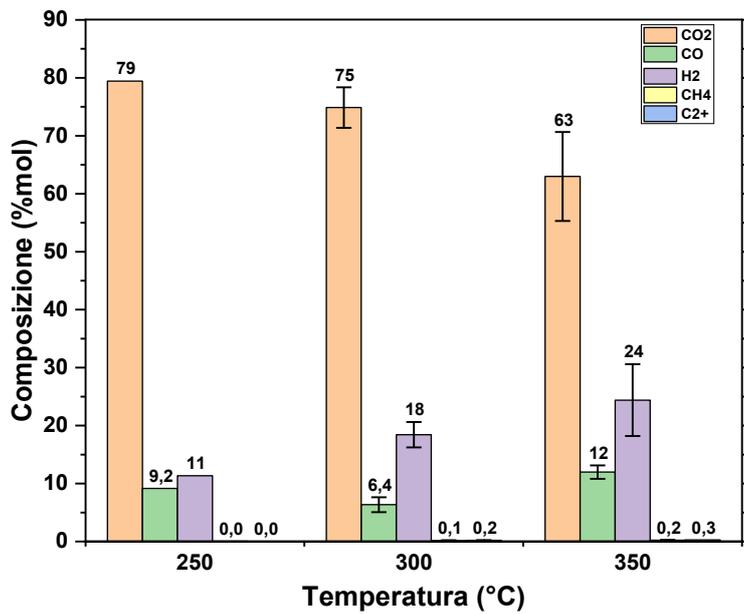


Figura 26, composizione molare del gas ottenuto dalle prove 5% GLY alle varie temperature di reazione

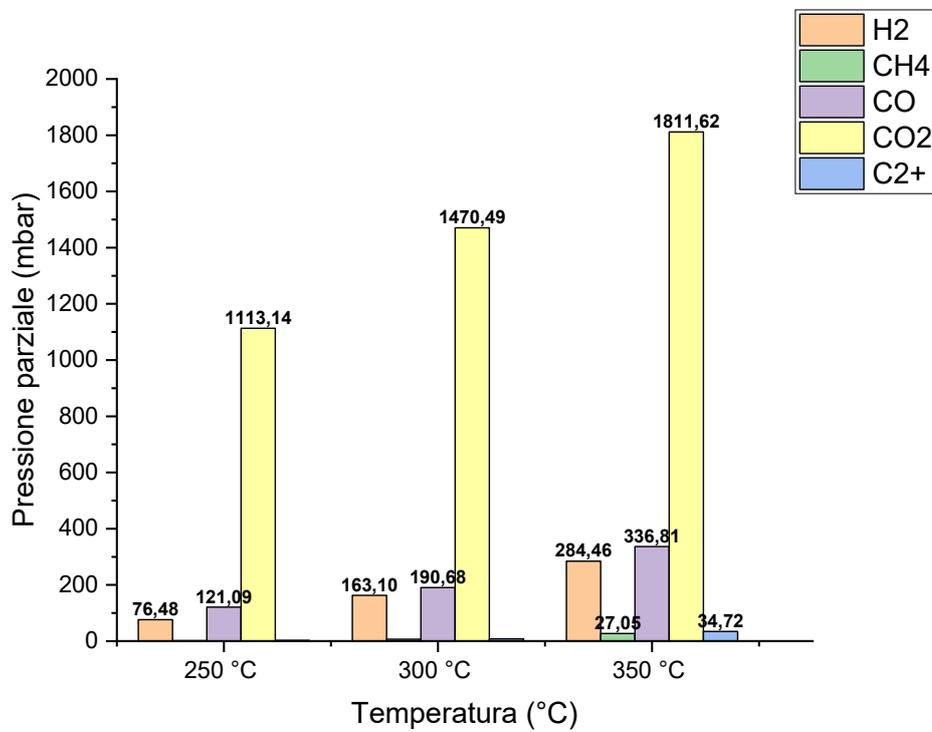


Figura 27, pressioni parziali dei composti caratterizzanti la fase gassosa per il set di prove 5% GLY, alle varie temperature

L'analisi della fase oleosa B-AP (figura 28), l'unica prodotta dalle prove di HTL 5% GLY, mostra la presenza preponderante di piridine (90,3 % dell'area integrata a 250 °C, 74,6 % dell'area integrata a 300 °C, 94,4 % dell'area integrata a 350 °C). La presenza di questi composti potrebbe derivare da meccanismi di reazione che coinvolgono ammine e residui della degradazione della glicina.

Un composto rilevante, prodotto dalla liquefazione idrotermale della glicina, è l'ammoniaca, il cui andamento della concentrazione (g/L) in funzione della temperatura di reazione è mostrato in figura 29. Si nota un andamento crescente considerando il range di temperature 200-300 °C, dovuto al fatto che la reazione di deamminazione a cui è associata la produzione di ammoniaca è favorita a temperature più elevate, e ciò si evince anche da studi di letteratura [30]. A 350 °C la concentrazione di ammoniaca diminuisce, passando da 4,71 g/L (valore massimo rilevato) a 3,81 g/L, molto probabilmente per via di reazioni come la decarbossilazione che fanno sì che l'azoto venga ritrovato in composti come le piridine, individuati nella fase oleosa.

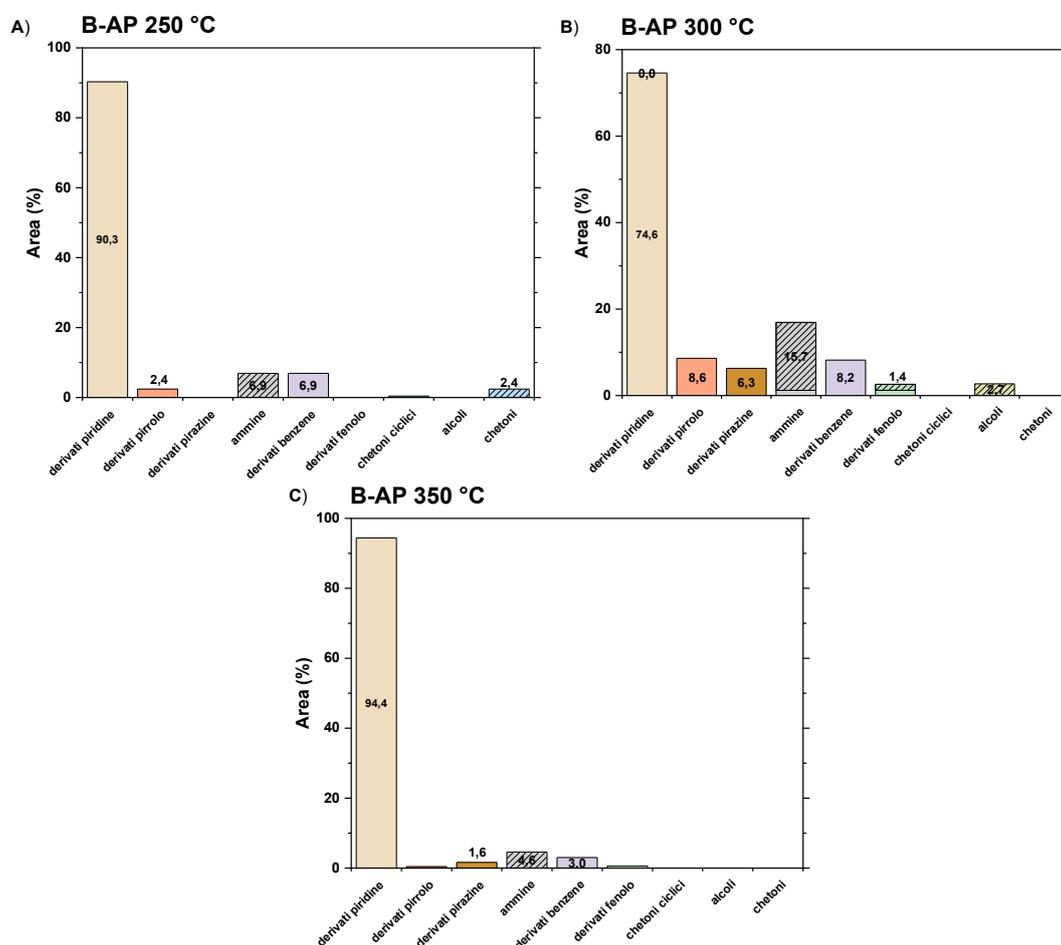


Figura 28, A): composizione GC-MS fase oleosa B-AP 5% GLY a 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa B-AP 5% GLY a 300 °C; C): composizione GC-MS fase oleosa B-AP 5% GLY a 350 °C (riempimento senza righe: struttura primaria; riempimento con righe: struttura secondaria)

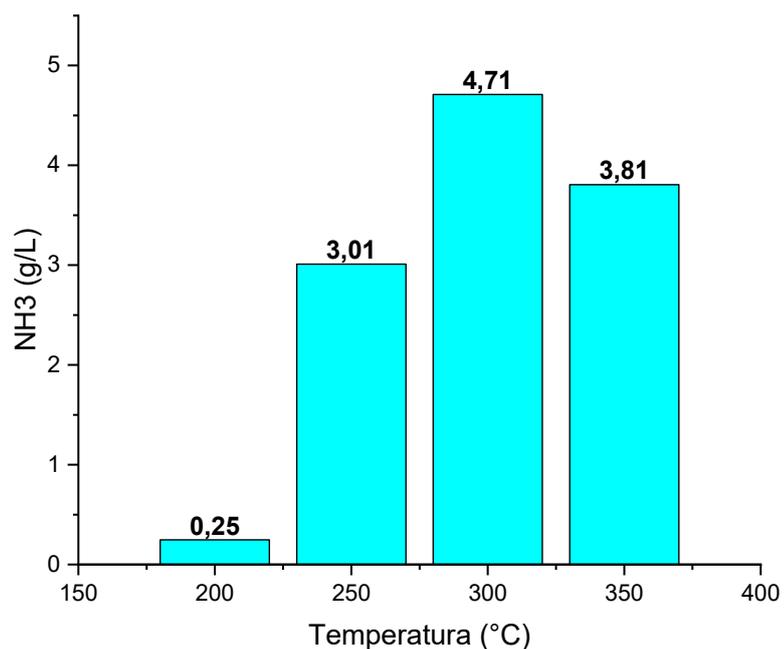


Figura 29, concentrazione di ammoniaca in funzione della temperatura di reazione per le prove 5% GLY

4.1.3 Risultati con alimentazione 5% acido oleico

Le prove sono state condotte alle temperature di 300 °C e 350 °C, dal momento che da studi condotti precedentemente [40] è stato evidenziato che alcuni acidi grassi, tra cui l'acido oleico, conservano la propria stabilità in condizioni subcritiche e per temperature inferiori a 300 °C. Di seguito vengono mostrate le rese massiche nelle varie fasi ottenute da questo set di prove (figura 30):

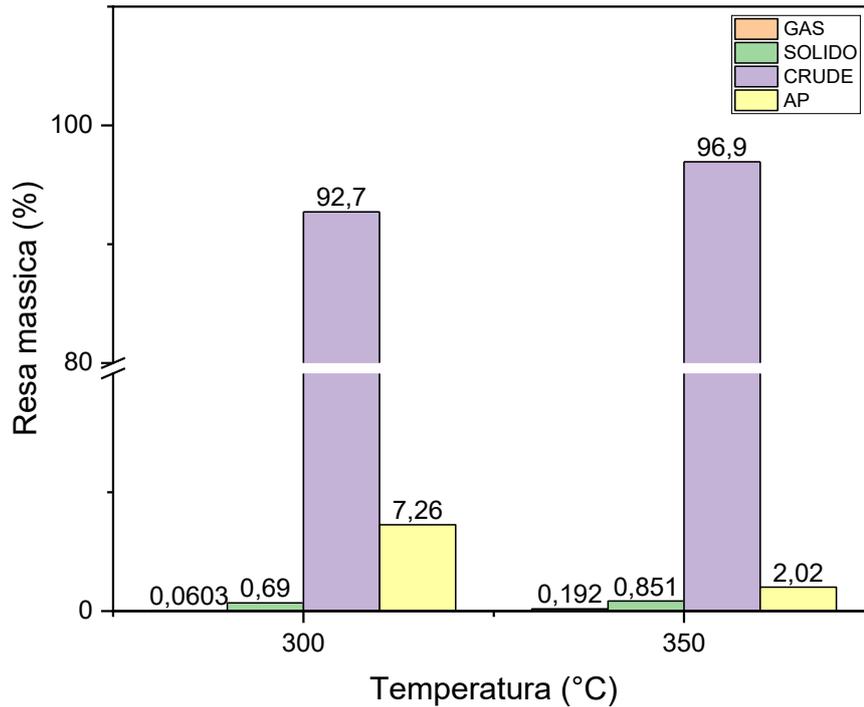


Figura 30, rese massiche nelle varie fasi per il set di prove 5% OLE

Si può constatare come le rese a 300 e 350 °C siano molto simili, con produzione preponderante di fase oleosa, quasi totale a 300 °C. La produzione di gas è quasi nulla, mentre la resa in solido non supera l'1 %. Anche se poco significativa essendo la resa in gas molto bassa, ne viene mostrata la composizione (figura 31):

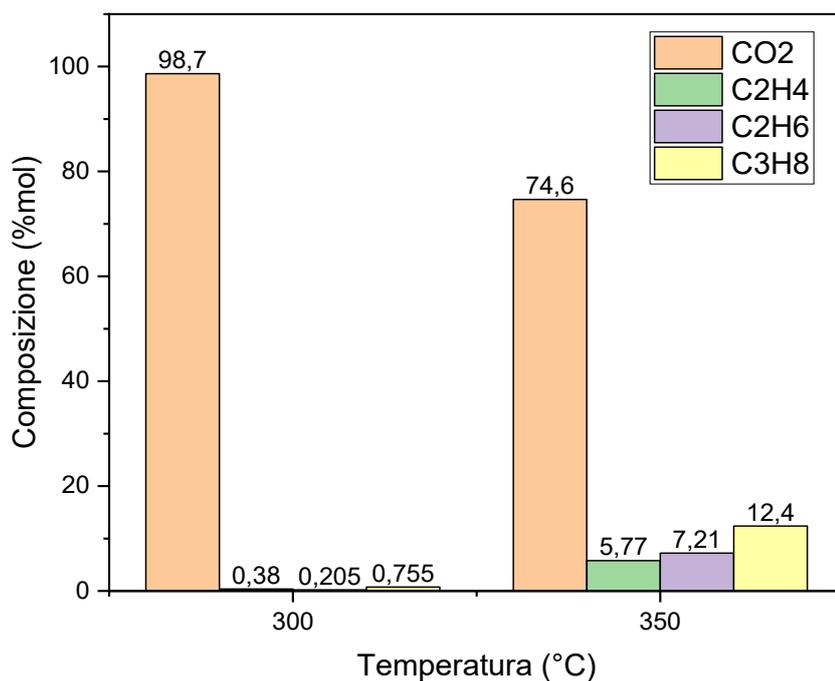


Figura 31, composizione fase gas alle varie temperature di reazione per il set di prove 5% OLE

La fase gas risulta costituita prevalentemente da CO₂, e non vi è stata rilevata presenza di H₂, CO e CH₄. A 350 °C si riscontra un aumento per quanto riguarda la produzione di idrocarburi leggeri, tra cui principalmente C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈, derivante probabilmente da reazioni di degradazione dell'acido oleico coadiuvate dalla temperatura di reazione più elevata.

In figura 32 è mostrata la composizione dell'olio ottenuto dalle prove effettuate alle due temperature considerate, insieme alla composizione del reagente a temperatura ambiente.

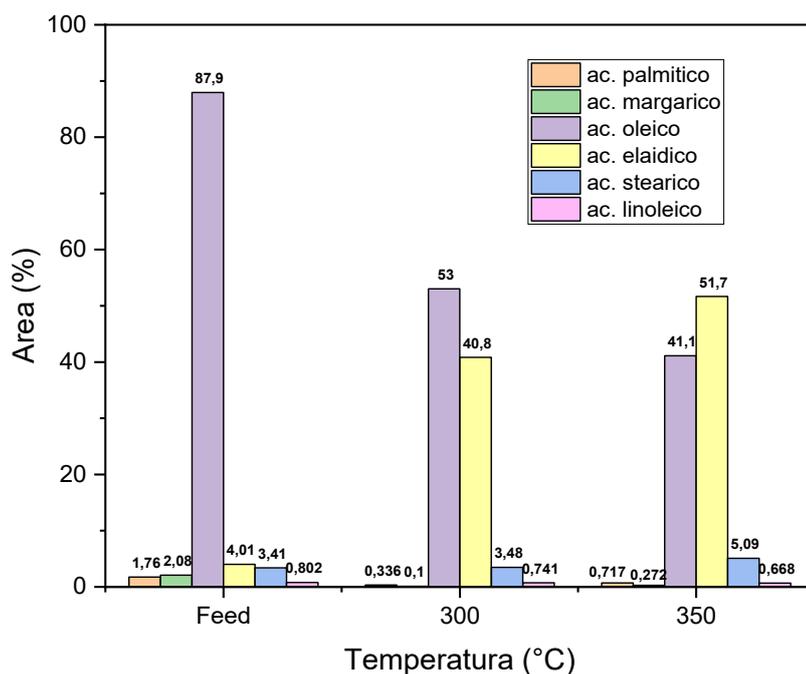


Figura 32, composizione GC-MS di: acido oleico a temperatura ambiente (Feed), olio ottenuto a 300 °C, olio ottenuto a 350 °C

È stata effettuata un'analisi di gascromatografia di massa anche sull'acido oleico impiegato come reagente, per riconoscerne le impurità. I risultati riportati in figura 32 fanno riferimento alla composizione della sola fase oleosa pesante (B-S), dal momento che la resa massica in B-AP era inferiore all'1 %. A 300 °C il composto che più caratterizza la fase oleosa è l'acido oleico non convertito (53 % dell'area integrata), insieme all'acido elaidico (40,8 % dell'area integrata). Si rileva anche una piccola quantità di acido stearico, mentre acido linoleico, acido margarico e acido palmitico sono presenti in tracce. A 350 °C il contenuto di acido oleico della fase oleosa diminuisce leggermente a favore dell'acido stearico e dell'acido elaidico.

Si può constatare che a queste condizioni operative, l'unica reazione d'interesse è l'isomerizzazione, essendo l'acido elaidico l'isomero "trans" dell'acido oleico. Vi può essere anche l'effetto, seppur molto limitato, di reazioni di idrogenazione dato il piccolo incremento di acido stearico rilevato nella fase oleosa a 350 °C.

Si può dunque affermare che l'unica reazione a cui l'acido oleico viene sottoposto durante l'HTL alle condizioni operative sopra descritte, è l'isomerizzazione cis-trans.

4.1.4 Risultati con alimentazione 5% glucosio - 5% glicina

In questo set di prove si è studiata l'interazione fra glucosio e glicina simulando l'interazione fra carboidrati e amminoacidi, fondamentale nelle reazioni di liquefazione idrotermale delle biomasse. Da questa interazione scaturiscono le reazioni di Maillard che coinvolgono i gruppi carbonilici dei carboidrati e i gruppi amminici delle proteine e sono responsabili della produzione di composti eterociclici azotati e delle "melanoidine", ossia

complesse catene polimeriche azotate che in realtà rappresentano degli intermedi di reazione, dal caratteristico colore bruno.

Osservando da figura 33 l'andamento delle rese massiche nelle varie fasi in funzione della temperatura, si nota che la produzione di gas, costituito principalmente da CO₂, è pressoché costante a differenza di quanto accadeva con le prove 5% GLU. In quest'ultimo caso, infatti, la resa in gas era favorita da un aumento di temperatura. L'introduzione della glicina nella miscela reattiva intacca i meccanismi di degradazione del glucosio. In particolare, sono proprio le reazioni di Maillard che, a temperature maggiori di 250 °C, inibiscono la formazione di composti riconducibili alla fase gassosa poiché esse causano la formazione di composti come pirroli e piridine [32] che sono detti "free radicals scavengers", ossia composti che inibiscono le reazioni radicaliche poiché sottraggono i radicali liberi dall'ambiente di reazione, di fatto inibendo le reazioni responsabili della produzione di gas [30]. A temperature minori di 250 °C prevalgono invece le reazioni della degradazione di Strecker che causano la produzione di CO₂, come riscontrato da Fang et. al. [31]. Questo dualismo deriva dal fatto che probabilmente le reazioni di Maillard sono favorite a partire da temperature di 250 °C, invece la degradazione di Strecker agisce già al di sotto di tale temperatura.

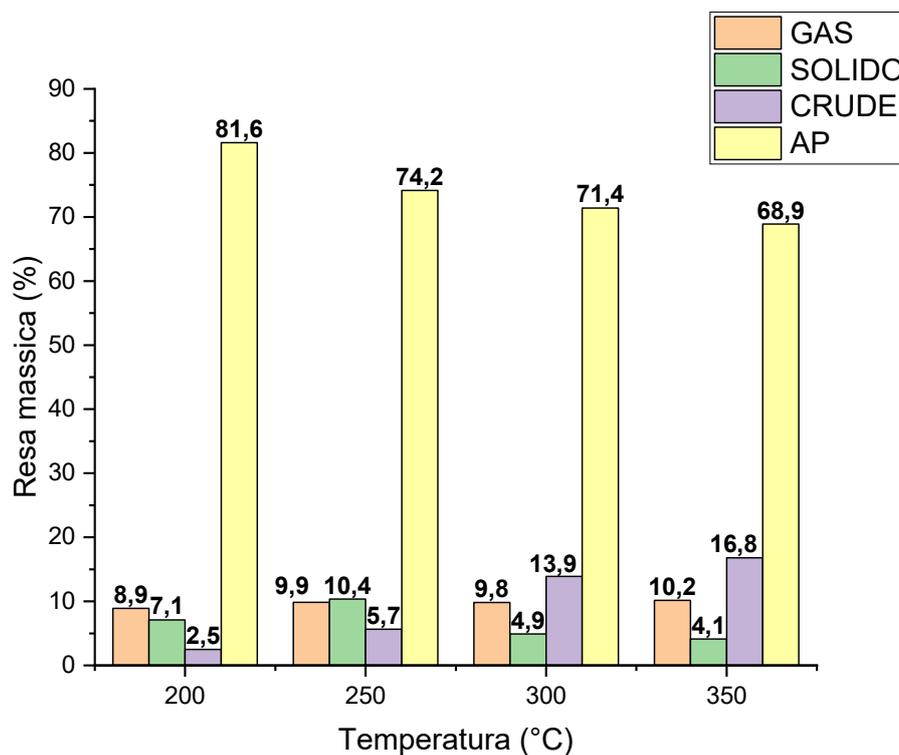


Figura 33, rese massiche nelle varie fasi in funzione della temperatura per le prove 5%GLU-5%GLY

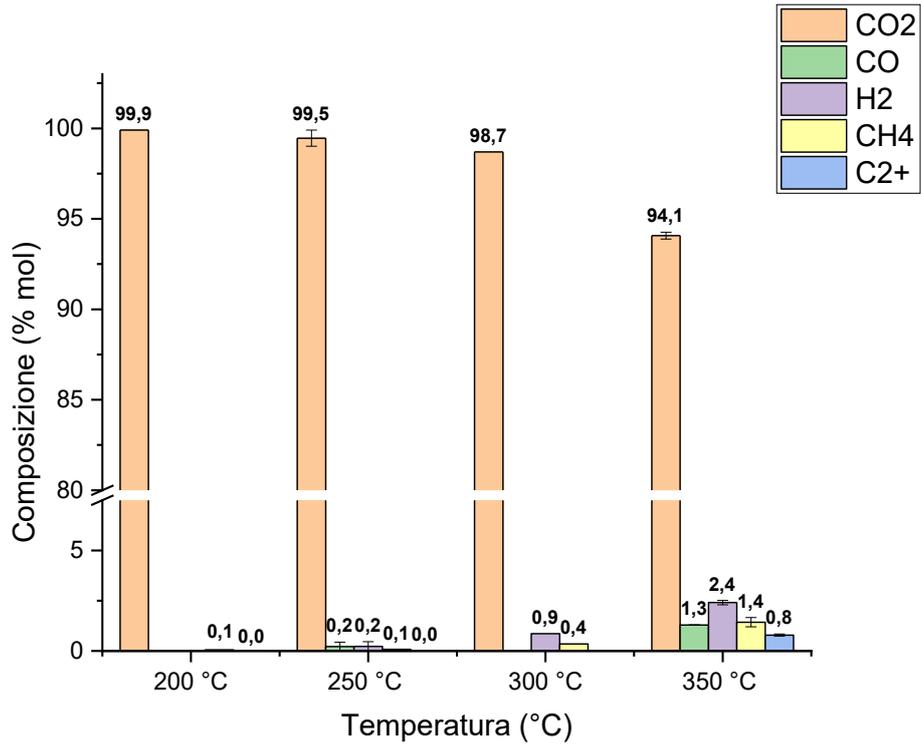


Figura 34, composizione del gas alle varie temperature di reazione per il set di prove 5%GLU-5%GLY

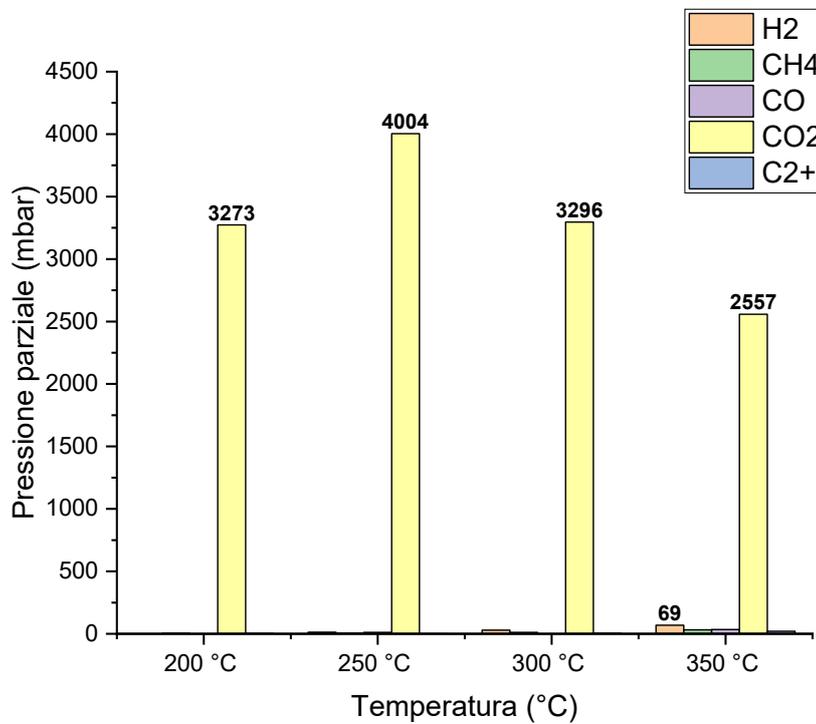


Figura 35, pressioni parziali dei componenti della fase gassosa prodotta dalle prove 5%GLU-5%GLY alle varie temperature di reazione

Anche l'andamento della resa in solido con la temperatura presenta delle differenze rispetto alle prove di HTL condotte sul solo glucosio. In questo caso si registra un massimo in corrispondenza di 250 °C (10,4 %), e poi si assiste ad una rilevante diminuzione della produzione di fase solida (4,1 % a 350 °C) a favore di un aumento della resa in olio (si passa dal 5,7 % di resa in olio a 250 °C al 16,8 % in corrispondenza di 350 °C). La spiegazione di questo cambiamento risiede nella presenza delle melanoidine, che sono probabilmente responsabili della produzione della fase solida fino a 250 °C la cui formazione deriva dall'interazione tra glucosio e glicina [33]. Al di sopra di 250 °C, la frazione insolubile in acqua delle melanoidine si degrada favorendo la produzione di fase oleosa. Da studi condotti sulla degradazione delle melanoidine formatesi dall'interazione fra glucosio e glicina [33], emerge che la fase solida ottenuta deriva direttamente da tali composti e si forma a basse temperature. A temperature più elevate la loro degradazione genera ammoniaca e composti idrosolubili, e oltre i 250 °C si formano composti come pirroli, indoli, pirazine e piridine che sono caratteristici della fase oleosa [33]. La formazione delle melanoidine segue una teoria che coinvolge diversi step:

- Il meccanismo di reazione che le genera passa attraverso altri composti dalla struttura complessa chiamati “composti di Amadori” [30], i quali sono soggetti alla degradazione di Strecker che agisce tramite reazioni di decarbossilazione [34];
- I “composti di Amadori” subiscono ulteriori reazioni che fanno parte del gruppo delle reazioni di Maillard, ossia ciclizzazione, isomerizzazione, condensazione, disidratazione e retro-aldolizzazione, che hanno come risultato la formazione delle melanoidine [35].

L'analisi delle due fasi oleose B-AP e B-S (figura 36) è fondamentale poiché permette di riconoscere i composti originatisi a seguito delle reazioni di Maillard, che rappresentano l'aspetto più significativo dell'interazione fra glucosio e glicina.

A 200 °C (figura 36 A-B) i composti maggiormente rilevati sono le pirazine, per entrambe le fasi oleose, in presenza maggiore per il B-AP (92 % dell'area integrata contro il 73,5 % per quanto riguarda il B-S). Il contenuto di pirroli è maggiore per la fase B-S (7,7 %) rispetto alla fase B-AP (0,9 %). Inoltre, nella fase oleosa pesante sono presenti composti più complessi, come i piridinoli. Tuttavia, è ancora possibile osservare aldeidi, chetoni e loro derivati, ma appare evidente che a questa temperatura le due fasi oleose siano costituite principalmente da composti aromatici azotati, tra cui pirazine e pirroli.

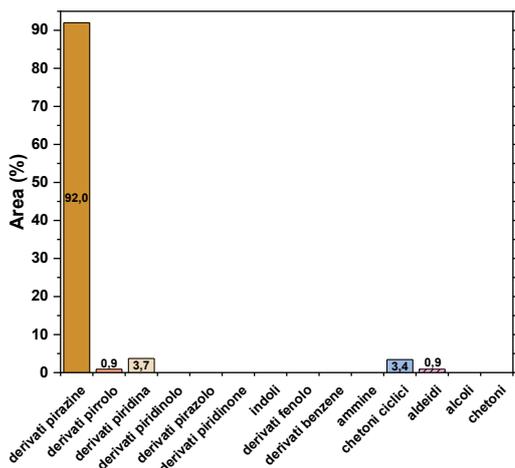
A 250 °C (figura 36 C-D) aumenta il contenuto di pirroli nella fase B-AP a discapito delle pirazine, e la stessa cosa accade per il B-S ma in maniera più accentuata. Nella fase oleosa pesante si registra la presenza di composti non presenti a 200 °C come indoli, fenoli e ammidi.

A 300 °C (figura 36 E-F) la fase oleosa leggera si arricchisce di nuovi composti, tra cui fenoli, ammidi, benzene e derivati e poliaromatici. Si conserva l'andamento decrescente del contenuto di pirazine all'aumentare della temperatura per entrambe le fasi, e in particolare per la fase oleosa pesante si registra un consistente aumento di pirroli (63,1 % dell'area integrata contro il 37,1% rilevato a 250 °C) e di indoli (si passa da 4,3% per 250 °C a 6,4% per 300 °C). Molto probabilmente l'aumento della temperatura di reazione e i tempi di riscaldamento più lunghi favoriscono reazioni di condensazione responsabili della maggior produzione di tali composti.

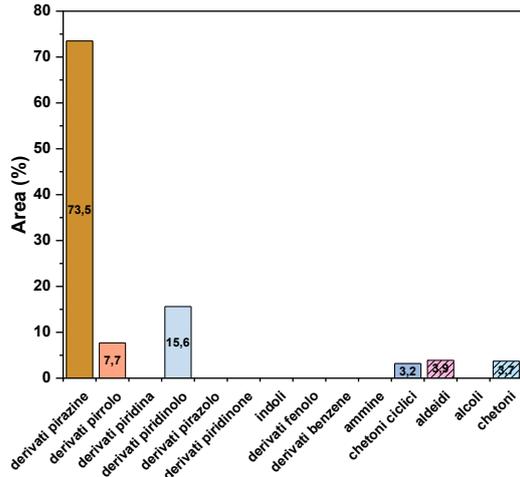
A 350 °C (figura 36 G-H) per la fase B-AP si continua ad avere abbassamento del contenuto di pirazine e si registra un aumento per quanto riguarda i chetoni ciclici. La fase B-S invece

presenta un maggior contenuto di pirazine e di indoli derivanti dalle reazioni di condensazione ancor più favorite dalla temperatura di reazione considerata, ma un contenuto minore di pirroli. Sempre per la fase oleosa pesante vi è un contenuto maggiore anche di poliaromatici, chetoni ciclici e derivati degli alcoli.

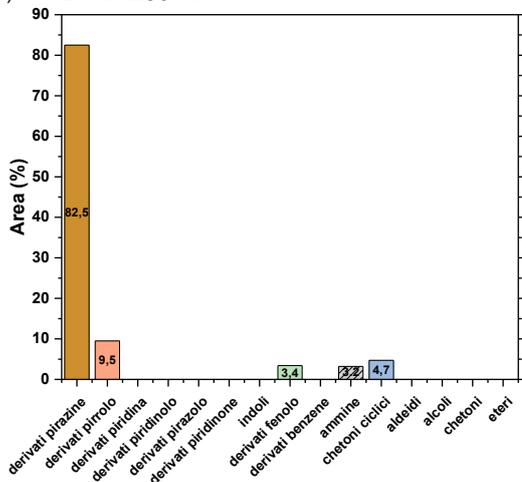
A) B-AP 200 °C



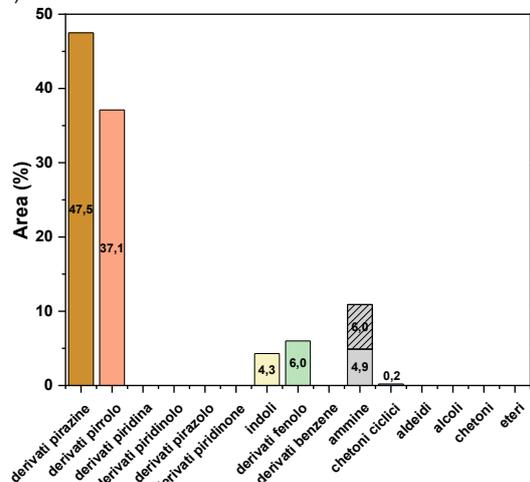
B) B-S 200 °C



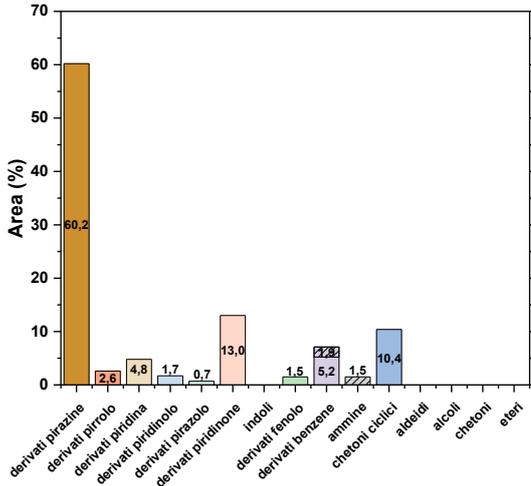
C) B-AP 250 °C



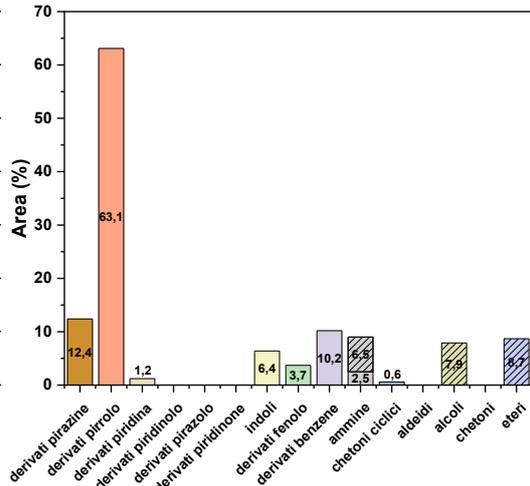
D) B-S 250 °C



E) B-AP 300 °C



F) B-S 300 °C



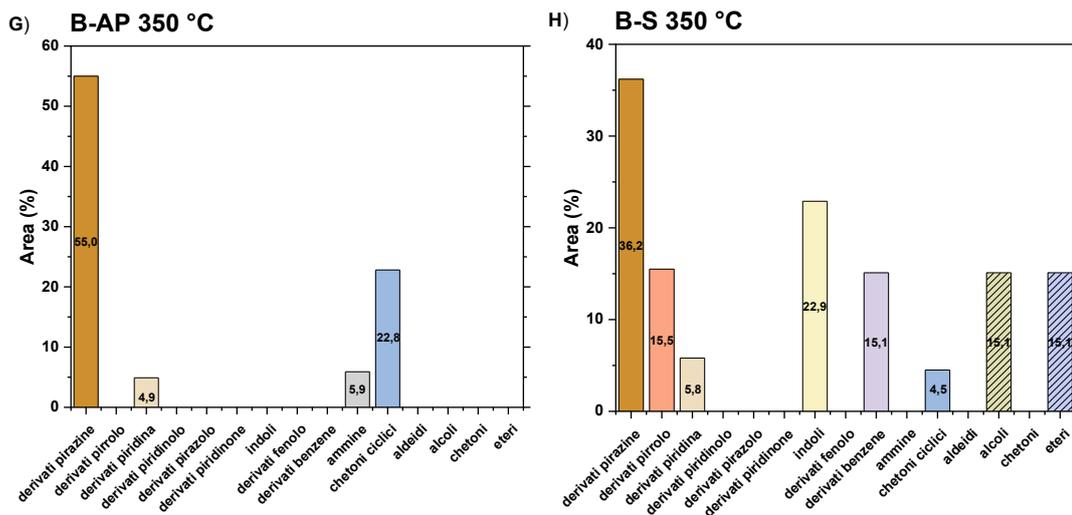


Figura 36, composizione fasi oleose B-S e B-AP ottenute da analisi GC-MS alle varie temperature per il set di prove 5%GLU-5%GLY (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria): A)-B) B-AP e B-S a 200 °C, C)-D) B-AP e B-S a 250 °C, E)-F) B-AP e B-S a 300 °C, G)-H) B-AP e B-S a 350 °C

Risulta dunque evidente che l'introduzione della glicina nella miscela di reazione altera sensibilmente i meccanismi di degradazione del glucosio, motivo per cui nelle fasi oleose non si ritrovano i composti tipici della degradazione del solo glucosio, in particolare i furani. Questi ultimi fungono da reagenti, insieme alle ammine derivanti dalla degradazione della glicina, per le reazioni di Maillard da cui si originano i composti che si rendono costituenti principali delle fasi oleose, tra cui pirazine e pirroli [38].

L'analisi del tenore di ammoniaca in g/L per il set di prove 5%GLU-5%GLY conferma l'andamento crescente con la temperatura già analizzato per le prove di HTL condotte con alimentazione a base di sola glicina, dal momento che la reazione di deamminazione è favorita alle alte temperature. In realtà in questo caso non si ha un abbassamento della concentrazione di ammoniaca per 350 °C come accadeva per il set di prove 5%GLY in cui, ad alte temperature, l'azoto entrava a far parte della struttura delle piridine, abbassando il tenore di ammoniaca nella fase acquosa raffinata. Con alimentazione a base di glucosio e glicina vi sono probabilmente altri meccanismi di reazione che producono ammoniaca oltre alla deamminazione.

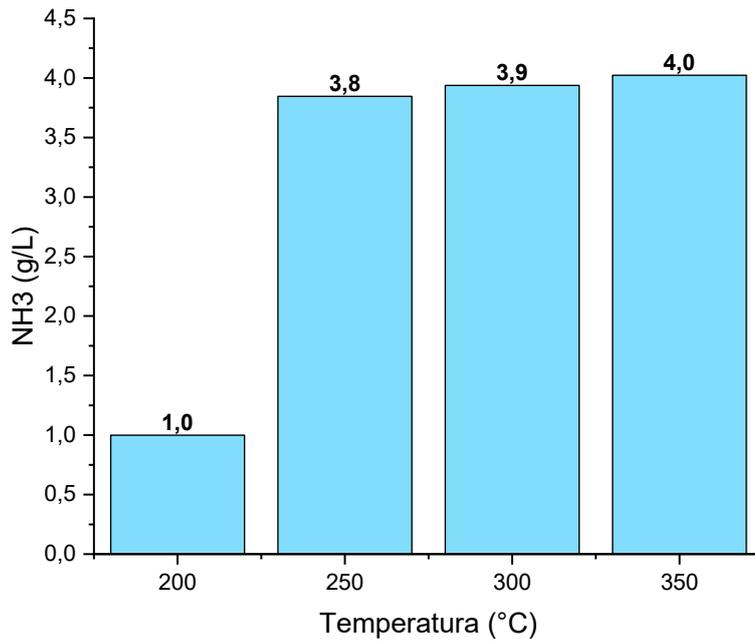


Figura 37, concentrazione di ammoniaca in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY

Di seguito vengono mostrati i risultati in termini di effetti d'interazione relativi e assoluti fra glucosio e glicina, calcolati tramite le equazioni descritte nel paragrafo 3.6.3 (rispettivamente equazioni 3.6.3.1 e 3.6.3.2):

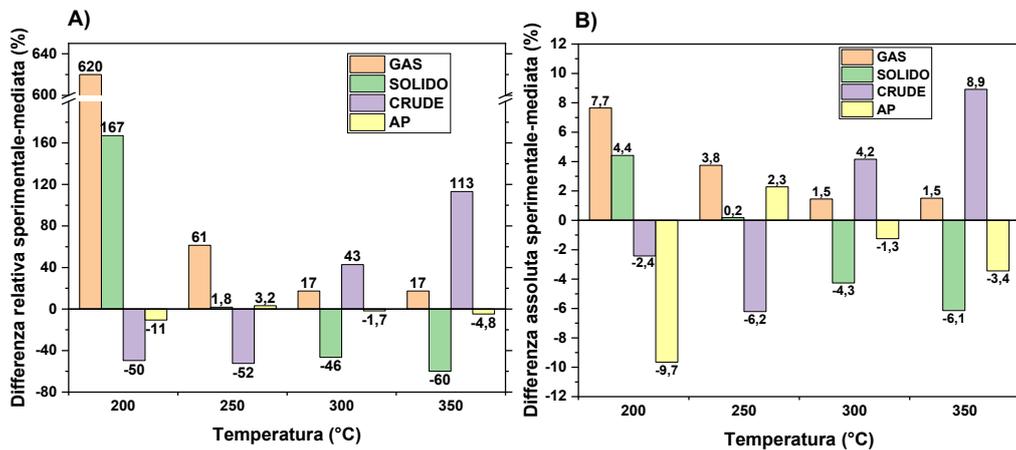


Figura 38, differenza assoluta (A) e relativa (B) tra le rese massiche sperimentali ottenute dalle prove GLU-GLY e le rese massiche mediate ottenute dalle prove GLU e GLY singolarmente

Da figura 38 si osserva che l'effetto sinergico più accentuato è quello relativo alla produzione di fase gassosa a basse temperature, sicuramente dovuto alla degradazione di Strecker in seguito alla quale si ritrova la CO₂ come componente preponderante della fase gas da glucosio-glicina. All'aumentare della temperatura tale effetto scompare poiché

prevalgono le reazioni di Maillard che sottraggono radicali all'ambiente di reazione, inibendo le reazioni radicaliche responsabili della formazione del gas. Inoltre, è importante considerare che, data la scarsa resa in fasi diverse dalla fase acquosa per le prove condotte con solo glicina, ciò che si osserva da questi risultati è l'effetto dovuto all'aggiunta della glicina al glucosio e non la media delle rese nelle varie fasi. Un altro effetto sinergico importante è la produzione di solido a 200 °C, dovuto all'interazione tra glucosio e glicina che dà luogo alla formazione delle melanoidine che essendo parzialmente insolubili in acqua, probabilmente entrano a far parte della fase solida. A temperature più elevate (300 e 350 °C) la presenza della glicina ha un effetto antagonista sulla produzione di solido. Questo si può spiegare ipotizzando che a queste temperature sono le umine che governano la formazione della fase solida, mostrando che ci sono meccanismi differenti per quanto riguarda la produzione di solido da solo glucosio (umine) e da miscela binaria glucosio-glicina (melanoidine). Le melanoidine, dunque, potrebbero rappresentare degli intermedi reattivi data la loro presenza confinata alle basse temperature. Sempre a 300 e 350 °C vi è un effetto sinergico sulla produzione di olio a causa dell'interazione fra glucosio e glicina, e ciò potrebbe rappresentare un'altra conferma della reattività delle melanoidine e del fatto che rappresentano degli intermedi di reazione i quali, a temperature superiori a 250 °C e reagendo ulteriormente, producano dei composti riconducibili alle fasi oleose. Per investigare più nel dettaglio quest'ultimo aspetto considerato, sono state effettuate altre prove, descritte nel paragrafo 4.2.

4.1.5 Risultati con alimentazione 5% glucosio – 5% acido oleico

I risultati di questo set di prove hanno come obiettivo quello di investigare le interazioni che si possono instaurare fra glucosio e acido oleico durante l'HTL. Le prove sono state condotte alle medesime condizioni di temperatura del set di prove analizzato nel paragrafo 4.1.4. Di seguito sono mostrate le rese massiche ottenute (figura 39):

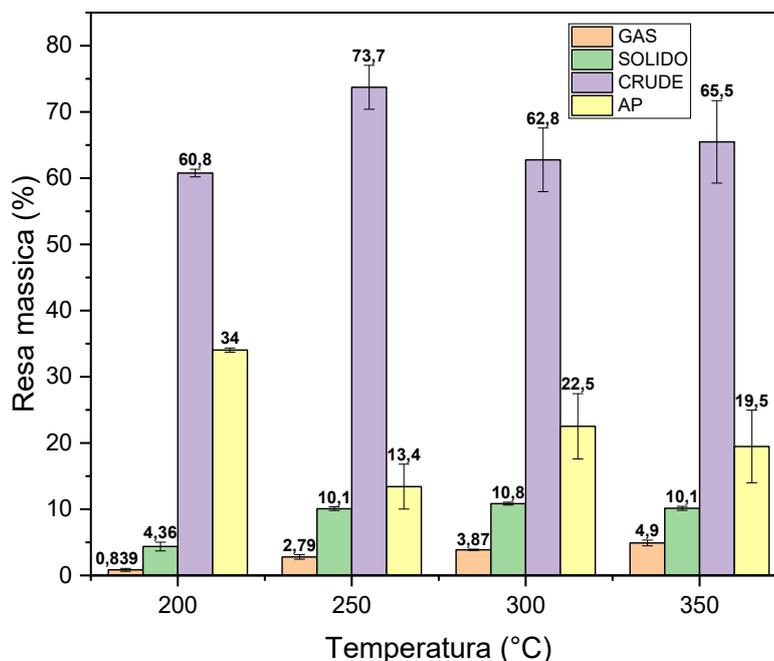


Figura 39, rese massiche alle varie condizioni operative da set di prove 5%GLU-5%OLE

Si può osservare come il contributo dell'acido oleico determini un'elevata resa in olio a tutte le temperature, in particolare a 250 °C per cui si ha la massima produzione di olio. La resa massica in solido rimane stabile a partire da 250 °C intorno al 10 %, mentre la produzione di gas cresce con la temperatura, raggiungendo il massimo a 350 °C (4,9 %). Dal momento che l'HTL del solo acido oleico ha mostrato rese quasi nulle sia in solido che in gas (riferimento figura 30), si può constatare che il contributo alla produzione di gas e solido derivi dalla presenza del glucosio, e osservando le rese massiche ottenute dall'HTL del solo glucosio (riferimento figura 21), si nota che le quantità di solido e gas prodotte sono circa le stesse, con gli stessi andamenti in funzione della temperatura, ossia crescente per il gas, e stabile per la fase solida a partire da 250 °C.

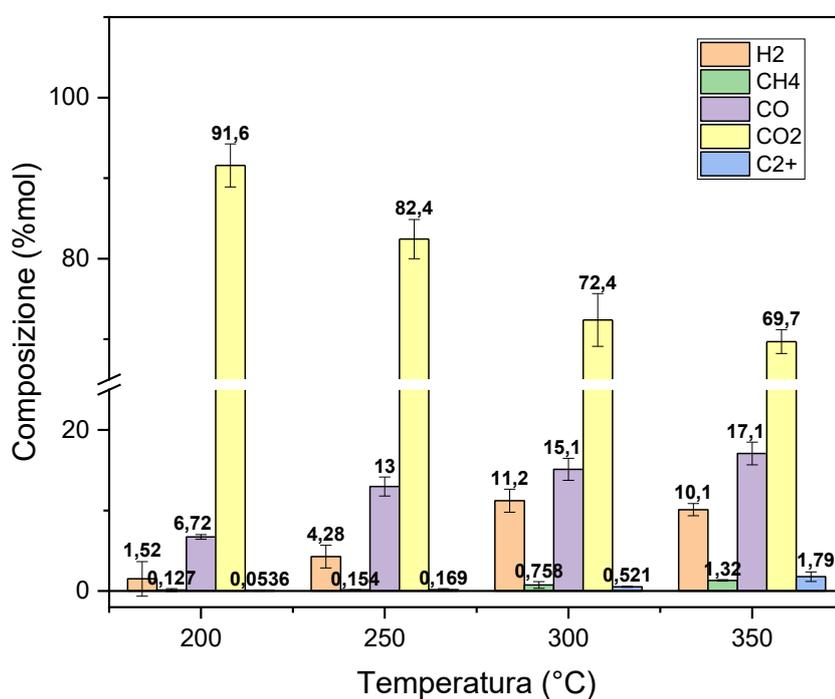


Figura 40, composizione della fase gas alle varie temperature di reazione per il set di prove 5%GLU-5%OLE

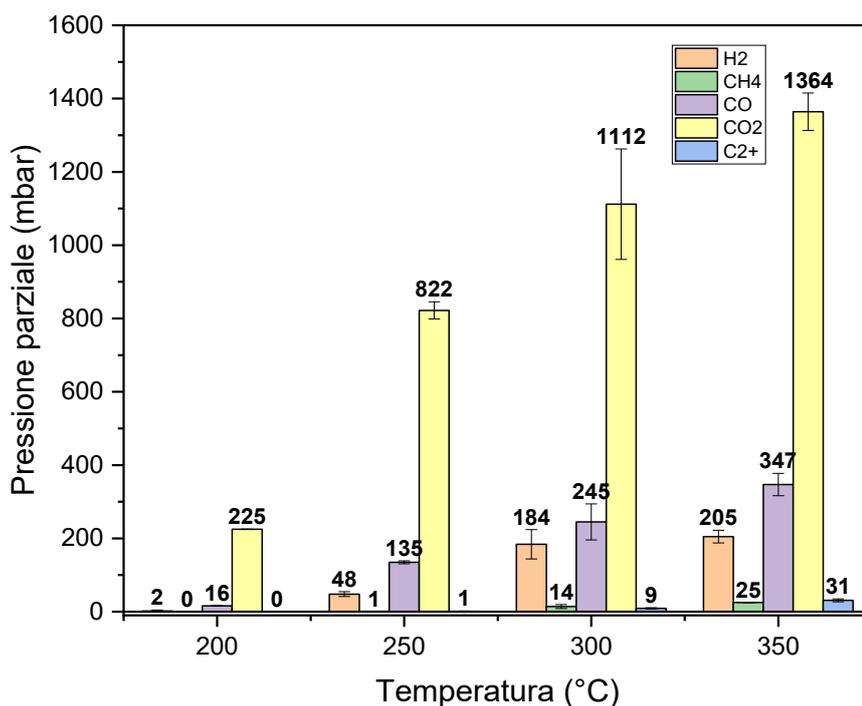


Figura 41, pressioni parziali dei componenti della fase gassosa alle varie temperature di reazione per il set di prove 5%GLU-5%OLE

Da figura 40 si evince che il componente principale della fase gassosa è la CO₂, la cui concentrazione diminuisce all'aumentare della temperatura di reazione, principalmente a favore di CO e H₂ e in misura minore di CH₄ e idrocarburi a catena corta (C₂+). Per completezza è stato mostrato anche l'andamento delle pressioni parziali alle varie temperature (figura 41) che rispecchia l'andamento crescente con la temperatura della resa in gas.

Per quanto riguarda la resa in solido, come già visto per il set di prove 5%-GLU (paragrafo 4.1.1), il suo andamento costante a partire da 250 °C deriva dalla formazione di complesse molecole dette "umine", generate dall'interazione del 5-HMF con il glucosio stesso, che risultano stabili anche ad alte temperature, motivo per cui la resa in solido non aumenta con la temperatura.

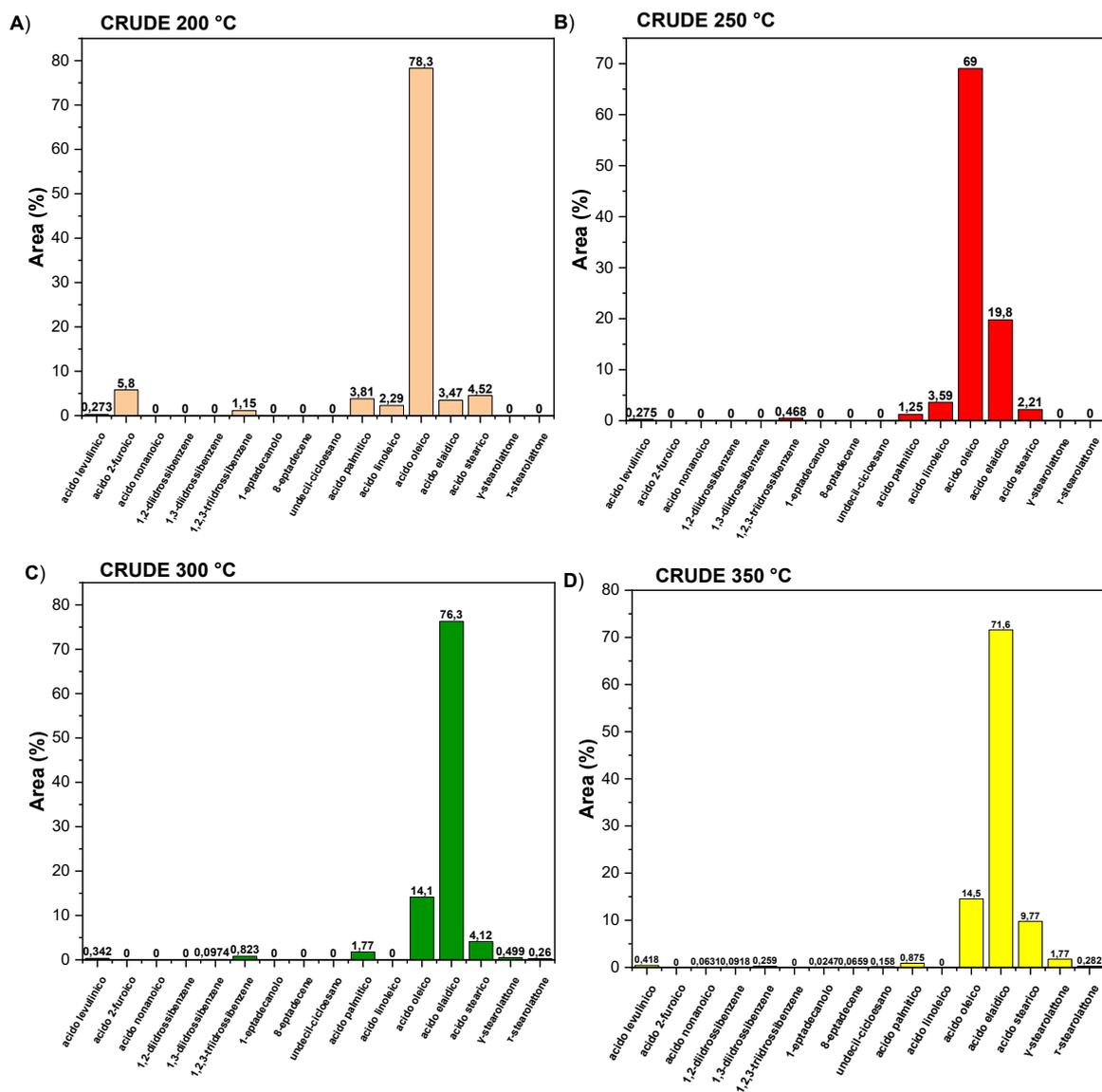


Figura 42, composizione GC-MS dell'olio (B-AP + B-S) derivanti dal set di prove 5%GLU-5%OLE alle varie temperature di reazione. A): 200 °C; B): 250 °C; C): 300 °C; D): 350 °C.

Dall'analisi tramite gascromatografia dell'olio derivante da HTL di glucosio e acido oleico (figura 42), si evidenzia, come per il caso delle reazioni condotte con solo acido oleico, una significativa isomerizzazione di quest'ultimo data dalla presenza dell'acido elaidico che aumenta con la temperatura. Si osserva anche l'effetto delle reazioni di idrogenazione dal momento che si registra la presenza di acido stearico e acido palmítico. In particolare, la percentuale di area integrata per quanto riguarda l'acido palmítico diminuisce con la temperatura, al contrario di quanto accade con l'acido stearico. Confrontando tali risultati con ciò che succede in presenza del solo acido oleico come reagente (riferimento figura 32), si evince che in presenza del glucosio le reazioni di isomerizzazione ed idrogenazione dell'acido oleico sono maggiormente favorite. Infatti, a 350 °C si ha una percentuale di area integrata del 71,8 % per l'acido elaidico contro il 51,7 % registrato nel caso delle prove 5% acido oleico. La percentuale di area integrata dell'acido stearico a 350 °C invece è circa il doppio di quella rilevata in assenza di glucosio nella miscela di reazione. Questo probabilmente accade per via del fatto che i prodotti di degradazione del glucosio, in fase

acquosa, causano un abbassamento del pH e quindi una maggiore disponibilità di idrogeno rispetto a quanto accade per l'HTL del solo acido oleico (figura 43) [41].

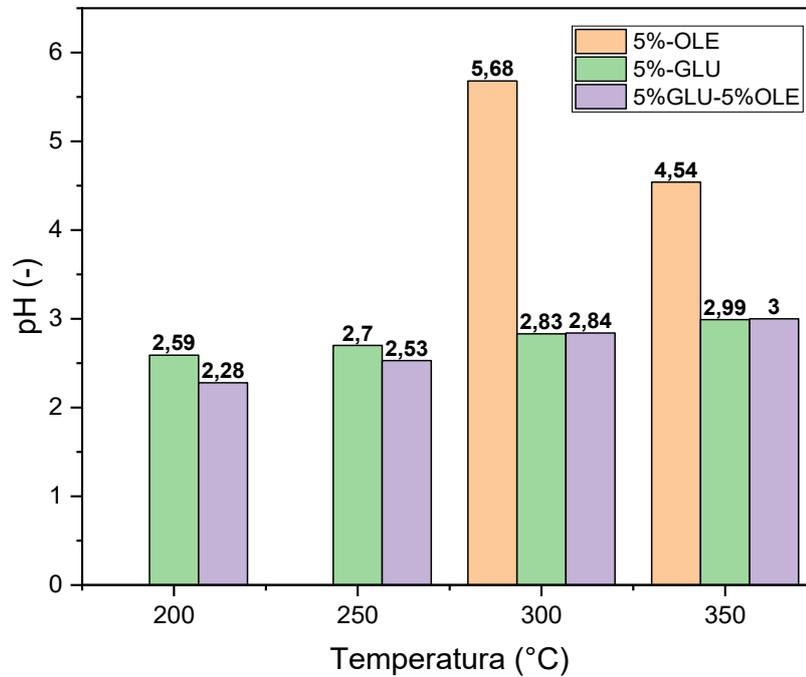


Figura 43, andamento con la temperatura del pH della fase acquosa post-reazione per i set di prove 5%-OLE, 5%-GLU, 5%GLU-5%OLE

In maniera analoga a quanto è stato fatto per il set di prove 5% glucosio – 5% glicina (paragrafo 4.1.4), sono stati calcolati gli effetti di interazione relativi e assoluti in termini di sinergia e antagonismo fra i composti modello impiegati in questo set di prove, ossia glucosio e acido oleico, rispettivamente tramite le equazioni 3.6.3.1 e 3.6.3.2. Di seguito vengono mostrati i risultati ottenuti (figura 44):

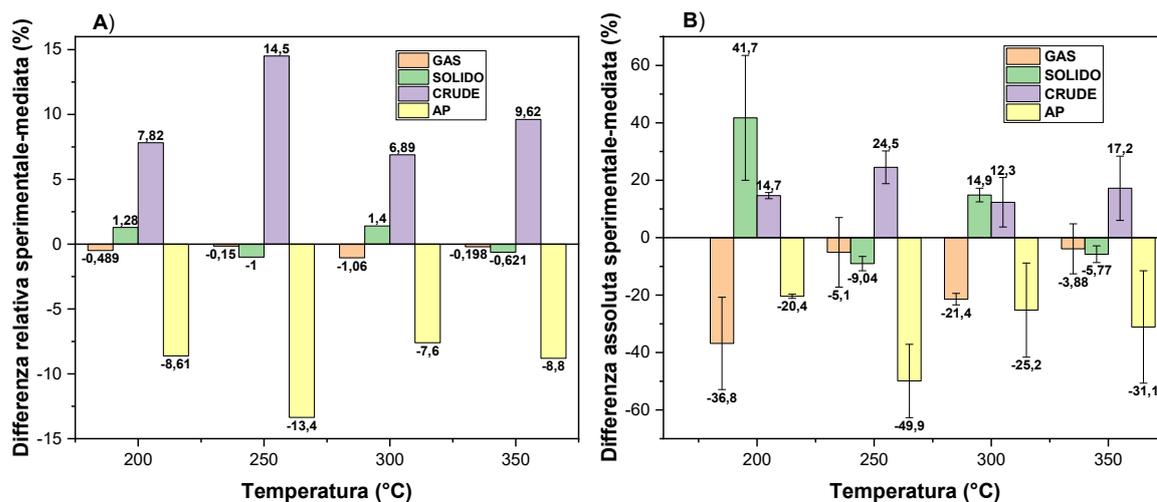


Figura 44, differenza relativa (A) e assoluta (B) tra le rese massiche sperimentali ottenute dalle prove GLU-OLE e le rese massiche mediate ottenute dalle prove GLU e OLE singolarmente

L'effetto di interazione più rilevante è quello sinergico verso la produzione di olio, dal momento che è stato osservato anche da studi precedentemente condotti riguardanti l'HTL di glucosio ed acido linoleico a 300 °C [26], e sembra essere in linea con quanto mostrato in figura 44. Tale effetto sinergico può essere ricondotto ad una parziale inibizione, in seguito alla presenza dell'acido oleico nella miscela reattiva, delle reazioni di condensazione responsabili della formazione delle "umine" viste nel set di prove 5%GLU, a favore di composti che invece arricchiscono la fase oleosa [26]. A bassa temperatura prevale la formazione del solido per via della presenza del glucosio, e l'effetto antagonista visibile a tutte le temperature verso la produzione di gas deriva dal fatto che l'acido oleico non partecipa in maniera significativa alla formazione di composti riconducibili alla fase gassosa. L'effetto sinergico tra glucosio ed acido oleico verso la produzione di olio è visibile anche dalla composizione di quest'ultimo, in quanto la presenza di composti come γ -stearolattone e τ -stearolattone, insieme all'acido 2-furoico (seppur in piccole quantità) deriva dall'interazione fra i derivati del glucosio e dell'acido oleico [42]. I composti fenolici e l'acido levulinico derivano invece dai meccanismi di degradazione del glucosio, come già evidenziato per il set di prove 5%GLU (paragrafo 4.1.1).

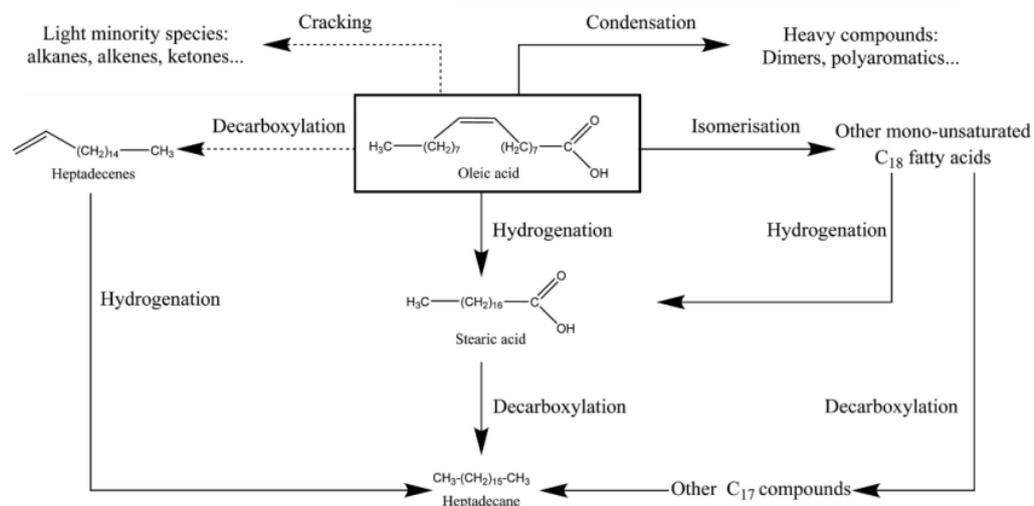


Figura 45, possibili percorsi di reazione dell’HTL dell’acido oleico, tratta da [26] con modifiche

Nella prova a 350 °C sono stati rilevati in piccole quantità composti come l’undecilcicloesano e l’8-eptadecene, ossia idrocarburi a catena lunga, che potrebbero derivare da percorsi di reazione che coinvolgono la decarbossilazione degli acidi grassi, come è visibile in figura 45. Tali reazioni di decarbossilazione potrebbero instaurarsi per via della presenza di radicali liberi provenienti dalla degradazione del glucosio, che sono anche i responsabili della produzione dei composti ritrovabili nella fase gassosa. La presenza di questi radicali liberi potrebbe essere la causa della rottura dei legami carbossilici degli acidi grassi per formare gli idrocarburi a catena lunga sopra menzionati [43].

4.1.6 Risultati con alimentazione 5% glicina – 5% acido oleico

Questo set di prove è stato condotto per studiare gli effetti d’interazione che si possono instaurare durante l’HTL di glicina ed acido oleico. Le prove sono state condotte alle temperature già precedentemente analizzate: 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C. Di seguito vengono mostrate le rese massiche ottenute (figura 46), insieme a composizione e pressioni parziali relative ai componenti della fase gassosa (figure 47 e 48):

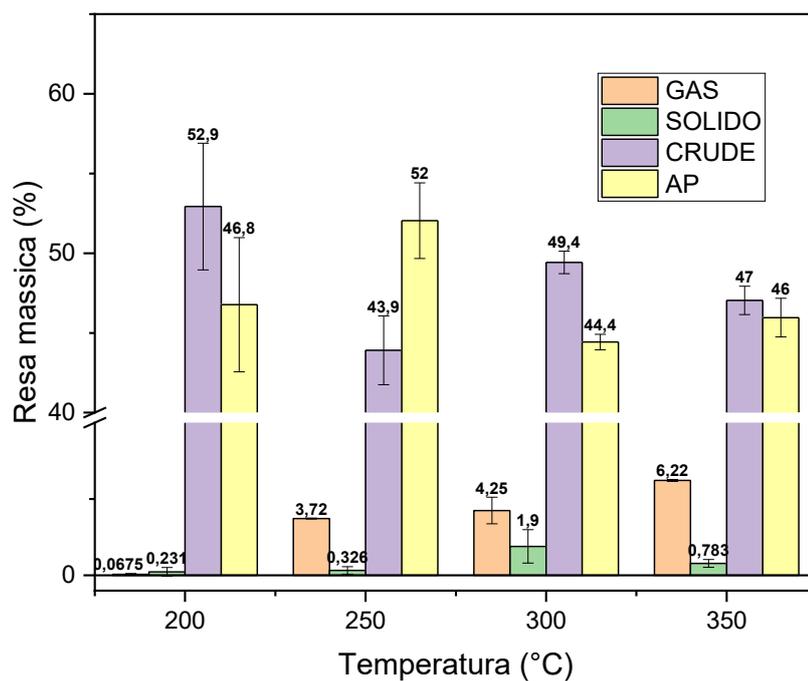


Figura 46, rese massiche nelle varie fasi alle temperature di reazione per il set di prove 5%GLY-5%OLE

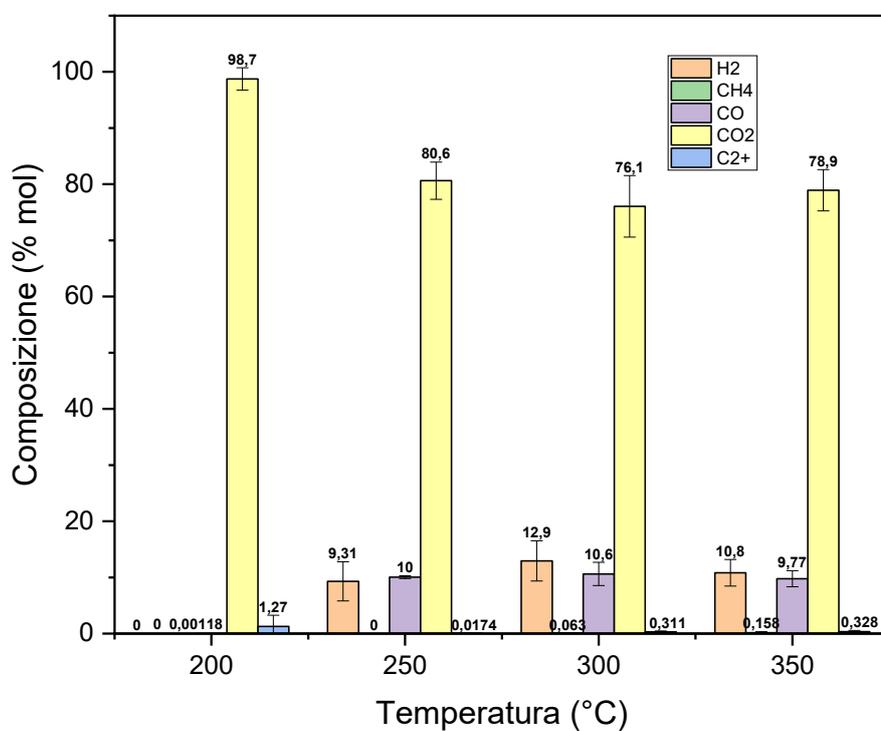


Figura 47, composizione della fase gassosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLY-5%OLE

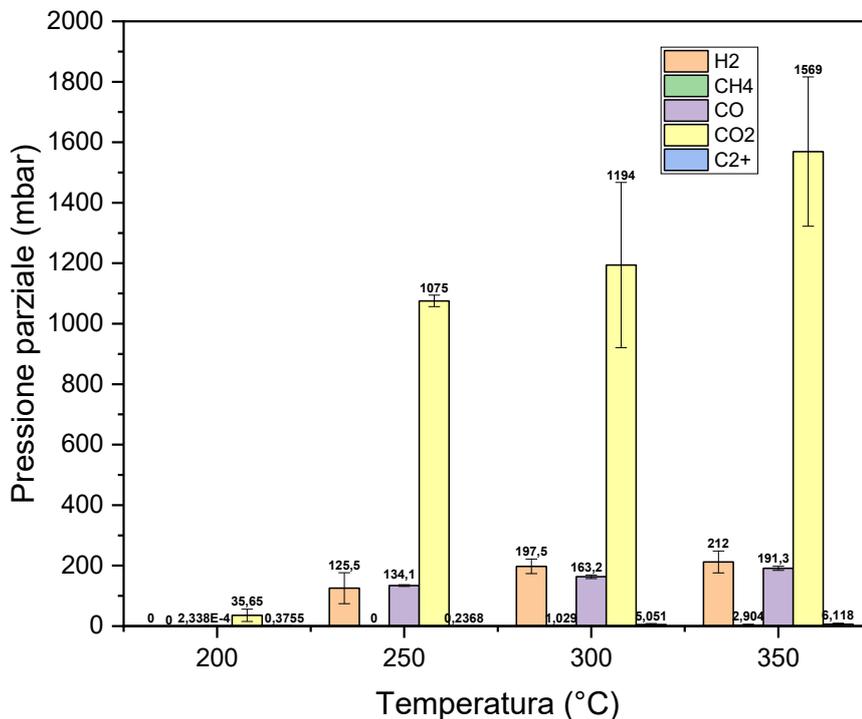


Figura 48, pressioni parziali dei componenti della fase gassosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLY-5%OLE

Da figura 46 è possibile osservare che la resa in olio non varia molto al crescere della temperatura, al contrario della resa in gas che invece presenta un andamento crescente. La resa in solido è molto bassa e non supera il 2 %. Dalle prove di HTL con solo glicina era emerso che la resa in olio era praticamente nulla, mentre invece dalle prove con solo oleico si riscontrava che la maggior parte del reagente, a seguito dell'HTL, si convertiva in composti riconducibili alla fase oleosa. Si può pertanto constatare che in questo set di prove la produzione di gas è associata a reazioni di decarbossilazione che interessano la glicina, aspetto evidenziabile da figura 47 in cui si nota come la CO₂ sia il componente presente in maniera preponderante nella fase gassosa. La produzione di olio invece è associata alla presenza dell'acido oleico nella miscela di reazione. L'andamento delle pressioni parziali (figura 48) rispecchia l'andamento crescente della resa in gas con la temperatura.

Di seguito viene mostrata la composizione GC-MS della fase oleosa (B-AP + B-S) relativa a questo set di prove alle varie temperature di reazione:

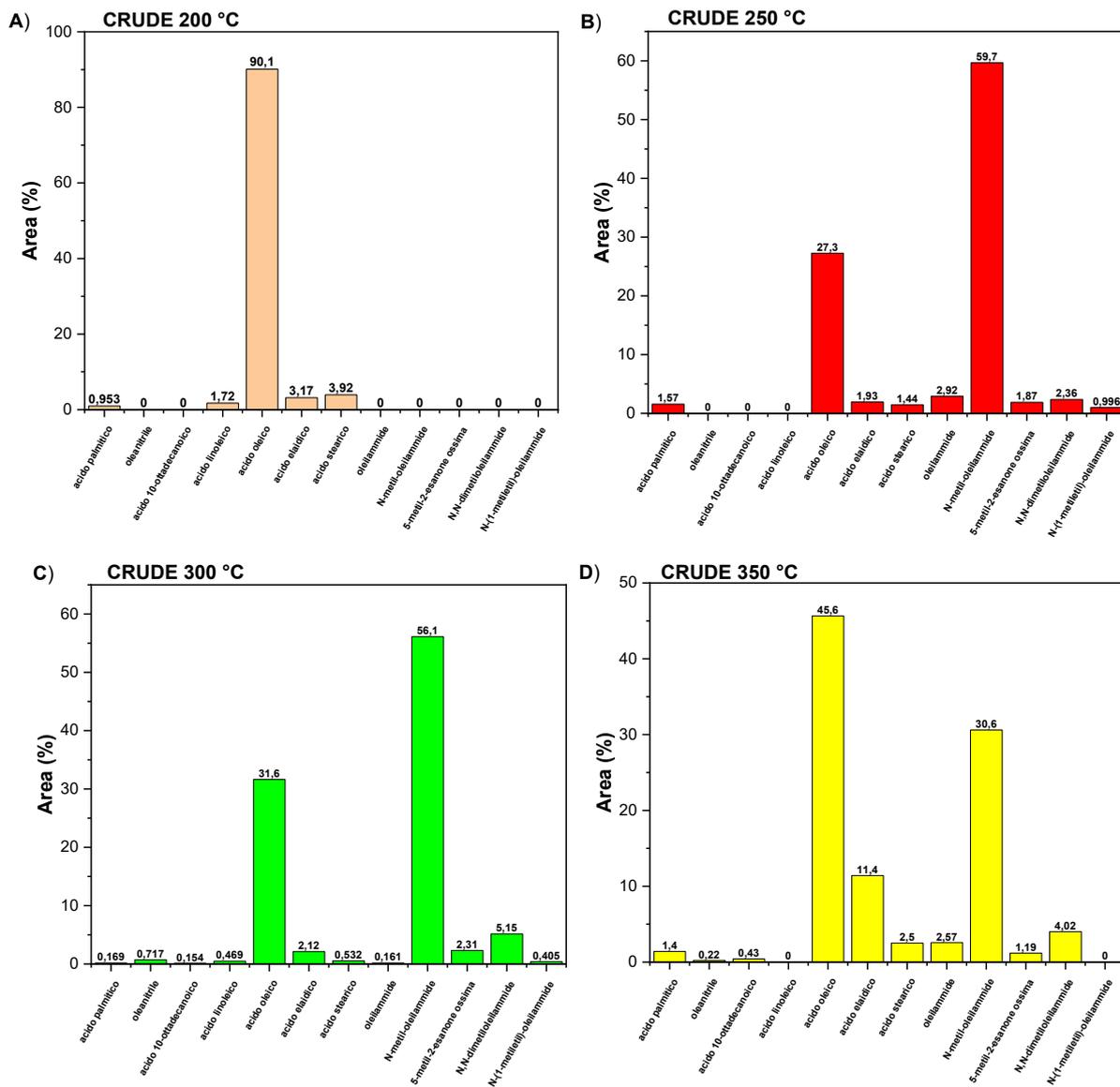


Figura 49, composizione GC-MS della fase oleosa derivante dal set di prove 5%GLY-5%OLE alle varie temperature; A): 200 °C; B): 250 °C; C): 300 °C; D): 350 °C

Dalla composizione della fase oleosa mostrata nella figura soprastante, emerge che a 200 °C i due composti modello non interagiscono poiché si rileva la presenza preponderante di acido oleico (90,1 % dell'area integrata) e delle impurezze che caratterizzano il reagente impiegato. Di conseguenza a questa temperatura acido oleico e glicina vanno incontro alle rispettive reazioni di degradazione in maniera indipendente. A 250 °C si ha una situazione differente poiché la percentuale di area integrata relativa all'acido oleico si abbassa sensibilmente (27,3 %) e si rilevano composti ammidici, in particolare N-metil-oleilammide (59,7 % dell'area integrata), insieme a oleilammide, N,N-dimetil-oleilammide, N-(1-metiletil)-oleilammide. Si rileva anche la presenza in tracce della 5-metil-2-essanone ossima (1,87 % dell'area integrata). A temperature maggiori di 250 °C si rileva anche la presenza dell'oleonitrile. Da 300 °C in poi si verifica una diminuzione per quanto riguarda la percentuale di area integrata relativa all' N,N-dimetil-oleilammide, che arriva a essere il 30,6 % a 350 °C. La quantità di acido oleico inizialmente decresce, e non si rileva un

aumento riguardante la percentuale dell'area integrata dell'acido elaidico fino a 300 °C, per cui in questo range di temperatura l'acido oleico sembra convertirsi nelle sue ammidi alchilate. A partire da 300 °C invece, prevale l'effetto della reazione di trans-isomerizzazione, confermato dall'aumento di percentuale di area integrata dell'acido elaidico (2,12 % a 300 °C contro l'11,4 % a 350 °C). Tale aspetto risulta avvalorato anche da studi precedentemente condotti [44], che hanno evidenziato il fatto che in assenza di una sufficiente quantità di ammoniaca si verifica l'idrolisi delle ammidi con conseguente produzione dei rispettivi acidi grassi, motivo per il quale la fase oleosa a partire da 300 °C ritrova la presenza dell'acido oleico in maniera molto significativa. In relazione a ciò, la concentrazione di ammoniaca potrebbe essere non sufficiente per compensare l'idrolisi delle ammidi a partire da 300 °C (figura 50).

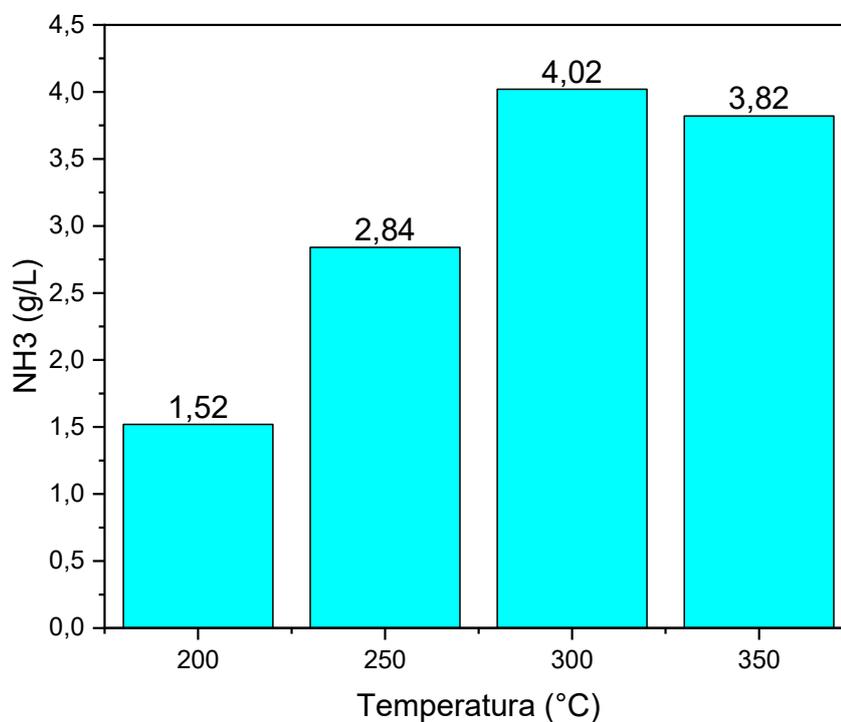


Figura 50, concentrazione di ammoniaca (g/L) in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLY-5%OLE

Dunque, si è visto come nella fase oleosa siano presenti ammidi primarie e secondarie: le prime potrebbero derivare da reazioni tra ammoniaca ed acidi grassi oppure da reazioni di β -eliminazione che interessano gli N-acil amminoacidi; le seconde potrebbero originarsi a seguito di reazioni che includono acidi grassi e ammine prodotte in seguito alla decarbossilazione degli amminoacidi [45]. Dai risultati appena descritti si può dedurre che conducendo l'HTL con acido oleico e glicina si instaurano dei percorsi di reazione differenti da quelli che caratterizzano la sola glicina e il solo acido oleico, in particolare si è visto come ci sia una competizione fra la formazione delle ammidi e l'isomerizzazione dell'acido oleico seguita dall'idrogenazione.

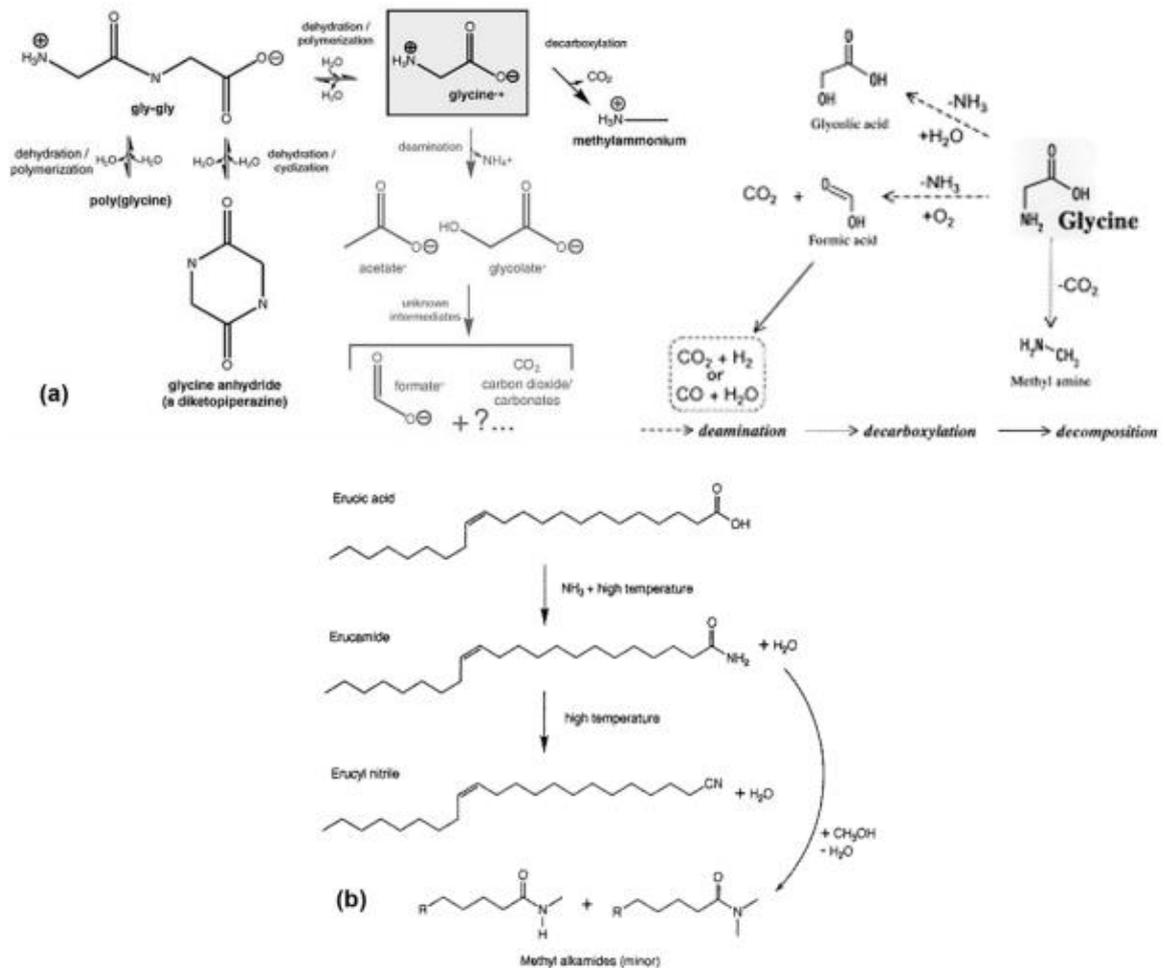


Figura 51, possibili percorsi di reazione per l'HTL di acidi grassi e amminoacidi, tratta da [44] e [46] con modifiche. a): degradazione degli amminoacidi in condizioni idrotermali; b): formazione delle ammidi da acidi grassi

Di seguito vengono mostrati gli effetti di interazione relativi e assoluti (figura 52 A-B) per le prove con miscela binaria glicina-acido oleico, calcolati rispettivamente con le equazioni 3.6.3.1 e 3.6.3.2:

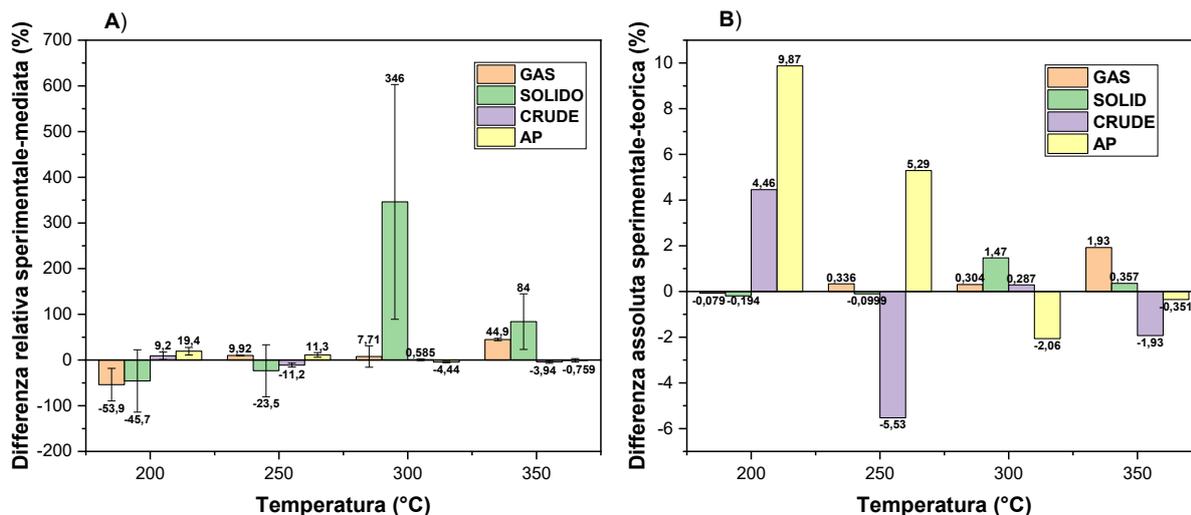


Figura 52, differenza relativa (A) e assoluta (B) tra le rese massiche sperimentali ottenute dalle prove GLY-OLE e le rese massiche mediate ottenute dalle prove GLY e OLE singolarmente

Dalla figura soprastante è possibile constatare che conducendo l'HTL con la miscela binaria glicina-acido oleico non si instaurano effetti di interazione significativi, se non una sinergia verso la produzione di gas a 350 °C (+44,9 %). Per quanto riguarda il solido, i calcoli sono affetti da errore in maniera rilevante poiché, durante le prove, in particolare durante la procedura di separazione delle fasi, si registrava la presenza di un'emulsione di bio-olio in acqua che rendeva molto problematica sia la procedura di work-up che la quantificazione del solido. La formazione di questa emulsione è stata rilevata anche in altri lavori riguardanti l'HTL di acidi grassi e amminoacidi [47].

4.1.7 Risultati con alimentazione 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico

In questo paragrafo vengono illustrati i risultati ottenuti dal set di prove di HTL condotto impiegando come reagenti tutti e tre i composti modello trattati in questo lavoro di tesi, al fine di avvicinarsi alla composizione della biomassa reale in termini di carboidrati, proteine e lipidi. Di seguito vengono mostrate le rese massiche ottenute (figura 53):

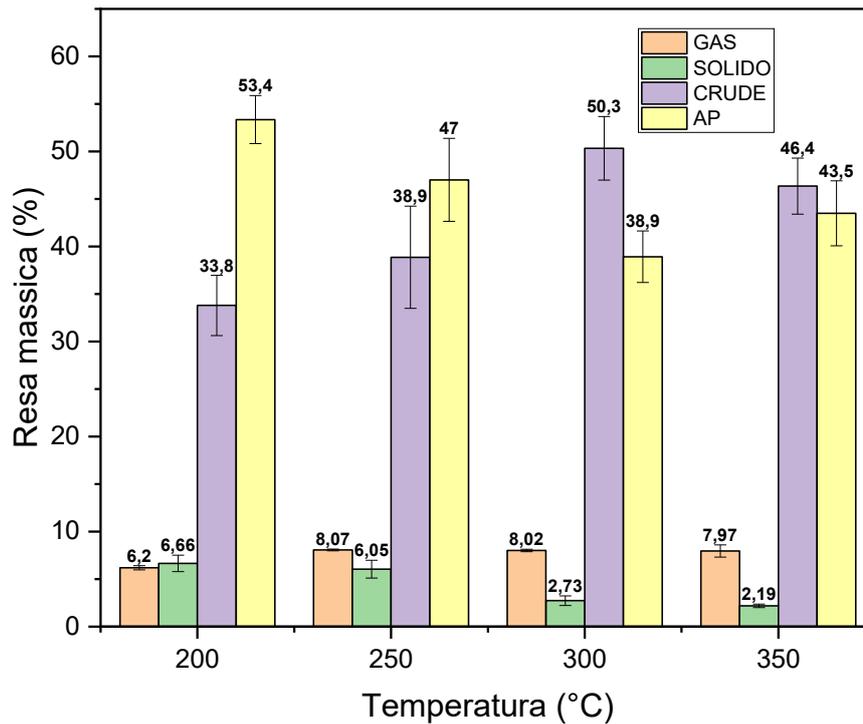


Figura 53, rese massiche nelle varie fasi in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE

Confrontando le rese massiche ottenute da questo set di prove con quelle ottenute dal set di prove 5%GLU-5%GLY (riferimento figura 33), si nota come la presenza dell'acido oleico nella miscela di reazione influenzi sensibilmente e positivamente la sola resa verso la fase oleosa, che presenta un massimo del 50,3 % a 300 °C. La resa in gas si mantiene pressoché costante a partire da 250 °C mentre la resa in solido decresce all'aumentare della temperatura. Il gas risulta composto per la quasi totalità da CO₂, derivante dalle reazioni che caratterizzano la degradazione di Strecker, e a partire da 300 °C la sua concentrazione decresce leggermente a favore di H₂ e CO principalmente (figura 54). L'andamento delle pressioni parziali dei componenti della fase gassosa in funzione della temperatura rispecchia l'andamento della resa in gas (figura 55).

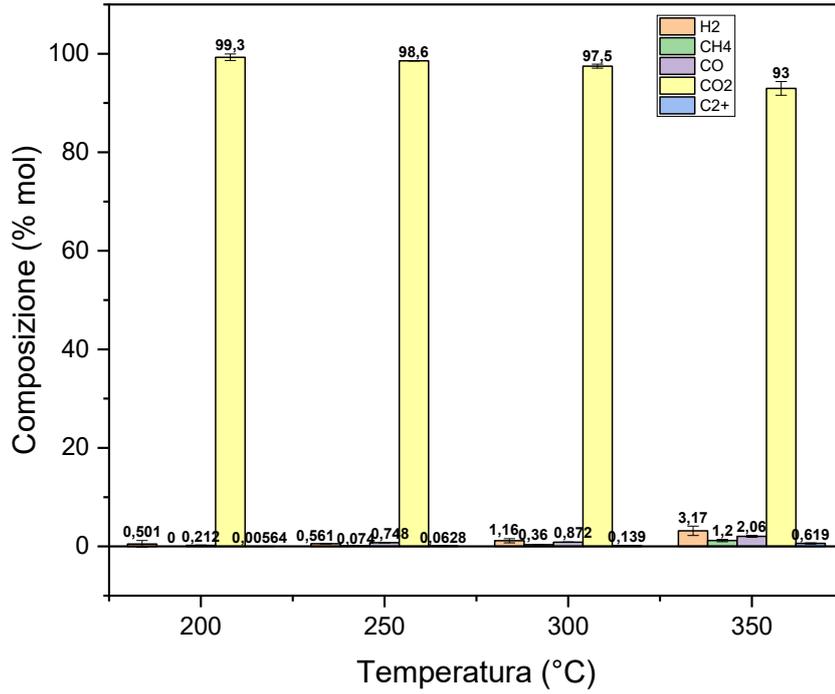


Figura 54, composizione della fase gassosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE

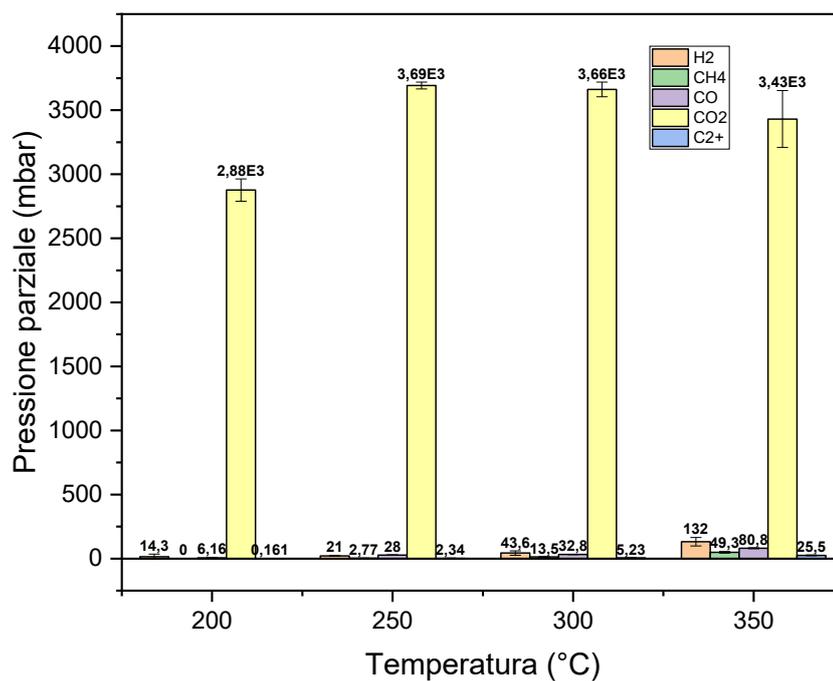


Figura 55, andamento delle pressioni parziali dei componenti della fase gas in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE

Di seguito viene mostrata la composizione GC-MS della fase oleosa (B-AP + B-S) ottenuta dalle prove con miscela ternaria alle varie temperature di reazione (figura 56):

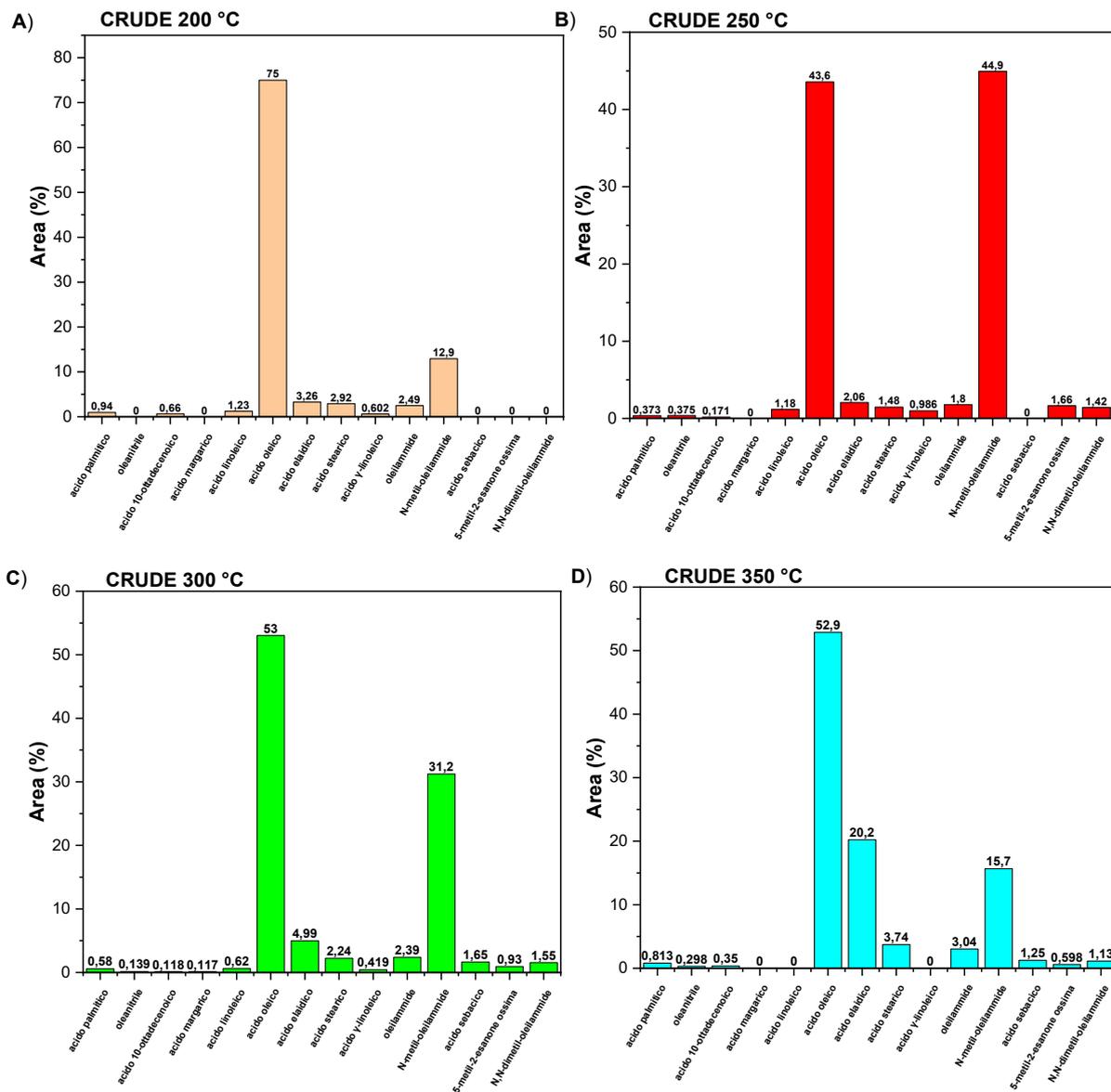


Figura 56, composizione GC-MS della fase oleosa alle varie temperature per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE

Confrontando tale composizione con quella delle fasi oleose ottenute per le prove condotte con la miscela binaria glucosio-glicina (riferimento figura 36), si notano subito delle differenze, prima fra tutte l'assenza di composti di Maillard (pirroli, pirazine, piridinoli) nell'olio derivante dalle prove con miscela ternaria. Questo risultato deriva dal fatto che, per l'analisi cromatografica, è stato impiegato un metodo utile all'individuazione dei composti più pesanti come l'acido oleico e i suoi derivati, mentre i picchi relativi ai composti di Maillard erano troppo piccoli per poter essere individuati in maniera apprezzabile. In aggiunta, nell'olio derivante da HTL della miscela ternaria l'oleilammide e l'N-metil-oleilammide vengono individuati già a 300 °C in maniera significativa, mentre con la miscela binaria glicina-acido oleico essi si formavano in quantità rilevanti a partire da 300 °C. Viene comunque conservato l'andamento decrescente della percentuale di area integrata dell'N-metil-oleilammide con l'aumento della temperatura, anche se con valori

inferiori, poiché in questo caso il massimo corrisponde al 44,9 % di area integrata a 250 °C mentre con la miscela binaria glicina-acido oleico si aveva un massimo corrispondente al 59,7 % di area integrata sempre a 250 °C (riferimento figura 49). Si registra invece un aumento per quanto riguarda la presenza di acido oleico e dei suoi derivati rispetto alle prove con glicina e acido oleico; infatti, a 350 °C le percentuali di area integrata per acido oleico e acido elaidico sono rispettivamente 52,9 % e 20,2 % (contro i 45,6 % e 11,4 % rilevati con la miscela binaria glicina-acido oleico). La minore produzione di ammidi dell'acido oleico può essere spiegata considerando la minore quantità di azoto disponibile per la loro formazione dovuta alla presenza dei composti di Maillard, la cui produzione evidentemente entra in competizione con quella dei composti ammidici.

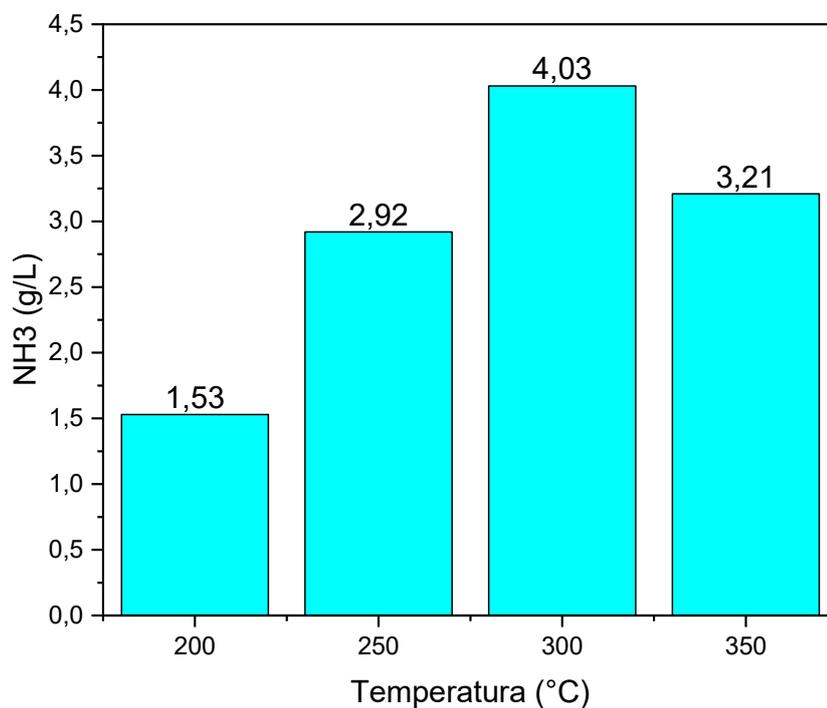


Figura 57, concentrazione di ammoniaca g/L nella fase acquosa raffinata “AP-EX” in funzione della temperatura per il set di prove 5%GLU-5%GLY-5%OLE

Ad avvalorare tale ipotesi vi è il fatto che, da figura 57, è possibile osservare come il tenore di ammoniaca misurato per la fase acquosa raffinata derivante da HTL della miscela ternaria a 350 °C sia inferiore rispetto a quello derivante dalle prove della miscela binaria glicina-acido oleico alla stessa temperatura (rispettivamente 3,21 g/L e 3,82 g/L). Tale differenza nel quantitativo di NH_3 potrebbe essere stata impiegata per la formazione dei composti di Maillard riducendo di conseguenza il quantitativo prodotto di ammidi dell'acido oleico.

Per quanto riguarda gli effetti di interazione relativi e assoluti in termini di sinergia e antagonismo verso le varie fasi per tutti e tre i composti modello, essi vengono mostrati in figura 58, e calcolati rispettivamente con le equazioni 3.6.3.3 e 3.6.3.4:

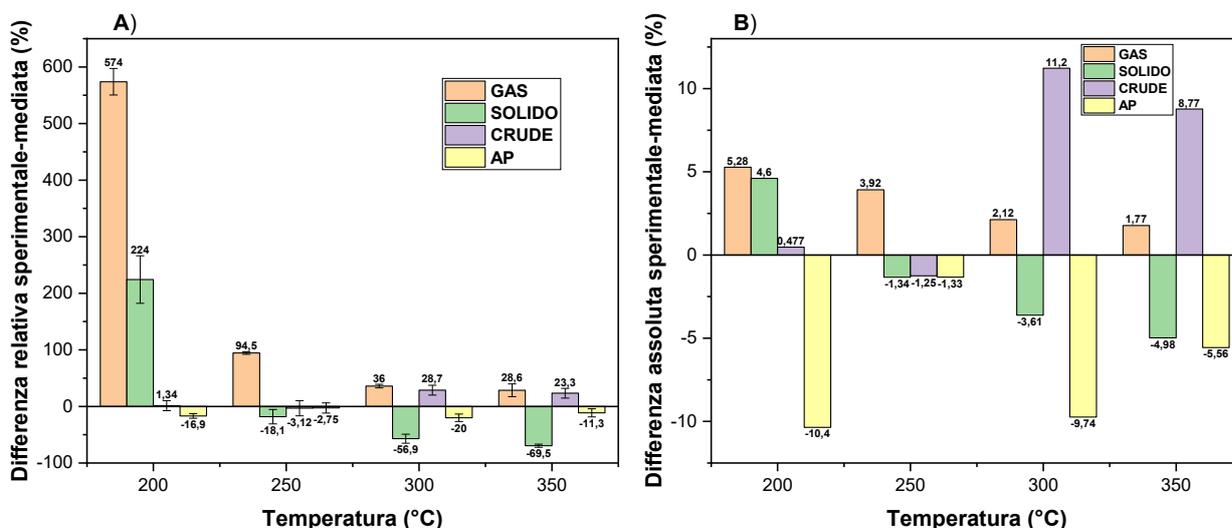


Figura 58, effetti di interazione nelle varie fasi A): relativi e B): assoluti per le prove con miscela ternaria 5%GLU-5%GLY-5%OLE in funzione della temperatura

Gli effetti di interazione più significativi in termini di rese massiche derivano dalla sinergia verso la produzione di gas e solido a 200 °C, che però sono attribuibili all'interazione tra glucosio e glicina responsabile della produzione di gas tramite le reazioni della degradazione di Strecker, mentre la formazione del solido è correlata alla produzione delle melanoidine per mezzo delle reazioni di Maillard. Sembrerebbe dunque che l'acido oleico non interagisca in maniera significativa con gli altri composti modello, o comunque risulta che l'interazione più forte si abbia tra glucosio e glicina.

Infine, per trovare un'eventuale conferma a tale ipotesi, sono stati valutati gli effetti di interazione relativi e assoluti tra la miscela binaria glucosio-glicina e l'acido oleico (figura 59), calcolati rispettivamente tramite le equazioni 3.6.3.5 e 3.6.3.6:

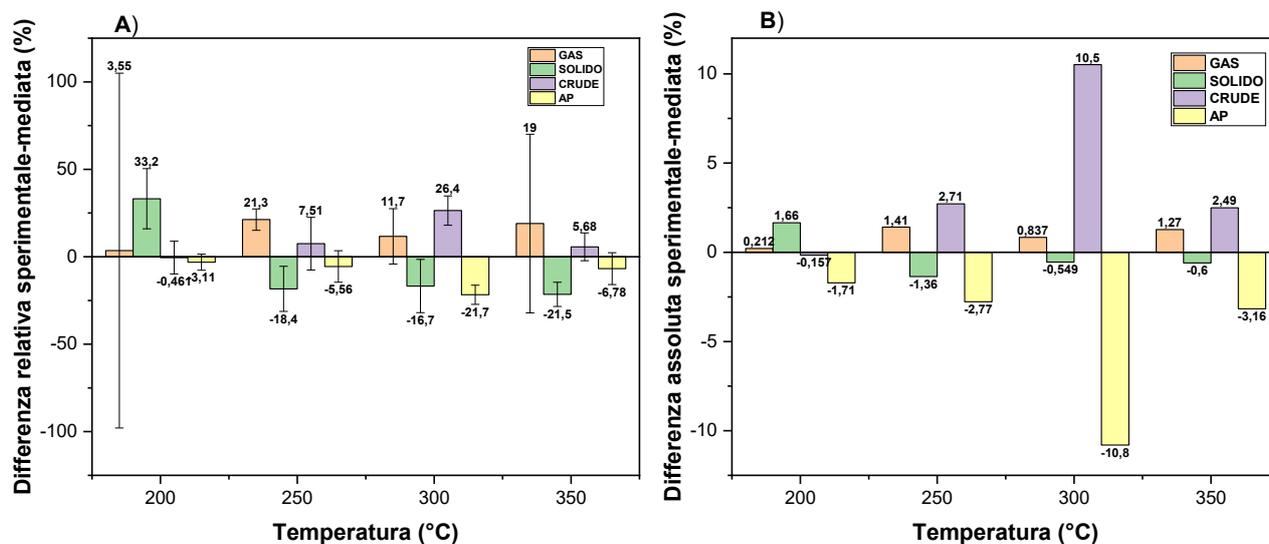


Figura 59, effetti di interazione A): relativi e B): assoluti in funzione della temperatura tra la miscela binaria glucosio-glicina e l'acido oleico

Andando a valutare l'effetto di interazione dell'acido oleico sulla miscela binaria glucosio-glicina, e tenendo conto delle barre di errore, si osservano una sinergia verso la produzione di olio ed un antagonismo verso la produzione di fase acquosa a 300 °C. Per quanto riguarda il solido l'unico effetto sinergico che si ha è in corrispondenza di 200 °C mentre a temperature maggiori la sua produzione è leggermente sfavorita. L'interazione verso la fase gas mostra un andamento poco preciso ma in ogni caso non si tratta di un effetto di interazione rilevante.

4.2 Interazione tra le fasi ottenute dall'HTL

Tali prove sono state condotte alimentando al reattore le fasi prodotte da prove ripetute, e fanno riferimento alle prove “isolate” e “non isolate” di cui si è discusso nel paragrafo 3.4. Queste prove sono state condotte solo con le fasi derivanti dalle prove di glucosio e glucosio-glicina per diversi motivi: in primo luogo, dall'HTL della sola glicina e del solo acido oleico non si ha una significativa distribuzione di resa nelle varie fasi, in quanto nel primo caso la resa è per la quasi totalità nella fase acquosa mentre nel secondo caso nella fase oleosa; in secondo luogo, l'HTL di glucosio e glucosio-glicina offre una distribuzione più diversificata in termini di rese nelle varie fasi, insieme alla produzione di particolari composti come le umine e le melanoidine rispettivamente, per cui in questi due casi vi è la necessità di comprendere l'interconnessione tra le fasi prodotte

4.2.1 Risultati da fasi intermedie con alimentazione 5% glucosio

In figura 60 sono visibili le rese massiche ottenute utilizzando come reagenti le fasi derivanti dall'HTL del solo glucosio:

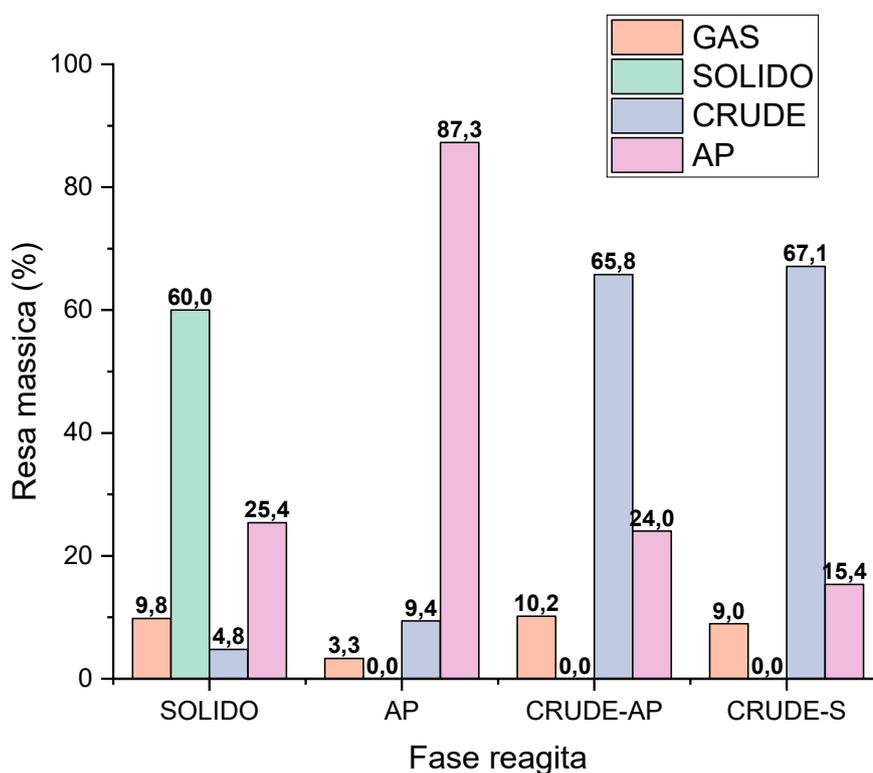


Figura 60, rese massiche dei prodotti di reazione a 350 °C con alimentazione derivante dalle fasi dell'HTL del glucosio a 250 °C

Facendo reagire a 350 °C il solido derivante dall'HTL del glucosio a 250 °C, si ottiene sostanzialmente solido (60 %) ma vi è anche produzione rilevante di gas (9,8 %), mentre la produzione di CRUDE è bassa (4,8 %).

La reazione della sola fase acquosa raffinata produce quasi totalmente fase acquosa (87,3 %), con una produzione di solido nulla, produzione di gas molto limitata (3,3 %) e una resa in olio del 9,4 %.

Per quanto riguarda la reazione delle due fasi oleose CRUDE-AP e CRUDE-S, si ottengono gli stessi risultati in quanto la fase maggiormente prodotta è quella oleosa (65,8 % da CRUDE-AP e 67,1 % da CRUDE-S), con una produzione di solido nulla e una resa in gas significativa (10,2 % da CRUDE-AP e 9,0 % da CRUDE-S).

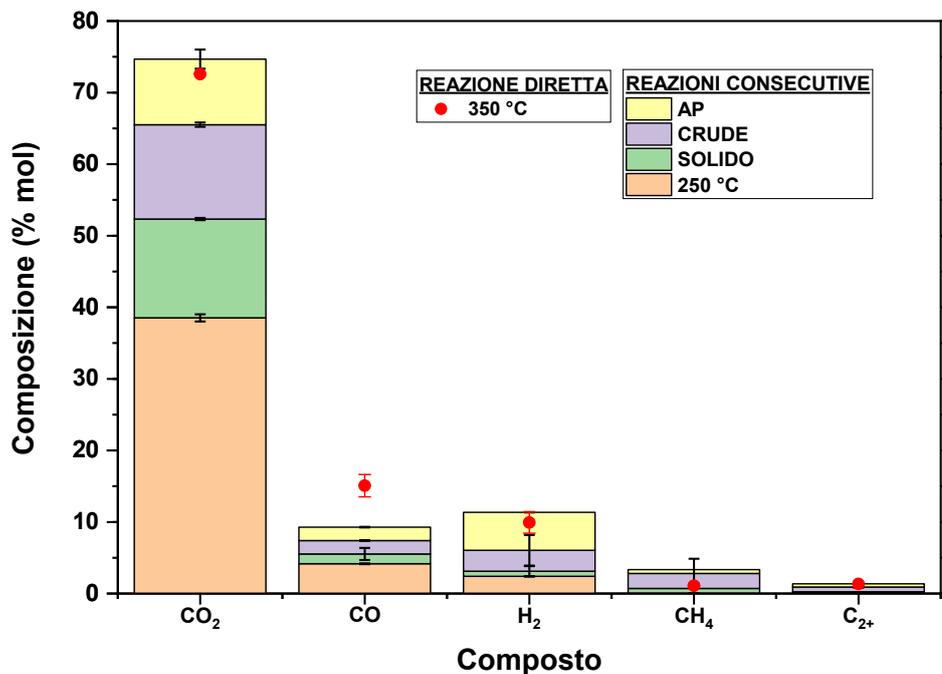


Figura 61, composizione del gas ottenuto dalle reazioni isolate a 350 °C con alimentazione 5%GLU, considerando anche il primo step a 250 °C. I punti rossi rappresentano la composizione del gas derivante dalla reazione diretta a 350 °C

Da figura 61 è possibile osservare la composizione del gas derivante dal primo step di reazione a 250 °C con alimentazione 5% glucosio, da cui si originano le fasi che vengono fatte reagire singolarmente e il cui contributo alla composizione gassosa complessiva è rappresentato dalle barre cumulative. Tale grafico fornisce dei risultati interessanti poiché permette di valutare il contributo che ogni fase fornisce alla fase gas in termini di composizione. Particolarmente rilevante è il contributo della fase acquosa alla percentuale di idrogeno, derivante da reazioni di degradazione che interessano l'acido formico, insieme al contributo fornito dall'olio in merito alla produzione di metano, che risulta prodotto per la quasi totalità dalla reazione della fase oleosa a 350 °C. Molto probabilmente in questo caso la temperatura di reazione più elevata gioca un ruolo chiave nella degradazione dei composti che caratterizzano la fase oleosa, principalmente fenoli, furani e acidi organici. Si osserva anche che il quantitativo di CO₂ prodotto dalla reazione diretta a 350 °C è leggermente inferiore rispetto a quello derivante dalla sovrapposizione degli effetti dati dalle reazioni a 350 °C delle fasi isolate, considerando anche il primo step a 250 °C. Anche per quanto riguarda il quantitativo di CH₄ si riscontra tale risultato, mentre in merito al CO se ne ha una concentrazione molto più elevata nel gas prodotto dalla reazione diretta a 350

°C rispetto alla sovrapposizione degli effetti delle reazioni isolate. Tali discrepanze possono essere indice della presenza di interazioni tra le fasi, aspetto che verrà approfondito successivamente in questo paragrafo.

Analizzando la composizione delle fasi oleose ottenute dalla reazione del solido a 350 °C, si nota come, sia per B-AP che per B-S, i composti maggiormente presenti siano i derivati del fenolo, chetoni ciclici, mentre la fase oleosa pesante presenta anche derivati del benzene (2,7 % dell'area integrata). Confrontando questi grafici con la composizione delle due fasi oleose ottenute dalla reazione di HTL del glucosio a 350 °C (figura 24 G-H), si registra un consistente impoverimento per quanto riguarda la varietà dei composti nelle fasi oleose derivanti dalla reazione del solido a 350 °C. La presenza preponderante di derivati del fenolo è correlata alla stabilità di tali strutture aromatiche.

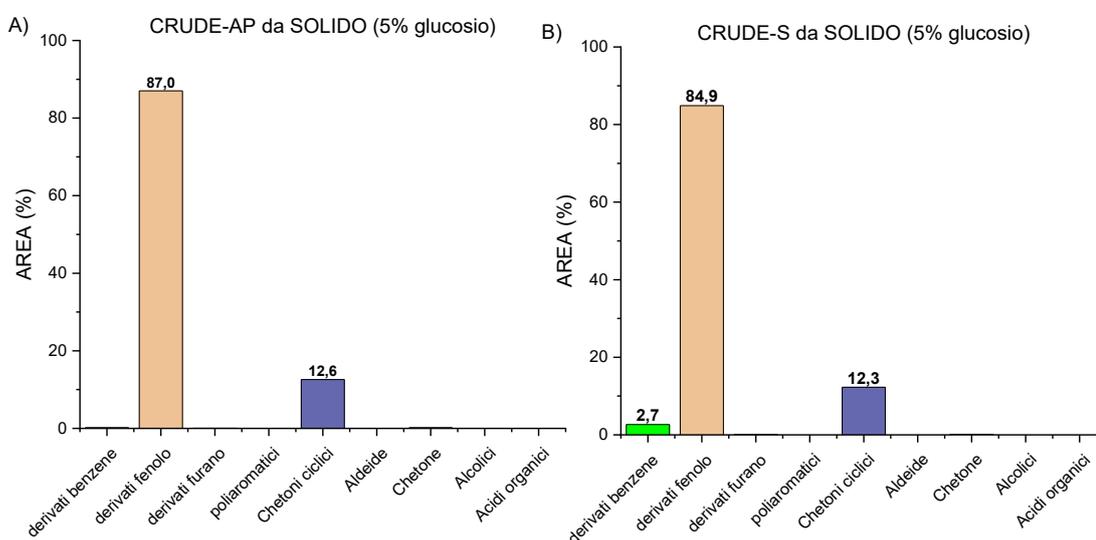


Figura 62, A): composizione GC-MS fase oleosa B-AP ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da GLU 5% 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa B-S ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da GLU 5% 250 °C

Le fasi oleose prodotte dalla reazione a 350 °C della fase acquosa raffinata (figura 63) mostrano una distribuzione molto più ampia di prodotti rispetto a ciò che si ottiene dalla reazione col solido. La fase oleosa B-AP è costituita principalmente da derivati del fenolo, chetoni ciclici e derivati del benzene (rispettivamente 31,8 %, 22,0 % e 21,2 % dell'area integrata); sono presenti anche tracce di aldeidi, chetoni, alcoli ed eteri ed un contenuto abbastanza significativo di acidi organici (9,4 % dell'area integrata). Nella fase oleosa pesante invece, è stato rilevato un contenuto molto più alto di acidi organici (33,3 % dell'area integrata) e in maniera simile al CRUDE-AP presenta principalmente derivati del benzene e chetoni ciclici, con un contenuto minore di derivati del fenolo (9,8 %). Sono assenti aldeidi ed alcoli ma vi è un contributo più significativo dato da derivati del furano con struttura secondaria rispetto alla fase oleosa leggera. Confrontando tali grafici con quelli derivanti dagli oli da glucosio a 350 °C, si nota l'assenza di poliaromatici e si deduce che è proprio la fase acquosa intermedia a fornire alla fase oleosa gli acidi organici, dal momento

che questi ultimi non vengono rintracciati nelle fasi oleose prodotte dalla reazione col solido.

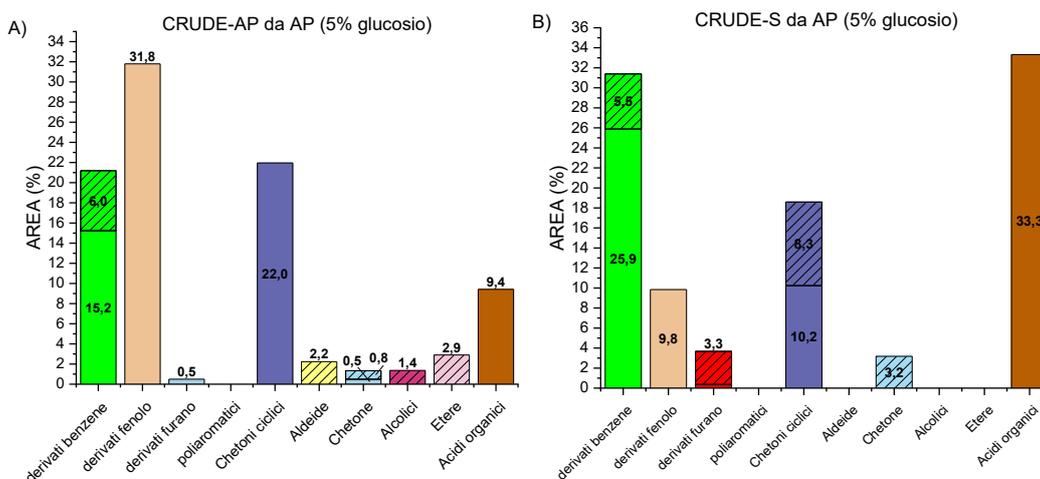


Figura 63, A): composizione GC-MS fase oleosa B-AP ottenuta con reazione a 350 °C della fase acquosa raffinata AP da GLU 5% 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa B-S ottenuta con reazione a 350 °C della fase acquosa raffinata AP da GLU 5% 250 °C

Anche gli oli derivanti dalla reazione del CRUDE-AP a 350 °C mostrano una distribuzione di prodotti molto varia (figura 64). I costituenti principali della fase oleosa leggera sono i derivati del benzene, i derivati del fenolo e i chetoni ciclici sia primari che secondari (rispettivamente 21,5 %, 39,3 % e 17,8 % dell'area integrata). Anche le aldeidi e i chetoni mostrano un contributo significativo (11,5 % e 6,0 % dell'area integrata rispettivamente). Il CRUDE-S presenta un maggior quantitativo di composti benzenici e di chetoni ciclici rispetto al CRUDE-AP, ma un minor contenuto di composti fenolici. La differenza sostanziale fra le due fasi oleose risiede nella presenza, nella fase oleosa pesante, di poliaromatici e acidi organici (rispettivamente 3,4 % e 9,6 % dell'area integrata). Componenti significativi del CRUDE-S risultano essere i derivati del furano (struttura secondaria) che sono presenti in misura maggiore rispetto al CRUDE-AP (11,8 % dell'area integrata contro 2,1 %). Confrontando il CRUDE-AP da CRUDE-AP intermedio con quello prodotto dalla reazione del glucosio a 250 °C (figura 24 C), si nota come i derivati del fenolo nel CRUDE-AP da glucosio abbiano lasciato il posto ai composti benzenici per quanto riguarda il CRUDE-AP appena analizzato. Anche il contributo degli acidi organici non è più presente, molto probabilmente per via della temperatura di reazione più elevata, che ha favorito reazioni di condensazione producendo composti aromatici a struttura più complessa. Se invece si confrontano le fasi oleose prodotte da CRUDE-AP con le fasi oleose prodotte da reazione del glucosio a 350 °C (figura 24 G-H), ciò che si rileva è dato dalla scomparsa degli acidi organici nella fase oleosa leggera, ancora presenti però in quella pesante (9,6 % dell'area integrata), e dalla presenza di derivati benzenici nel CRUDE-AP da CRUDE-AP, assenti invece nel CRUDE-AP da glucosio a 350 °C.

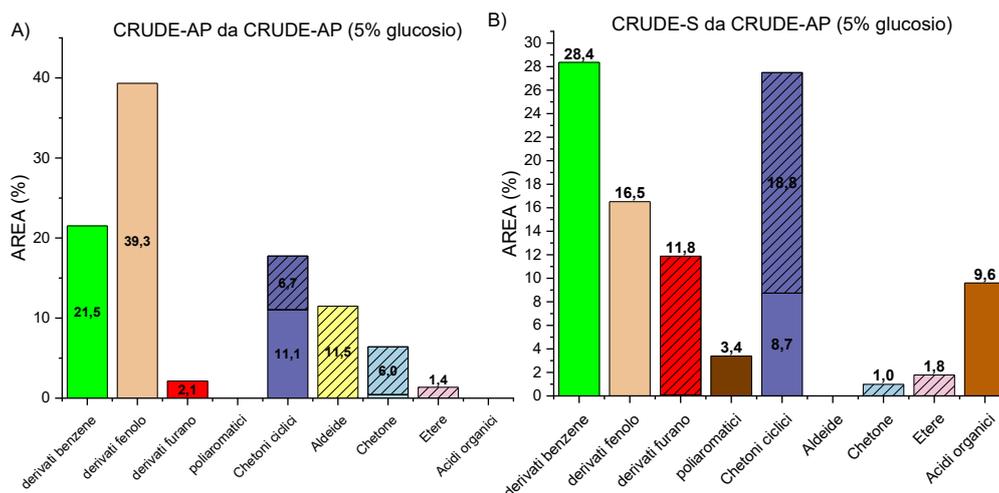


Figura 64, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da GLU 5% 250 °C; **B):** composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da GLU 5% 250 °C

La composizione delle fasi oleose derivanti dalla reazione del CRUDE-S (figura 65) risulta meno variegata rispetto a quella degli oli derivanti dal CRUDE-AP, che mostravano diverse classi di composti come aldeidi, chetoni, eteri, poliaromatici e acidi organici che sono del tutto assenti negli oli da CRUDE-S. La composizione di tali fasi oleose si limita alla sola presenza di composti benzenici, fenolici, chetoni ciclici e derivati del furano in tracce. È molto probabile che la temperatura di reazione più elevata abbia fatto sì che i composti furanici e gli acidi organici presenti nel feed (figura 24 D), si siano convertiti in composti benzenici, ossia i maggiori costituenti delle fasi oleose derivanti da CRUDE-S.

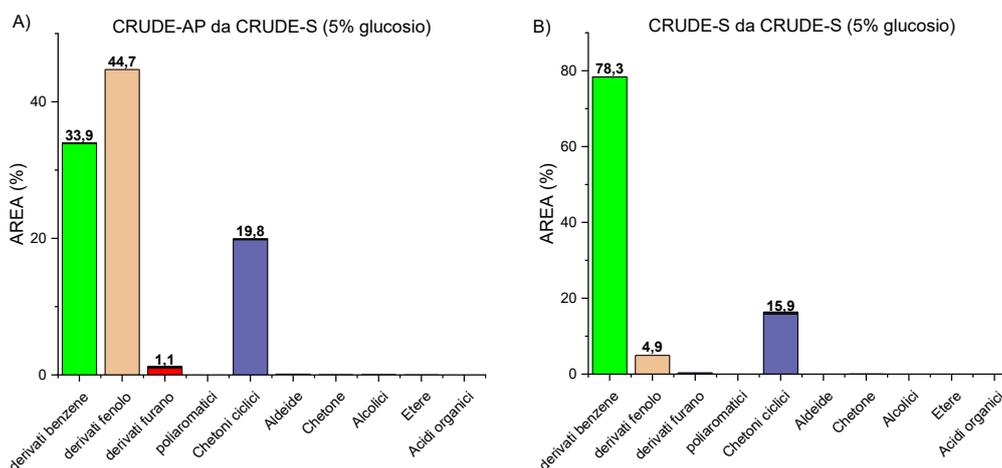


Figura 65, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da GLU 5% 250 °C; **B):** composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da GLU 5% 250 °C

Per avere una visione più chiara dei risultati ottenuti dalle prove in cui sono state fatte reagire le fasi ottenute dall'HTL del glucosio a 250 °C, di seguito viene mostrata una rappresentazione molto significativa, chiamata diagramma di Sankey, che mostra la

distribuzione delle rese massiche nelle varie fasi a partire dalla reazione di partenza, ossia quella del glucosio a 250 °C. La resa per una determinata fase deriva dalla somma delle rese a quella fase da parte dei vari prodotti ottenuti dalla reazione del glucosio a 250 °C, successivamente fatti reagire a 350 °C (equazione 4.2.1.1):

$$\begin{aligned}
 resa_{fase,350} = & \textit{resa}_{fase,AP} * \textit{resa}_{AP,250} + \textit{resa}_{fase,CRUDE} * \textit{resa}_{CRUDE,250} + \\
 & \textit{resa}_{fase,SOLIDO} * \textit{resa}_{SOLIDO,250} \quad [\%]
 \end{aligned}
 \tag{4.2.1.1}$$

Tale calcolo è stato effettuato per la fase GAS, la fase CRUDE e la fase SOLIDO mentre la resa per quanto riguarda la fase acquosa raffinata AP è stata calcolata come complemento a 100.

La rappresentazione grafica di questi risultati è mostrata in figura 66, tramite il diagramma di Sankey. Si tratta di una rappresentazione molto efficace poiché le frecce, proporzionali alle rese massiche calcolate precedentemente, mostrano i contributi derivanti dalla reazione di ciascuna fase, rivelando le interconnessioni presenti fra di esse. Si nota come ciascuna fase contribuisca alla produzione di fase gassosa, per via della più elevata temperatura di reazione che favorisce le reazioni di degradazione dei composti caratterizzanti le varie fasi tramite decarbossilazione. La produzione di solido non riceve alcun contributo se non dalla fase solida stessa, ma essa fornisce contributi sia alla fase acquosa che alla fase oleosa; molto probabilmente le umine, insolubili in acqua a 250 °C, reagendo a 350 °C sono soggette a reazioni di decomposizione che generano composti solubili in fase acquosa, come acido levulinico e acido formico, e composti solubili nell'olio, ossia derivati del benzene e del fenolo. La fase acquosa fornisce un apporto significativo alla fase oleosa, sicuramente a causa della temperatura di reazione più elevata. La reazione a 350 °C della fase oleosa genera principalmente fase oleosa ma è rilevante il suo contributo alla fase acquosa, dovuto probabilmente alla degradazione dei furani che a 250 °C rappresentano ancora degli intermedi.

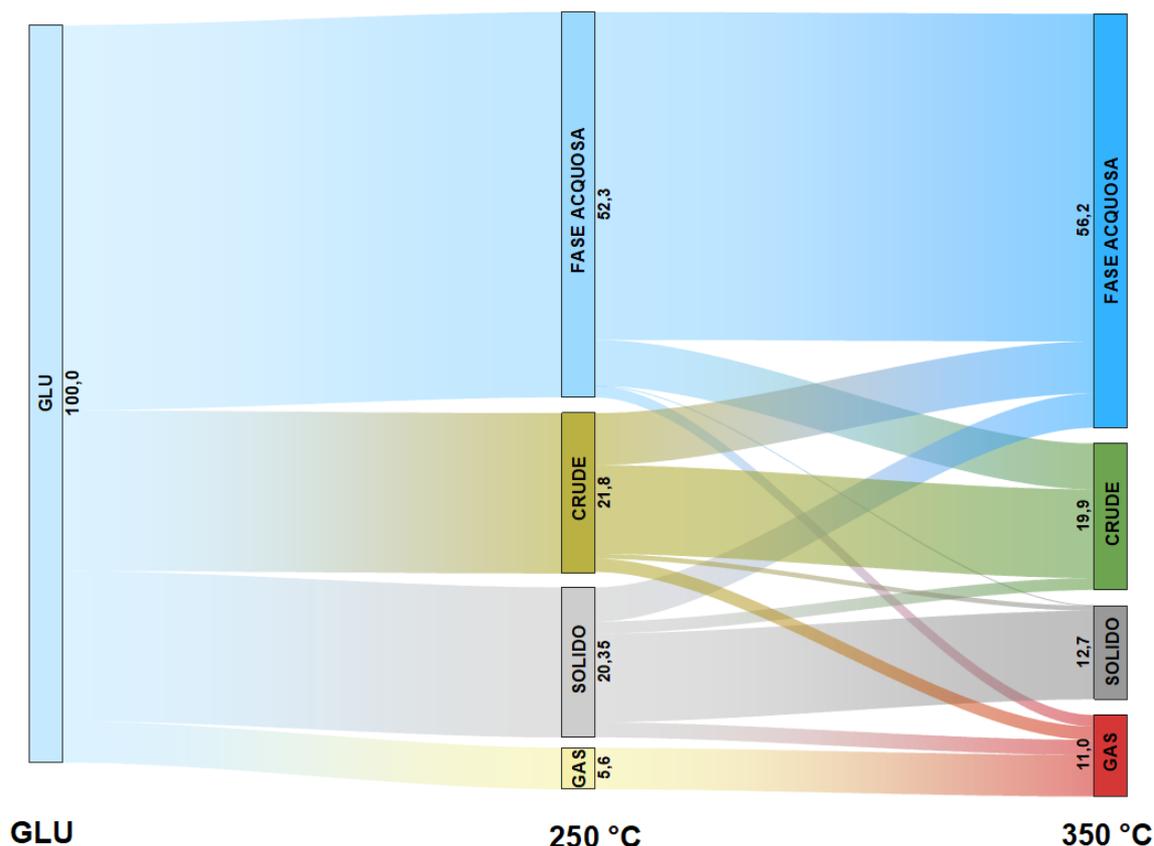


Figura 66, diagramma di Sankey per le prove con fasi intermedie da 5%GLU a 250 °C

Risulta fondamentale confrontare i risultati delle prove condotte impiegando le fasi intermedie come reagenti, con i risultati della reazione di HTL diretta del glucosio a 350 °C. In aggiunta, sono state condotte delle prove in cui le fasi non sono state isolate, discusse nel paragrafo 3.4. Una visione globale dei risultati è mostrata in figura 67, dove sono presenti i risultati in termini di rese massiche nelle varie fasi sia delle prove con fasi isolate che non isolate, ma anche i risultati dell'HTL diretta del glucosio a 250 °C e 300 °C. Si nota come le rese derivanti dalle prove dirette del glucosio a 350 °C (barre azzurre) e quelle delle reazioni non isolate (barre arancioni) siano sostanzialmente le stesse ad eccezione della fase gassosa, per cui risulta una resa più elevata (17 % contro il 10 % della reazione diretta a 350 °C). Questo risultato deriva dal fatto che per le reazioni non isolate (in cui non avviene l'apertura del reattore per la separazione delle fasi dopo la reazione a 250 °C ma avviene comunque il prelevamento della fase gassosa con conseguente sfiato del gas prodotto), la rimozione del gas dopo il primo step causi una maggiore produzione di gas durante il secondo step. Per il resto, il tempo di reazione più elevato delle reazioni non isolate (1h a 250 °C + 1h a 350 °C con annessi tempi di riscaldamento) non sembra modificare la distribuzione delle rese nelle varie fasi rispetto alla reazione diretta. Tuttavia, si presentano delle differenze significative tra le reazioni isolate, che prevedono la separazione delle fasi dopo il primo step, e quelle non isolate. In particolare, durante il secondo step di reazione, la compresenza di tutte le fasi ha favorito la produzione di solido a discapito di quella in olio, che risulta inferiore rispetto alla resa ottenuta dalle prove con le fasi isolate. Questi risultati dimostrano che vi è qualche effetto d'interazione fra le fasi nel momento in cui esse sono presenti nell'ambiente di reazione tutte insieme, mentre condurre le prove con le fasi isolate e poi sovrapporre gli effetti porta ad una differente distribuzione dei prodotti.

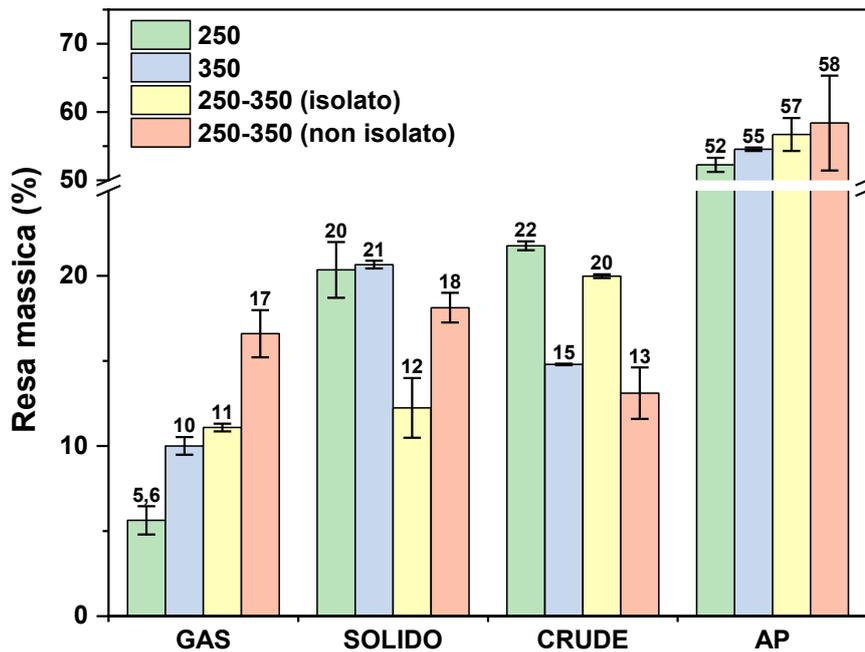


Figura 67, rese massiche a 250 °C per 1h (verde 250), 350 °C per 1h (azzurro 350), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h separando le fasi (giallo 250-350 (isolato)), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h senza separare le fasi (arancione 250-350 (non isolato)); alimentazione degli step primari 5% GLU; nelle prove isolate e non isolate (250-350 (isolato) e 250-350 (non isolato)) la resa in gas tiene conto del gas prodotto dopo il primo step di reazione

La presenza o meno di queste interazioni è stata ulteriormente investigata effettuando delle prove in cui sono state fatte reagire due fasi insieme, ottenute sempre da HTL del glucosio a 250 °C. Sono state svolte tutte le possibili combinazioni: AP+SOLIDO, AP+CRUDE, SOLIDO+CRUDE. Dai risultati ottenuti e mostrati in figura 68 si osserva che in tutti i casi si è ottenuta una sinergia verso la produzione di solido e di fase acquosa, mentre per quanto riguarda la produzione di olio si è riscontrato un antagonismo. Pertanto, è stata confermata l'ipotesi secondo la quale le fasi prodotte dall'HTL del glucosio mostrano delle forti interazioni che influenzano la distribuzione finale dei prodotti. L'ultimo set di risultati visibile in figura 68 (AP+SOLIDO+CRUDE) si riferisce alle rese riportate come combinazione lineare di quelle ottenute dalle prove AP+SOLIDO, AP+CRUDE e SOLIDO+CRUDE per le prove con fasi isolate (ISOLATO, colonne arancioni) e quelle con miscela costituita da due fasi (BIFASICO, colonne verdi). Si nota anche in questo caso, per le prove con miscela bifasica, l'effetto sinergico verso la produzione di solido e l'antagonismo verso l'olio, confermando quanto affermato precedentemente.

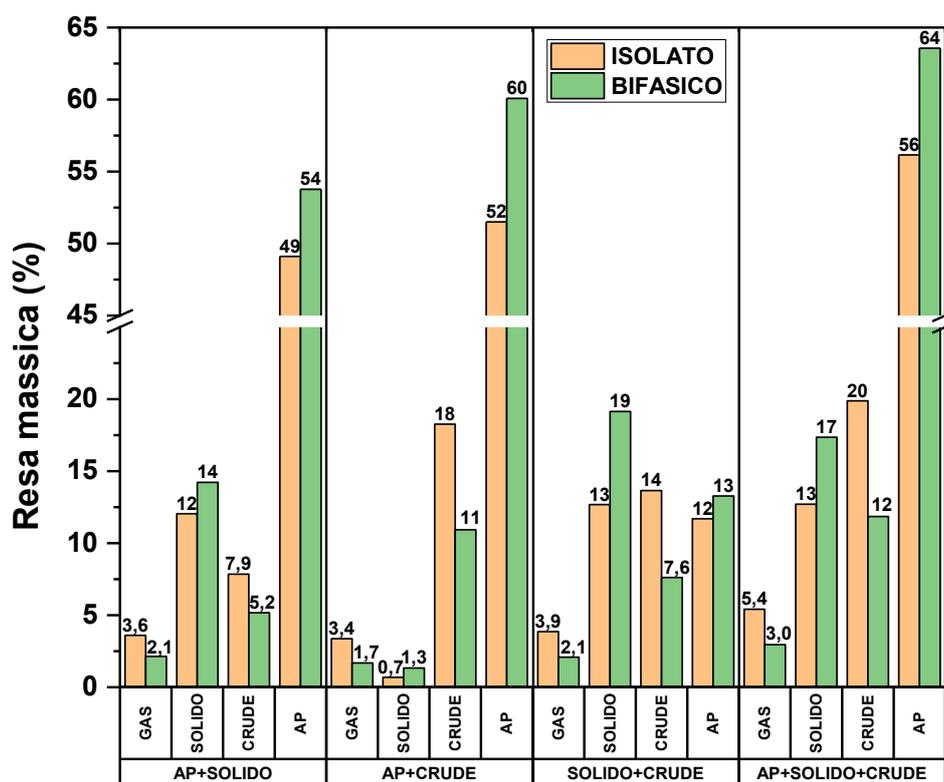


Figura 68, rese massiche ottenute a 350 °C per 1h combinando fase solida, fase oleosa (B-S + B-AP) e fase acquosa raffinata derivanti da HTL del glucosio a 250 °C per 1h (BIFASICO). Rese massiche come combinazione lineare delle rese massiche riportate in figura 43. I risultati sono espressi come rese massiche rispetto al quantitativo di glucosio immesso nel primo step

Di seguito vengono mostrati alcuni dei possibili meccanismi di interazione tra le fasi intermedie che derivano dall'HTL del glucosio (figura 69). Tale immagine è esplicativa di quanto è stato visto tramite il diagramma di Sankey (figura 66), infatti si osserva come, per effetto della temperatura più elevata (350 °C), i composti appartenenti alla fase oleosa, alla fase acquosa e alla fase solida contribuiscono alla produzione di gas probabilmente tramite reazioni di degradazione quali decarbossilazione e deidrogenazione. Il solido, composto prevalentemente da umine, viene generato a basse temperature (250 °C) in seguito a reazioni di condensazione che interessano molecole di glucosio e 5-HMF. La produzione di olio inizia a bassa temperatura con la formazione dei furani, che deriva dalla degradazione del 5-HMF, e continua col crescere della temperatura tramite la produzione di composti benzenici, fenolici e chetoni ciclici derivanti dalla degradazione dei furani, che rappresentano un intermedio di reazione. La fase acquosa risulta composta da molecole che hanno origine diversa, ossia alcoli, aldeidi e acidi carbossilici che derivano da reazioni di degradazione diretta del glucosio (disidratazione, decarbossilazione), mentre altri composti come acido formico e acido levulinico derivano dalla degradazione del 5-HMF.

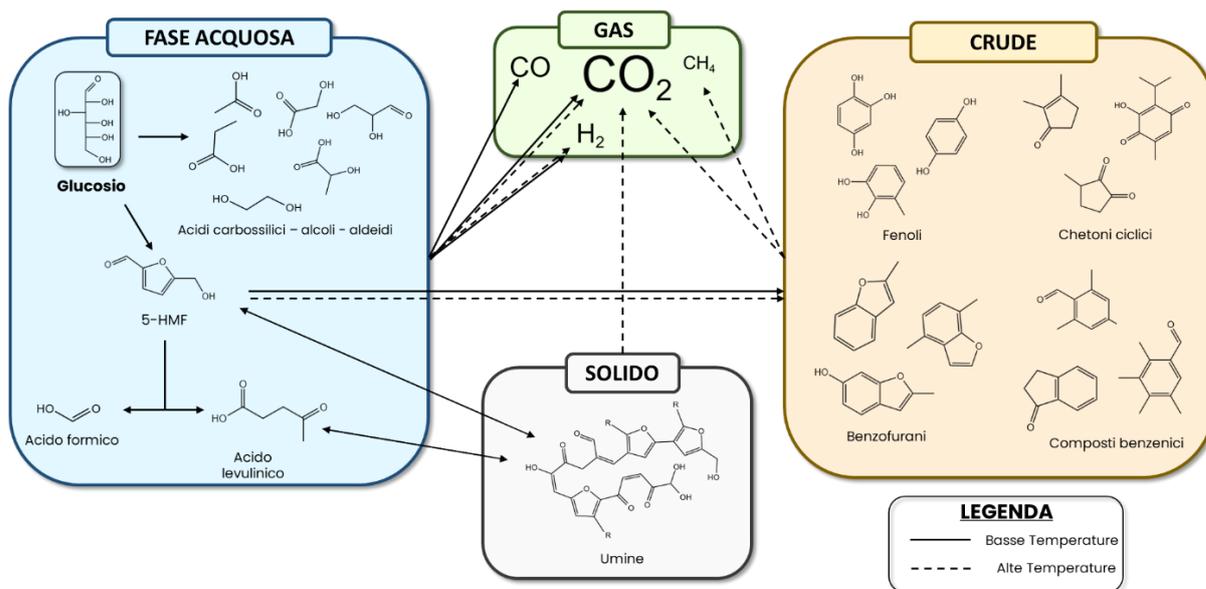


Figura 69, possibili meccanismi di interazione tra le fasi derivanti da HTL del glucosio

4.2.2 Risultati da fasi intermedie con alimentazione 5% glucosio - 5% glicina

Queste prove sono state condotte a 350 °C utilizzando come reagenti le fasi derivanti dall'HTL della miscela 5% glucosio – 5% glicina a 250 °C. In figura 70 sono mostrate le rese massiche ottenute dalle suddette prove.

Si nota come dalla fase acquosa raffinata si produce quasi il 90 % di fase acquosa; la produzione di olio si assesta al 9,4 %, mentre la produzione di gas e solido è quasi nulla (rispettivamente 0,5 % e 0,7 %). Le due fasi oleose, sottoposte a reazione a 350 °C, si comportano in maniera simile.

Il CRUDE-AP fornisce un contributo alla fase oleosa del 46,3 % (42,7 % per il CRUDE-S) mentre il 50,3 % di esso va a costituire la fase acquosa (tale contributo è del 53 % per il CRUDE-S). Anche in questo caso si registra una quantità di solido prodotta che è nulla (0,0 % per entrambe le fasi) e si produce una piccola quantità di gas (3,4 % da CRUDE-AP e 4,3 % da CRUDE-S).

Il risultato più interessante deriva dalla reazione della fase solida. Infatti, più di metà del peso iniziale del solido lo si ritrova nella fase oleosa, con una resa del 53,6 %. Il 27,9 % del solido resta solido, mentre la resa in gas è del 5,3 % e il contributo alla fase acquosa è il più basso fra quelli registrati in questo set di prove (13,2 %). Dunque, viene avvalorata ancora di più l'ipotesi della reattività delle melanoidine, componenti della fase solida a 250 °C derivante dall'HTL di glucosio e glicina, che sottoposte a temperature più elevate si degradano per produrre olio.

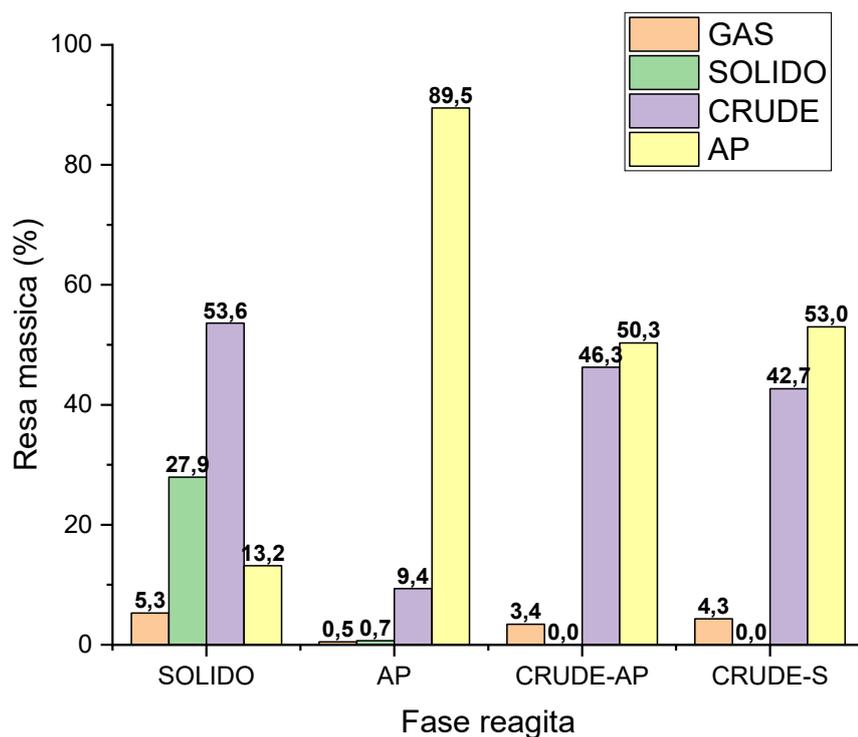


Figura 70, rese massiche dei prodotti di reazione a 350 °C con alimentazione derivante dalle fasi dell'HTL di glucosio-glicina a 250 °C

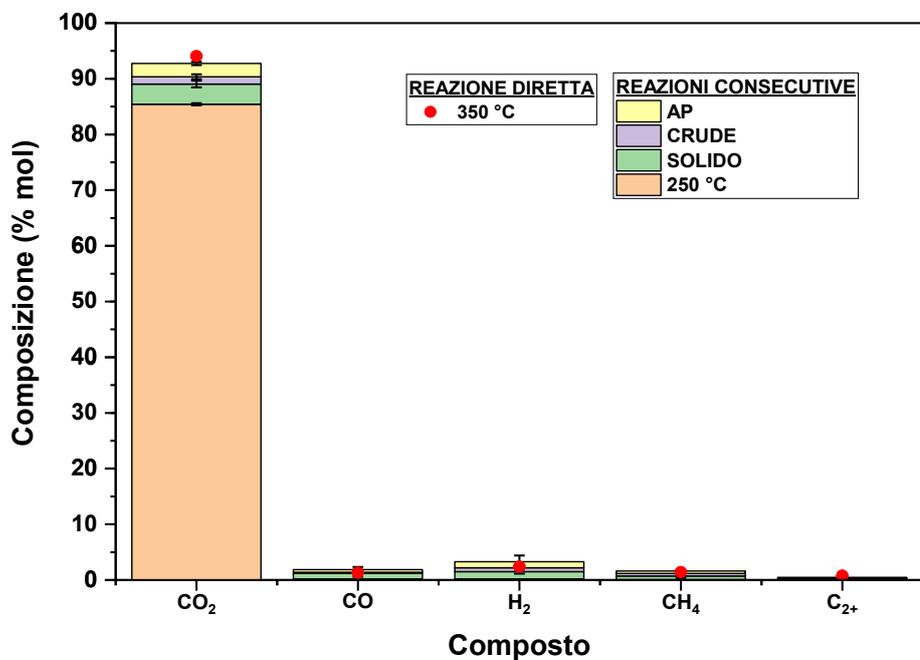


Figura 71, composizione del gas ottenuto dalle reazioni isolate a 350 °C con alimentazione 5%GLU-5%GLY, considerando anche il primo step a 250 °C. I punti rossi rappresentano la composizione del gas derivante dalla reazione diretta a 350 °C

In maniera analoga a quanto visto per le prove da fasi intermedie derivanti dal set 5%GLU, in figura 71 viene mostrata la composizione complessiva del gas derivante dalle prove condotte a 350 °C utilizzando come feed le fasi isolate, includendo anche il primo step a 250 °C, e confrontata con la composizione del gas ottenuto dalla reazione diretta a 350 °C con alimentazione 5%GLU-5%GLY. Da tale grafico è possibile constatare come la maggior parte del gas sia prodotta durante il primo step a 250 °C, confermando il fatto che a basse temperature i meccanismi di reazione predominanti sono quelli della degradazione di Strecker. Inoltre, a differenza di quanto visto per le prove da fasi intermedie derivanti da HTL del glucosio, in tal caso la composizione complessiva del gas derivante dalla sovrapposizione degli effetti delle reazioni isolate (includendo anche il primo step a 250 °C), rispecchia la composizione ottenuta dalla reazione diretta a 350 °C impiegando come feed la miscela binaria 5%GLU – 5%GLY. Questo risultato fa pensare al fatto che le fasi derivanti da HTL di glucosio e glicina non instaurino particolari interazioni, come verrà confermato in seguito.

Analizzando la composizione delle due fasi oleose derivanti dalla prova condotta con la sola fase solida, mostrata in figura 72, si nota come ci sia una netta differenza in termini di distribuzione di prodotti tra le due fasi oleose. Il CRUDE-AP è composto principalmente da derivati della pirazina (53,2 % dell'area integrata) e da chetoni ciclici (21,5 % dell'area integrata) ed è significativo anche il contributo delle piridine (7,7 % dell'area integrata). Nel CRUDE-S invece i derivati della pirazina si limitano a costituire il 7,1 % dell'area integrata, mentre i composti maggiormente presenti sono gli indoli (62,4 % dell'area integrata) che nella fase oleosa leggera non sono stati rilevati. La fase oleosa pesante presenta tracce di chetoni ciclici, ammine (perlopiù con struttura secondaria) che non sono presenti nel CRUDE-AP, e un contenuto maggiore di poliaromatici.

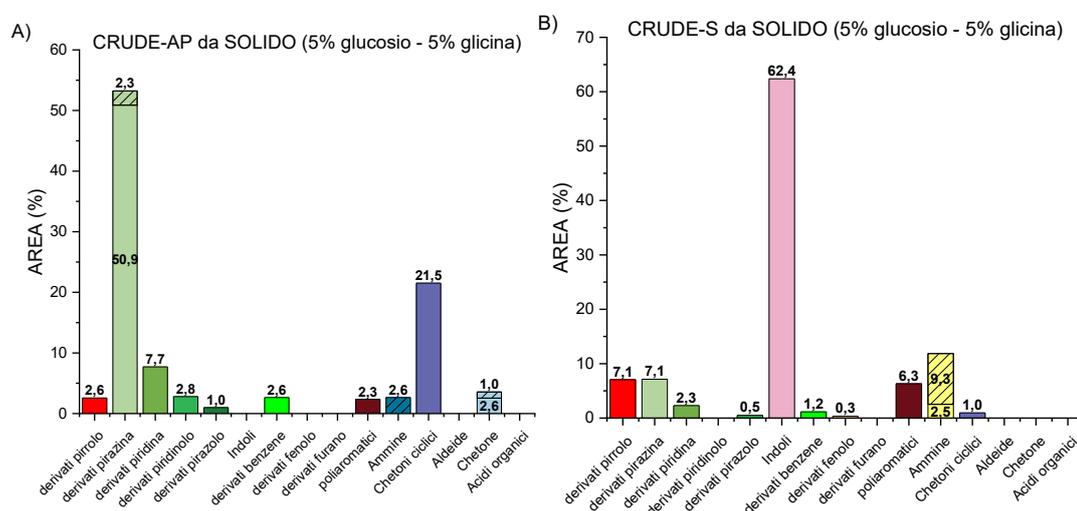


Figura 72, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da 5%GLU-5%GLY 250 °C; **B):** composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del SOLIDO da 5%GLU-5%GLY 250 °C

Anche per quanto riguarda la composizione dell'olio prodotto dalla reazione a 350 °C della fase acquosa raffinata (figura 73), si registra una distribuzione di prodotti molto variegata, molto ricca in termini di composti aromatici azotati (pirazine, pirroli, piridine, indoli). I

composti maggiormente presenti nel CRUDE-AP sono le pirazine (33,4 % dell'area integrata) mentre nel CRUDE-S esse sono presenti per il 6,9 % dell'area integrata. Altre differenze fra i due oli in termini di composizione riguardano principalmente i composti benzenici (19,3 % dell'area integrata per il CRUDE-S contro l'1,8 % per il CRUDE-AP) e i derivati del pirrolo (18,9 % dell'area integrata per il CRUDE-S e 3,6 % dell'area integrata per il CRUDE-AP). In entrambe le fasi oleose si registra in maniera significativa la presenza di ammine con struttura secondaria, e nel CRUDE-AP sono presenti tracce di ammidi cicliche e chetoni ciclici, assenti nel CRUDE-S.

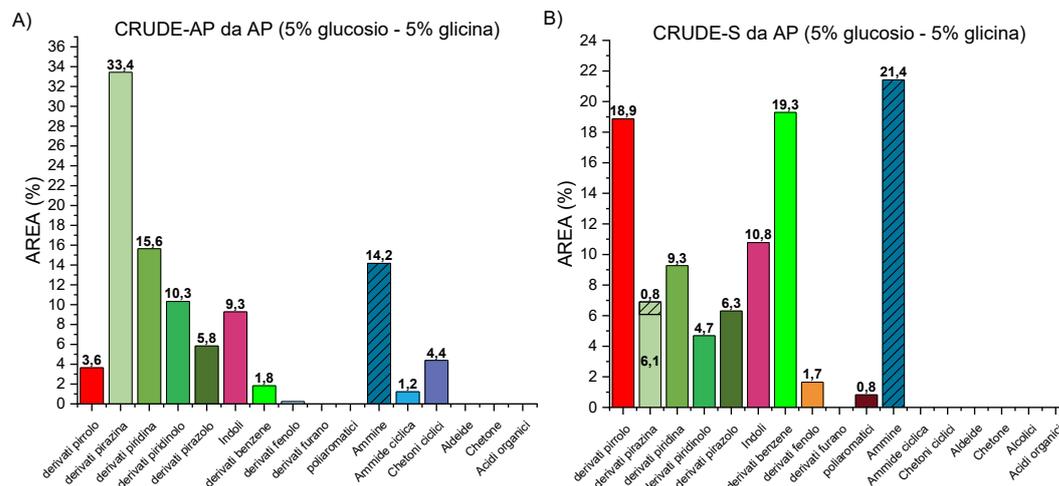


Figura 73, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C dell'AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C; B): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C dell'AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C

La composizione degli oli derivanti dalla reazione a 350 °C del CRUDE-AP (figura 74) mostra una distribuzione ricca in termini di varietà di composti, ma più povera in termini di percentuale delle aree integrate. I composti rilevati in misura maggiore sono le pirazine (70,9 % dell'area integrata per il CRUDE-AP e 61,1 % dell'area integrata per il CRUDE-S). Rispetto alla composizione del CRUDE-AP prima della reazione, ossia a 250 °C (riferimento a figura 35-C), si è avuta una conversione dei pirroli e delle pirazine che hanno portato alla formazione, molto probabilmente tramite reazioni di condensazione, di indoli, poliaromatici e derivati del benzene, presenti in maniera più apprezzabile nel CRUDE-S.

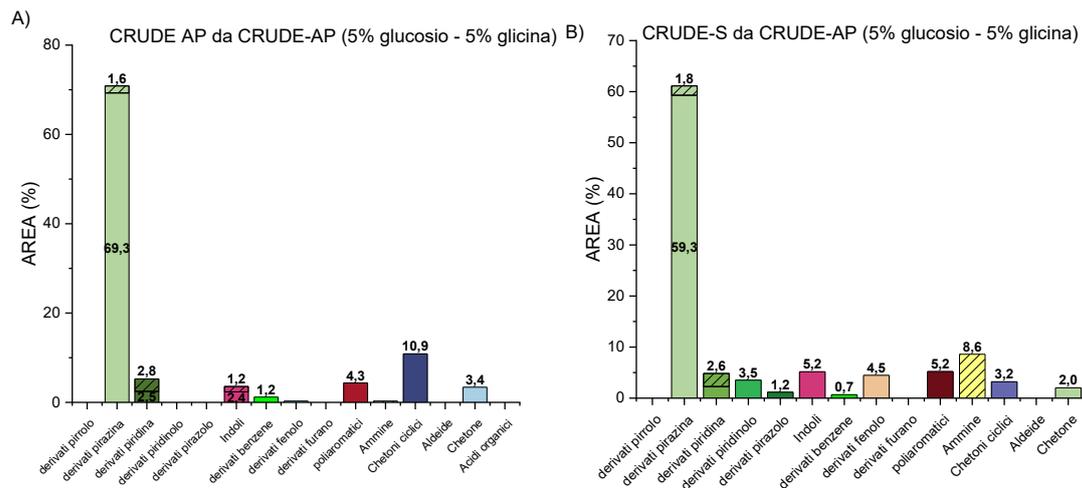


Figura 74, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C; **B):** composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-AP da 5%GLU-5%GLY 250 °C

Nelle due fasi oleose prodotte dalla reazione del CRUDE-S a 350 °C sono presenti maggiori differenze in termini di composizione (figura 75). I composti maggiormente presenti nel CRUDE-AP sono le pirazine (46 % dell'area integrata) mentre per quanto riguarda il CRUDE-S sono gli indoli (51,6 % dell'area integrata). Inoltre, la fase oleosa pesante è caratterizzata da un maggior contenuto di poliaromatici (11,8 % dell'area integrata contro il 3,3 % relativo al CRUDE-AP), con un minor contenuto di chetoni e chetoni ciclici rispetto alla fase oleosa leggera. Confrontando la composizione del CRUDE-S impiegato come feed (riferimento figura 35-D) con quella degli oli prodotti dalla reazione, si nota come si sia avuta una degradazione dei derivati del pirrolo per formare principalmente indoli, ritrovabili maggiormente nella fase oleosa pesante, ma anche poliaromatici, ammine e chetoni.

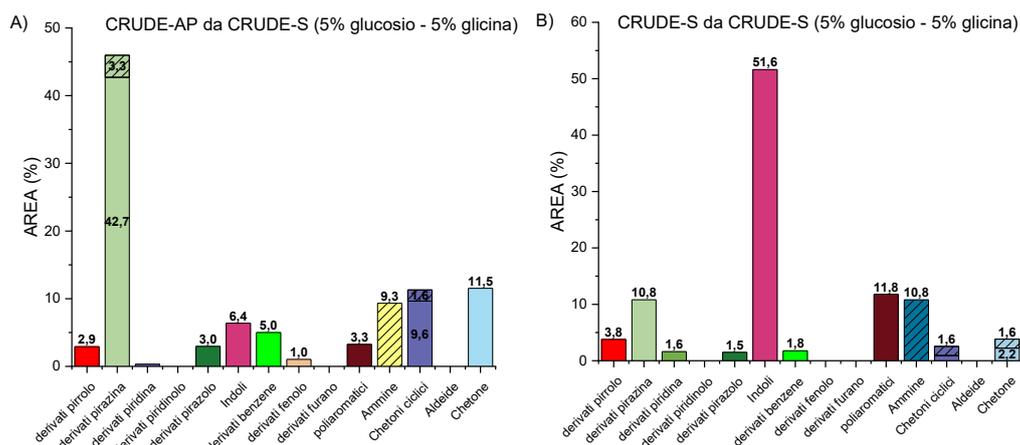


Figura 75, A): composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-AP ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da 5%GLU-5%GLY 250 °C; **B):** composizione GC-MS fase oleosa CRUDE-S ottenuta con reazione a 350 °C del CRUDE-S da 5%GLU-5%GLY 250 °C

Anche per questo set di prove, in maniera analoga a quanto fatto per il glucosio, sono state mostrate le interconnessioni fra le fasi prodotte a 350 °C e quelle derivanti dall'HTL di glucosio e glicina a 250 °C tramite la rappresentazione fornita dal diagramma di Sankey (figura 76).

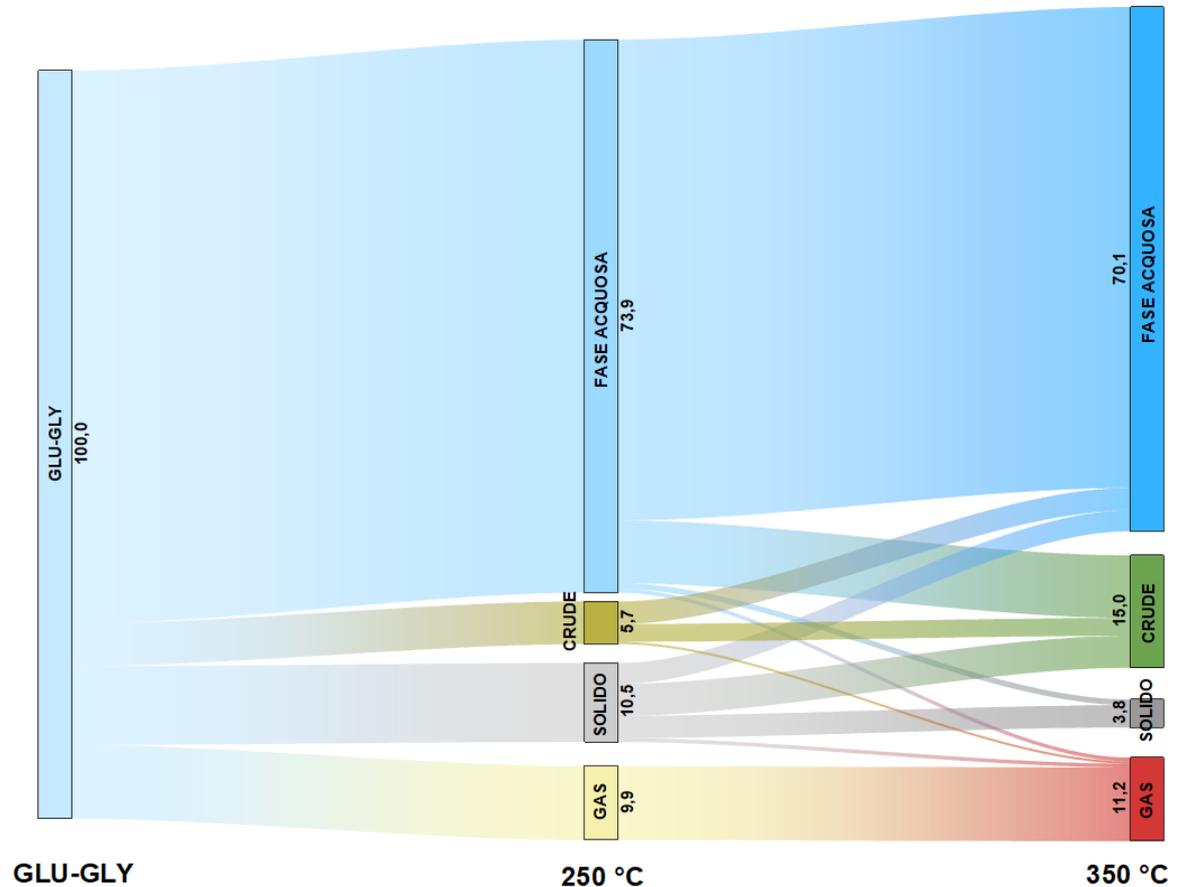


Figura 76, diagramma di Sankey per le prove con fasi intermedie da 5%GLU-5%GLY a 250 °C

Dal diagramma di Sankey relativo alle reazioni delle fasi intermedie derivanti dall'HTL di glucosio e glicina a 250 °C, è possibile notare come, a differenza di quanto accadeva per l'HTL del solo glucosio, l'apporto alla fase gassosa da parte di ciascuna fase sia molto più limitato. Ciò è dovuto alla presenza della glicina, che tramite la degradazione di Strecker, attiva a bassa temperatura, altera i meccanismi di degradazione del glucosio, mentre invece a temperature superiori, ossia la temperatura a cui le fasi vengono fatte reagire la seconda volta, pari a 350 °C, sono favorite le reazioni di Maillard che limitano la formazione di radicali liberi, responsabili della produzione di composti riconducibili alla fase gassosa.

Per quanto riguarda la fase solida, si ha che la maggior parte di essa, una volta fatta reagire nuovamente, contribuisce alla produzione di fase oleosa per via della reattività delle melanoidine, a differenza di quanto accadeva per il solido prodotto da HTL del glucosio, che essendo composto da umine, composti più stabili delle melanoidine e meno convertibili in fase oleosa, contribuiva in misura minore alla produzione di olio rimanendo per lo più nella fase solida.

La fase acquosa contribuisce in maniera significativa alla produzione di olio, e in piccola parte anche alla produzione di solido e gas. Il contributo alla produzione di olio è sicuramente correlato alla presenza delle melanoidine, parzialmente solubili in acqua, che a 350 °C si convertono nei composti caratterizzanti la fase oleosa. In aggiunta, un altro contributo può derivare dalla presenza, nella fase acquosa a 250 °C, di composti come acido butanoico, metanolo ed etanolo, che sono presenti in misura minore o assenti nella fase acquosa a 350 °C. Questi composti, reagendo con l'ammoniaca a 350 °C, possono aver portato alla formazione di strutture aromatiche azotate tramite reazioni di condensazione, ritrovabili nella fase oleosa. La formazione del solido invece, può essere dovuta ad errori sperimentali.

In merito alla fase oleosa, si può osservare come la resa più elevata sia quella in fase acquosa, mentre per il resto si ha produzione di fase oleosa, insieme ad una piccola quantità di gas. L'elevata resa in fase acquosa può essere spiegata considerando l'azione di reazioni di degradazione agenti sulle pirazine e sui pirroli (riferimento figure 36-C e 36-D), che a 350 °C hanno portato alla formazione di composti idrosolubili, tra cui alcoli e acidi organici.

Risulta interessante osservare il contenuto di ammoniaca in termini di concentrazione g/L delle fasi acquosa raffinate ottenute dalle reazioni delle fasi isolate (figura 77). La concentrazione di ammoniaca della fase acquosa raffinata, pari a 2,13 g/L, derivante dalla reazione della fase acquosa raffinata mostra un abbassamento in termini di concentrazione rispetto al feed, avente una concentrazione di ammoniaca di 3,8 g/L (riferimento figura 37). Questa diminuzione potrebbe avvalorare l'ipotesi secondo cui l'ammoniaca abbia reagito con gli acidi organici e gli alcoli per formare le complesse strutture aromatiche azotate tipiche delle fasi oleose, spiegando la significativa resa in olio ottenuta facendo reagire la fase acquosa a 350 °C.

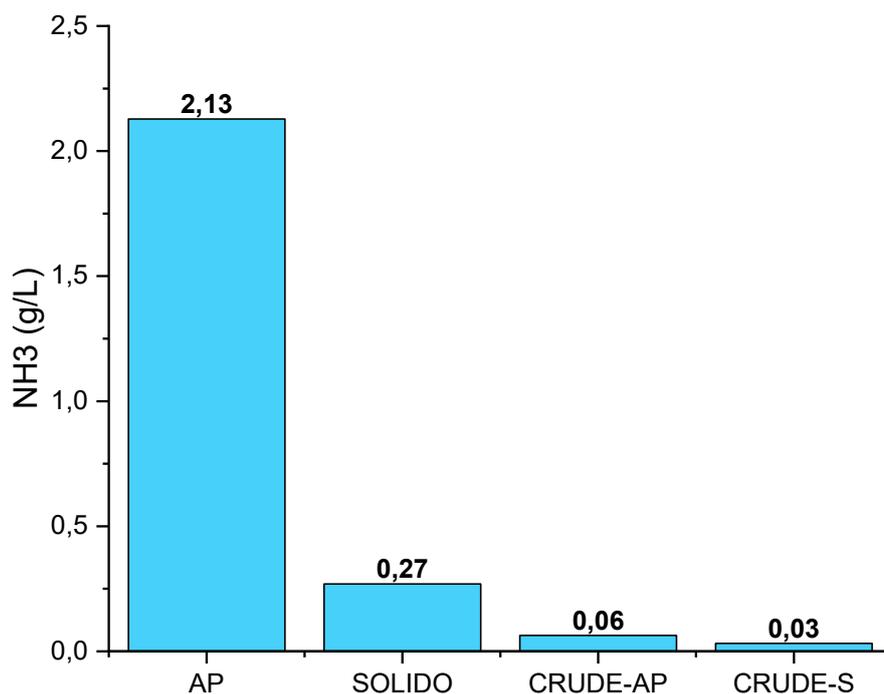


Figura 77, concentrazione di ammoniaca (g/L) delle fasi acquose raffinate prodotte in seguito alla reazione a 350 °C delle fasi intermedie 5%GLU-5%GLY

Di seguito vengono mostrati i risultati riassuntivi in termini di rese massiche nelle varie fasi che tengono conto anche delle prove condotte non isolando le fasi, per verificare la presenza di eventuali interazioni dovute alla compresenza di tutte le fasi nell'ambiente di reazione, in modo analogo a quanto è stato fatto per le prove da fasi intermedie da HTL del glucosio (figura 78).

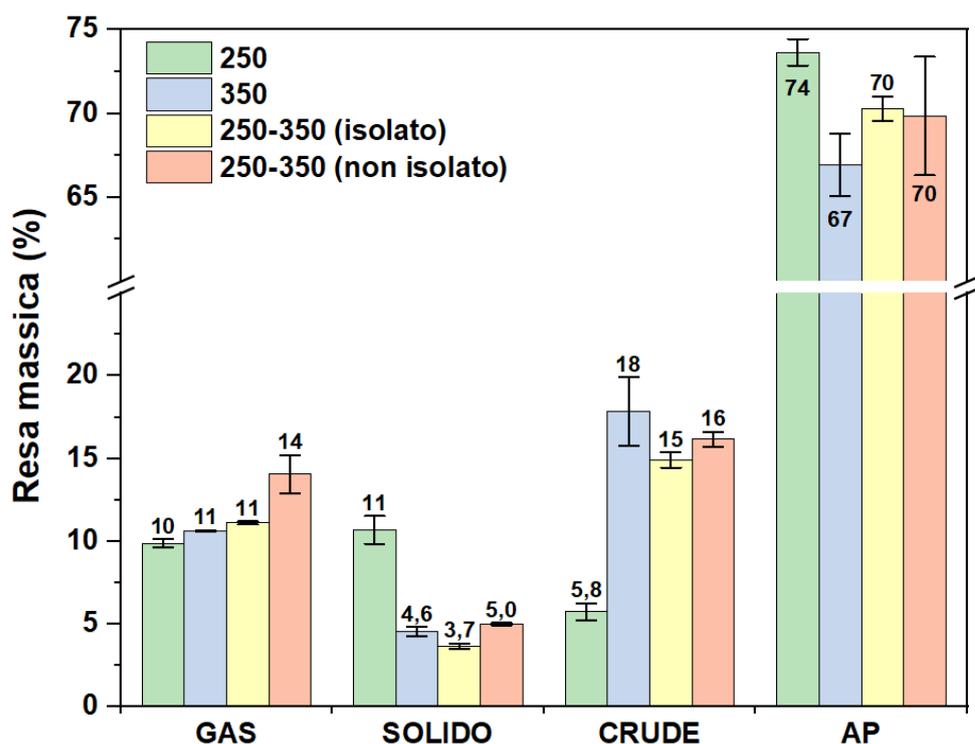


Figura 78, rese massiche a 250 °C per 1h (verde 250), 350 °C per 1h (azzurro 350), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h separando le fasi (giallo 250-350 (isolato)), 250 °C per 1h + 350 °C per 1h senza separare le fasi (arancione 250-350 (non isolato)); alimentazione degli step primari 5%GLU-5%GLY; nelle prove isolate e non isolate (250-350 (isolato) e 250-350 (non isolato)) la resa in gas tiene conto del gas prodotto dopo il primo step di reazione

Confrontando i risultati delle prove con le fasi isolate (colonne gialle) con quelli derivanti dalle prove con compresenza di tutte le fasi (colonne arancioni), si nota come, per tutte le fasi prodotte, si ottengano delle rese molto simili. Ciò implica il fatto che le reazioni a 350 °C delle fasi ottenute dall'HTL di glucosio e glicina a 250 °C, non danno luogo a particolari effetti d'interazione, a differenza di quanto è stato riscontrato per il glucosio.

Di seguito vengono mostrati alcuni dei possibili meccanismi di interazione fra le fasi intermedie che derivano dall'HTL della miscela binaria glucosio-glicina (figura 79). In questo caso il meccanismo di reazione principale è quello che coinvolge le reazioni di Maillard, in seguito alle quali si ha la generazione di complesse strutture aromatiche azotate solubili in fase acquosa e responsabili della produzione delle melanoidine a bassa temperatura (250 °C) che compongono la fase solida. Esse, a temperatura più elevata (350 °C), si degradano generando pirroli, indoli, pirazine e piridine, ossia i composti principali che costituiscono la fase oleosa. La produzione di tali composti riceve un significativo contributo anche dalla fase acquosa ad opera dei composti di Maillard, ed è ciò che si osserva anche dal diagramma di Sankey (figura 76), dove il flusso in termini di resa massica della fase acquosa reagita a 350 °C verso quella oleosa è significativo. Gli altri composti che costituiscono la fase acquosa derivano dai meccanismi di degradazione del solo glucosio e della sola glicina a bassa temperatura, ossia acidi carbossilici, alcoli e ammoniaca. Il meccanismo di reazione principale per la produzione di gas, costituito principalmente da CO₂, è la degradazione di Strecker. Si tratta di reazioni favorite a basse temperature che prevedono la decarbossilazione dei particolari composti che derivano

dall'interazione tra glucosio e glicina, ossia i “composti di Amadori”, dai quali hanno origine anche le melanoidine.

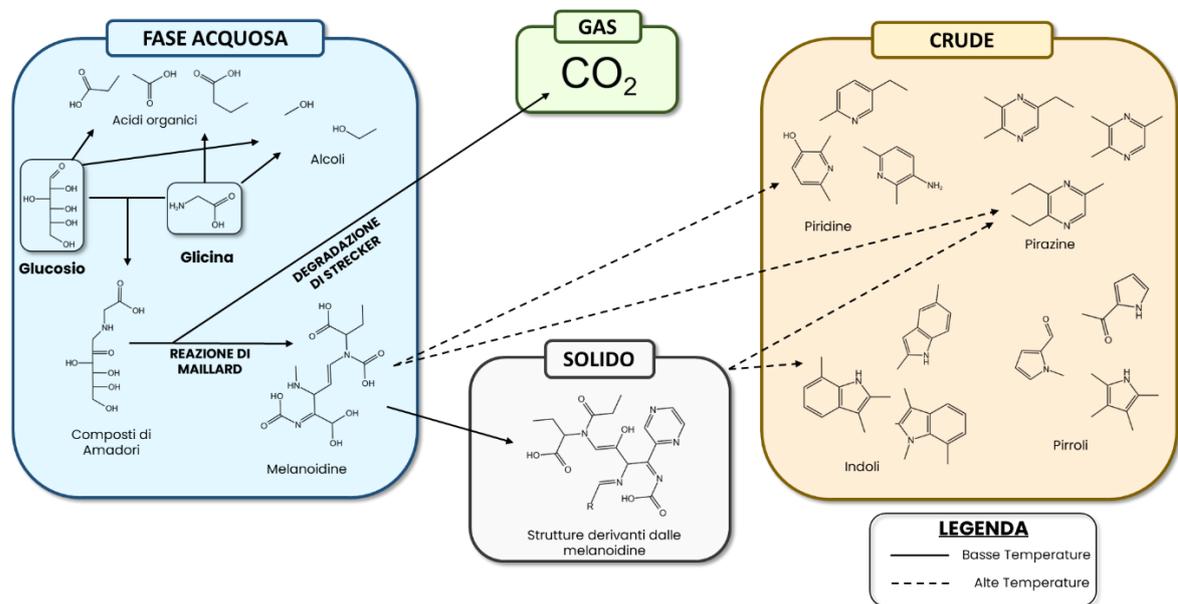


Figura 79, possibili meccanismi di interazione tra le fasi derivanti dall'HTL di glucosio-glicina

5. Conclusioni

La conversione energetica delle biomasse tramite liquefazione idrotermale rappresenta al giorno d'oggi un'alternativa molto valida per la produzione di combustibili che possano competere con quelli derivanti dall'impiego delle fonti fossili. Inoltre, tramite processi di reforming è possibile valorizzare la fase gas e la fase acquosa che vengono originate dall'HTL delle biomasse al fine di produrre idrogeno, mentre la fase solida trova applicazioni come ammendante per il terreno e per la sintesi di materiali carboniosi da impiegare in ambito nanotecnologico. In questo modo, può essere valorizzata non solo la biomassa che molto spesso rappresenta un rifiuto da smaltire, ma anche i sottoprodotti derivanti dal processo in sé, avvicinandosi sempre di più ad un modello di economia circolare e sostenibile. La difficoltà dell'applicazione della liquefazione idrotermale delle biomasse a livello industriale è insita nella moltitudine di reazioni che caratterizzano tale processo, motivo per il quale è necessario studiarne i meccanismi di reazione, ed è proprio ciò che si è cercato di fare in questo lavoro di tesi.

In particolare, si è condotta l'HTL impiegando tre composti modello per semplificare la complessa ed eterogenea struttura della biomassa, ossia glucosio, glicina ed acido oleico. In questo modo si sono potute mettere in luce le interazioni presenti fra essi e gettare le basi per la comprensione dei meccanismi che si instaurano fra le rispettive macromolecole (carboidrati, proteine e lipidi). Sono poi state condotte ulteriori prove di HTL utilizzando come alimentazione le fasi prodotte dalla liquefazione idrotermale di glucosio e della miscela binaria glucosio-glicina, per investigare sulle interazioni presenti tra le varie fasi e capire la loro origine.

I risultati ottenuti hanno permesso di constatare che l'interazione presente in maniera preponderante fra i composti modello è quella fra glucosio e glicina, che da luogo ad un'elevata produzione di CO₂ nella fase gassosa per via delle reazioni della degradazione di Strecker, insieme alle reazioni di Maillard, che sono responsabili della produzione di composti aromatici azotati dalla complessa struttura come pirazine, pirroli, piridinoli. Tra questi composti, vi sono anche le melanoidine, parzialmente insolubili in acqua, la cui formazione avviene a basse temperature. Esse rappresentano un intermedio di reazione, in quanto si è visto che a temperature più elevate si ha la loro degradazione con produzione di olio. L'aggiunta dell'acido oleico alla miscela binaria non ha determinato effetti d'interazione significativi, se non con la glicina per mezzo della formazione di ammidi, come oleilammide e N-metil-oleilammide. Si tratta però di un'interazione secondaria rispetto a quella rappresentata dalle reazioni di Maillard. Le prove condotte utilizzando come alimentazione le fasi derivanti dall'HTL di glucosio e glucosio-glicina hanno permesso la realizzazione dei diagrammi di Sankey, una rappresentazione molto efficace che permette di comprendere e visualizzare quali siano i legami tra le fasi nel momento in cui esse vengono separate e fatte reagire singolarmente. Per quanto riguarda il glucosio, si è visto come la fase solida rimanga pressoché tale, per via della stabilità delle umine che la compongono. In particolare, solo una piccola parte di essa, per via delle temperature più elevate, determina la formazione di composti di cui: una frazione è solubile in fase acquosa, e un'altra frazione nella fase oleosa. Dai risultati con glucosio-glicina è stata invece confermata la reattività delle melanoidine, poiché si è osservato che più della metà del solido ottenuto a 250 °C, se fatto reagire ulteriormente a 350 °C, produce olio, dimostrando come la compresenza di glucosio e glicina nella miscela di reazione alteri i meccanismi di degradazione del glucosio. Sono poi state confrontate le rese massiche ottenute dalle prove in due step condotte isolando le fasi e facendole reagire singolarmente con quelle condotte sempre in due step ma con compresenza delle fasi nell'ambiente di reazione. Per quanto

riguarda la miscela binaria glucosio-glicina, dal confronto è emerso che non vi sono differenze significative fra le rese per cui non vi sono interazioni rilevanti fra le fasi. Diverso è ciò che accade con il solo glucosio, poiché la compresenza di tutte le fasi nell'ambiente di reazione genera un effetto sinergico verso la produzione di solido e un antagonismo verso la produzione di olio, aspetti che sono stati confermati effettuando delle prove combinando le fasi a coppie. Questo dimostra che sono presenti delle interazioni tra le fasi derivanti dall'HTL del glucosio, probabilmente dovuti ad equilibri che si instaurano tra le fasi durante la reazione a 350 °C.

In conclusione, tramite questo lavoro di tesi si è riusciti a mettere in luce alcuni dei meccanismi di reazione che si instaurano durante il processo di HTL, per cui, nei lavori che si susseguiranno, risulta necessario investigare ancora più profondamente tali meccanismi impiegando, invece dei composti modello, le macromolecole che realmente costituiscono la biomassa, in modo tale da avere una visione più chiara dei meccanismi di reazione e delle interazioni che si instaurano tra le fasi. Seguendo tale strada, ci si avvicinerà sempre di più all'applicazione del processo di liquefazione idrotermale delle biomasse su scala industriale.

Bibliografia

- [1] Chen, T. L., Kim, H., Pan, S. Y., Tseng, P. C., Lin, Y. P., & Chiang, P. C. (2020). Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. *Science of the Total Environment*, 716. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136998>
- [2] IEA, “Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector,” Int. Energy Agency
- [3] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- [4] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- [5] Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(May), 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- [6] Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology*, 153(3), 895–905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>
- [7] Fritz, C., Jeuck, B., Salas, C., Gonzalez, R., Jameel, H., & Rojas, O. J. (2016). Chemistry and and Advanced Nanocelluloses Properties: Fibers, Materials. In *Advances in Polymer Science 271* (Vol. 271).
- [8] Pauly, M., Gille, S., Liu, L., Mansoori, N., de Souza, A., Schultink, A., & Xiong, G. (2013). Hemicellulose biosynthesis. *Planta*, 238(4), 627–642. <https://doi.org/10.1007/s00425-013-1921-1>
- [9] Giordano, S., Monteverde, A. H. A., & Fino, D. (2020). *Simulazione di processo della produzione di biocarburanti avanzati da materiale lignocellulosico*.
- [10] Kirk-othmer. (2000). Satrch. *Encyclopedia OfChemical Technology*, 5, 1–18.
- [11] Sajjadi, B., Chen, W. Y., Raman, A. A. A., & Ibrahim, S. (2018). Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 97(June), 200–232. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.050>
- [12] Kruse, A., Maniam, P., & Spieler, F. (2007). Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(1), 87–96. <https://doi.org/10.1021/ie061047h>

- [13] Akhtar, A., Krepl, V., & Ivanova, T. (2018). A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *Energy and Fuels*, 32(7), 7294–7318. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01678>
- [14] Suri, A., & Horio, M. (2010). Solid Biomass Combustion. In *Handbook of Combustion* (Vol. 4). <https://doi.org/10.1002/9783527628148.hoc057>
- [15] Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., & Subramanian, P. (2009). A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.001>
- [16] Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- [17] Nanda, S., A. Kozinski, J., & K. Dalai, A. (2015). Lignocellulosic Biomass: A Review of Conversion Technologies and Fuel Products. *Current Biochemical Engineering*, 3(1), 24–36. <https://doi.org/10.2174/2213385203666150219232000>
- [18] Gunaseelan, V. N. (1997). Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass and Bioenergy*, 13(1–2), 83–114. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00020-2)
- [19] Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(May), 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- [20] Xiu, S., & Shahbazi, A. (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406–4414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>
- [21] Ratha, S. K., Renuka, N., Abunama, T., Rawat, I., & Bux, F. (2022). Hydrothermal liquefaction of algal feedstocks: The effect of biomass characteristics and extraction solvents. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156(January 2021), 111973. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111973>
- [22] Baloch, H. A., Nizamuddin, S., Siddiqui, M. T. H., Riaz, S., Jatoi, A. S., Dumbre, D. K., Mubarak, N. M., Srinivasan, M. P., & Griffin, G. J. (2018). Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5101–5118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050>
- [23] Dimitriadis, A., & Bezergianni, S. (2017). Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68(October 2016), 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.120>

- [24] Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F., & Schröder, U. (2011). Subcritical water as reaction environment: Fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem*, 4(5), 566–579. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000341>
- [25] Shin, H. Y., Ryu, J. H., Park, S. Y., & Bae, S. Y. (2012). Thermal stability of fatty acids in subcritical water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.003>
- [26] Déniel, M., Haarlemmer, G., Roubaud, A., Weiss-Hortala, E., & Fages, J. (2017). Hydrothermal liquefaction of blackcurrant pomace and model molecules: Understanding of reaction mechanisms. *Sustainable Energy and Fuels*, 1(3), 555–582. <https://doi.org/10.1039/c6se00065g>
- [27] Baccile, N., Laurent, G., Coelho, C., Babonneau, F., Zhao, L., & Titirici, M. M. (2011). Structural insights on nitrogen-containing hydrothermal carbon using solid-state magic angle spinning ¹³C and ¹⁵N nuclear magnetic resonance. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(18), 8976–8982. <https://doi.org/10.1021/jp2015512>
- [28] Peterson, A. A., Lachance, R. P., & Tester, J. W. (2010). Kinetic evidence of the maillard reaction in hydrothermal biomass processing: Glucose-glycine interactions in high-temperature, high-pressure water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(5), 2107–2117. <https://doi.org/10.1021/ie9014809>
- [29] Qiu, Y., Aierzhati, A., Cheng, J., Guo, H., Yang, W., & Zhang, Y. (2019). Biocrude Oil Production through the Maillard Reaction between Leucine and Glucose during Hydrothermal Liquefaction. *Energy and Fuels*, 33(9), 8758–8765. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01875>
- [30] Wang, H. Y., Qian, H., & Yao, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128(3), 573–584. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.075>
- [31] Yaylayan, V. A. (2003). Recent Advances in the Chemistry of Strecker Degradation and Amadori Rearrangement: Implications to Aroma and Color Formation. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 50(8), 372–377. <https://doi.org/10.3136/nskkk.50.372>
- [32] Inoue, S., Noguchi, M., Hanaoka, T., & Minowa, T. (2004). Organic compounds formed by thermochemical degradation of glucose-glycine melanoidins using hot compressed water. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(7), 915–919. <https://doi.org/10.1252/jcej.37.915>
- [33] Kruse, A., Maniam, P., & Spieler, F. (2007). Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(1), 87–96. <https://doi.org/10.1021/ie061047h>
- [34] Fang, X., & Schmidt-Rohr, K. (2009). Fate of the amino acid in glucose-glycine melanoidins investigated by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(22), 10701–10711. <https://doi.org/10.1021/jf9020587>

- [35] Fan, Y., Hornung, U., Dahmen, N., & Kruse, A. (2018). Hydrothermal liquefaction of protein-containing biomass: study of model compounds for Maillard reactions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8(4), 909–923. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0340-8>
- [36] Abdelmoez, W., Yo, H., & Nakahasi, T. (2010). *INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING Pathways of Amino Acid Transformation and Decomposition in Saturated Subcritical Water Conditions*. 8.
- [37] Lu, J., Fan, G., Yang, M., & Wu, Y. (2022). Origin of carbon in the bio-oil from hydrothermal liquefaction of protein and glucose via isotopic labeling. *Fuel*, 308(August 2021), 121941. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121941>
- [38] Aida, T. M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., & Arai, K. (2007). Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa. *Journal of Supercritical Fluids*, 40(3), 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.027>
- [39] Rasmussen, H., Sørensen, H. R., & Meyer, A. S. (2014). Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms. *Carbohydrate Research*, 385, 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.08.029>
- [40] Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T., & Várhegyi, G. (1998). Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions. In *Journal of Chemical Engineering of Japan* (Vol. 31, Issue 1, pp. 131–134). <https://doi.org/10.1252/jcej.31.131>
- [41] Žula, M., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. *Chemical Engineering Journal*, 444(April). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>
- [42] Lu, J., Liu, Z., Zhang, Y., & Savage, P. E. (2018). Synergistic and Antagonistic Interactions during Hydrothermal Liquefaction of Soybean Oil, Soy Protein, Cellulose, Xylose, and Lignin. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(11), 14501–14509. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03156>
- [43] Chen, Y., Wang, C., Lu, W., & Yang, Z. (2010). Study of the co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil for hydrocarbon oil production. *Bioresource Technology*, 101(12), 4600–4607. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.071>
- [44] Simoneit, B. R. T., Rushdi, A. I., Abas, M. R. B., & Didyk, B. M. (2003). Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning. *Environmental Science and Technology*, 37(1), 16–21. <https://doi.org/10.1021/es020811y>
- [45] Changi, S., Zhu, M., & Savage, P. E. (2012). Hydrothermal reaction kinetics and pathways of phenylalanine alone and in binary mixtures. *ChemSusChem*, 5(9), 1743–1757. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200146>

- [46] Changi, S. M., Faeth, J. L., Mo, N., & Savage, P. E. (2015). Hydrothermal Reactions of Biomolecules Relevant for Microalgae Liquefaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(47), 11733–11758. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02771>
- [47] Fan, Y., Hornung, U., Raffelt, K., & Dahmen, N. (2020). The influence of lipids on the fate of nitrogen during hydrothermal liquefaction of protein-containing biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 147(February), 104798. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104798>

