

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

Aqueous Phase Reforming di acque derivanti da Carbonizzazione Idrotermale di biomasse di scarto



**Politecnico
di Torino**

Relatori

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

Candidato

Marina Andriolo

Dicembre 2024

Indice

Elenco delle figure.....
Elenco delle tabelle.....
1. Introduzione.....	1
2. Processi termochimici.....	5
2.1 Carbonizzazione idrotermale.....	5
2.2 Aqueous phase reforming.....	7
2.2.1 Considerazione termodinamiche	7
2.2.2 Considerazioni cinetiche.....	9
3. Materiali e Metodi	11
3.1 Materiali	11
3.2 Test catalitici.....	11
3.3 Tecniche di analisi.....	12
3.3.1 Micro-GC.....	12
3.3.2 HPLC	13
3.3.3 TOC	13
3.4 Parametri per la valutazione delle prestazioni	14
4. Caratterizzazione acque reali.....	15
4.1 Introduzione.....	15
4.2 Analisi acque	27
4.2.1 Analisi TOC.....	27
4.2.2 Analisi HPLC	28
5. Test miscele sintetiche	39
5.1 Reattore 50 ml	39
5.1.1 Alimentazione e condizioni operative	39
5.1.2 Risultati sperimentali.....	40
5.1.3 Criticità.....	44
5.2 Reattore 300 ml	47
5.2.1 Alimentazione e condizioni operative	47
5.2.2 Risultati sperimentali.....	47
6. Test miscele reali.....	57
6.1 Alimentazione e condizioni operative	57
6.2 Risultati sperimentali.....	57
6.2.1 Aqueous phase reforming di miscele reali.....	57
6.2.2 Valutazione della disattivazione del catalizzatore	70
7. Conclusioni.....	78
Bibliografia.....	80

Elenco delle figure

Figura 1.1 tratto da ⁴ : temperatura della superficie terrestre comparata con la media ottenuta tra il 1880 e il 2023.....	1
Figura 1.2 tratto da ⁹ : emissioni GHG antropogeniche totali per tipo e risorsa.....	2
Figura 2.1 tratto da ¹³ : Prodotti di HTC.....	5
Figura 2.2 tratto da ¹⁴ : a) evoluzione delle pubblicazioni riguardanti HTC e la corrispettiva fase acquosa (AP) in un periodo di 10 anni; b) Percentuale delle pubblicazioni su AP in diversi campi.....	6
Figura 2.3 tratto da ¹⁴ : Metodi per la caratterizzazione della fase acquosa ottenuta dal processo di carbonizzazione idrotermale.....	7
Figura 2.4 tratto da ¹⁹ : Energia libera di Gibbs in funzione della temperatura per la formazione di CO e H ₂ da alcani (CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ e C ₆ H ₁₄) e polioli (CH ₃ (OH), C ₂ H ₄ (OH) ₂ , C ₃ H ₅ (OH) ₃ e C ₆ H ₈ (OH) ₆); e la reazione di water gas shift.....	8
Figura 2.5 tratto da ²⁰ : Percorsi di reazione per aqueous phase reforming del glicole etilenico.....	9
Figura 2.6 tratto da ²¹ : Velocità relative di rottura del legame C-C (bianco), reazione di WGS (grigio), reazione di metanazione (nero) per diversi catalizzatori.....	9
Figura 2.7 tratto da ²¹ : Confronto tra le prestazioni catalitiche di metalli per APR di etilen-glicole a 483 K e 22 bar.....	10
Figura 3.1: a) Reattore batch Parr 4590 series; b) Reattore batch Parr 4560 series; c) Controllore Parr modello 4848.....	12
Figura 4.1 tratto da ²⁵ : smaltimento fanghi di depurazione in Polonia nel 2014, Central statistical Office.....	15
Figura 4.2 tratto da ²⁷ : Evoluzione del numero di articoli relativi ad HTC ed HTC di fanghi di depurazione dal 2011 al 2022.....	15
Figura 4.3 tratto da ¹⁵ : Proprietà chimiche della frazione acquosa da HTC A) pH, conduttività elettrica, TOC e Tn, B) concentrazione dei componenti minerali, D) concentrazione dei componenti organici (Glc glucosio, LA acido lattico, FoA acido formico, AA acido acetico, FuA acido fumarico, 5-HMF 5-idrossimetilfurfurale, F furfurale).....	18
Figura 4.4 tratto da ³² : Analisi GC-MS di a) componenti polari; b) zuccheri o zuccheri alcoli in fase acquosa da HTC delle alghe.....	20
Figura 4.5 tratto da ³² : Analisi HPLC-RI di zuccheri in fase acquosa da HTC delle alghe.....	20
Figura 4.6 tratto da ³⁶ : Spettro FT-ICR-MS.....	21
Figura 4.7 tratto da ³⁸ : Analisi Response surfaces di HTL-AP di C.pyrenoidosa: a) COD; b) TN; c) TP.....	22
Figura 4.8 tratto da ³⁸ : Principali gruppi dei composti chimici in AP.....	22
Figura 4.9 tratto da ³⁹ : a) carbonio organico totale (blu) e carbonio quantificato (rosse) della frazione acquosa generata da HTL di colture di alghe da acque saline (SW) e acqua dolce (FW); b) azoto totale (verdi) e azoto quantificato (verde chiaro).....	23
Figura 4.10 : Campioni di acque derivanti da HTC da microalghe.....	27
Figura 4.11: Analisi TOC effettuata sul campione di HTC AL, caratterizzato da un fattore di diluizione pari a 1:300.....	27
Figura 4.12: Cromatogramma ottenuto da analisi HPLC: a) RID; b) PDA delle acque derivanti da HTC di microalghe.....	28
Figura 4.13: Struttura acido glucarico.....	29

Figura 4.14: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido glucarico.....	30
Figura 4.15: Struttura acido glucuronico.....	30
Figura 4.16: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido glucuronico.....	31
Figura 4.17: Struttura acido maleico.....	31
Figura 4.18: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido maleico.....	32
Figura 4.19: Struttura acido tartarico.....	32
Figura 4.20: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido tartarico.....	33
Figura 4.21: Struttura acido formico.....	34
Figura 4.22: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido formico.....	34
Figura 4.23: Struttura acido glutarico.....	34
Figura 4.24: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido glutarico.....	35
Figura 4.25: Struttura acido fumarico.....	35
Figura 4.26: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido fumarico.....	36
Figura 4.27: Struttura acido malonico.....	36
Figura 4.28: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido malonico.....	37
Figura 4.29: Struttura acido acetico.....	37
Figura 4.30: Struttura 5-HMF.....	38
Figura 5.1: Conversioni di acido glicolico e acido acetico.....	40
Figura 5.2: Composizione fase gas ottenuta dai test APR nel reattore E con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	42
Figura 5.3: Conversione acido glicolico relativa a test di APR effettuati con soluzioni di 1% wt. di acido glicolico.....	44
Figura 5.4: Formula chimica glicina.....	47
Figura 5.5: Conversioni acido glicolico con test, con alimentazione acido glicolico, con Pt/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃	48
Figura 5.6: Conversioni acido glicolico di test APR, al variare del tempo, con alimentazione acido glicolico, ed acido glicolico con glicina, con Pt/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃	48
Figura 5.7: Composizione della fase gas ottenuta dai test APR effettuati con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	50
Figura 5.8: CtoG, Resa H ₂ , al variare del tempo di reazione, ottenute da test APR di sola glicina con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	52
Figura 5.9: Analisi HPLC dell'alimentazione e del prodotto del test APR effettuato con glicina, Pt/Al ₂ O ₃ per un tempo di reazione di un'ora.....	54
Figura 6.1: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR con acque reali.....	58
Figura 6.2: Produttività idrogeno, CtoG, e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR di acque reali.....	59
Figura 6.3 tratto da ⁴⁶ [con modifiche]: Parametri determinanti le performance di APR.....	60

Figura 6.4: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR di acque da HTC di microalghe con catalizzatore Ru/Al ₂ O ₃	62
Figura 6.5: Produttività idrogeno, CtoG e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR.....	63
Figura 6.6: Girante in seguito al riscaldamento che ha preceduto la reazione HTC AL RISC.....	64
Figura 6.7: Girante del reattore post reazione: a) RISC 1; b) RISC 2; c) RISC 3.....	65
Figura 6.8: Grafico ottenuto da analisi HPLC relativo ai pretrattamenti termici su HTC AL 3 RISC..	66
Figura 6.9: Termini legati alla produttività ad idrogeno legati alla prova HTC AL 3 RISC.....	67
Figura 6.10: Cromatogrammi HPLC relativi alle prove: a) HTC AL: alimentazione e prodotto; b) HTC AL RISC: alimentazione, prodotto liquido ottenuto dal riscaldamento, prodotto; c) HTC AL 3 RISC: alimentazione, prodotto liquido ottenuto in seguito ai tre riscaldamenti, prodotto.....	68
Figura 6.11: Confronto cromatogrammi HPLC di soli prodotti ottenuti dalle seguenti prove: HTC AL, HTC AL RISC, HTC AL 3 RISC.....	69
Figura 6.12: Girante post reazione catalizzata da Pt/Al ₂ O ₃ di: a) HTC SS; b) HTC AL.....	70
Figura 6.13: Conversione di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore ‘fresh’ ed esausto, rispettivamente: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	71
Figura 6.14: Particolare delle soluzioni post reazione APR di acido glicolico all’1%wt., catalizzate da Pt esausto, recuperato da prove di APR di: a) HTC SS; b) HTC AL.....	71
Figura 6.15: Resa H ₂ , CtoG e distribuzione gas H ₂ ottenuti dalle reazioni APR di 1%wt di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC SS ed HTC AL, con a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	73
Figura 6.16: Particolare di residuo solido raccolto, immerso in etanolo e posto in agitazione.....	74
Figura 6.17: Girante post reazione catalizzata da Ru/Al ₂ O ₃ di: a) HTC AL (230°C 6h); b) HTC AL RISC; c) HTC AL 3 RISC.....	75
Figura 6.18: Conversione di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore ‘fresh’ ed esausto, da test con HTC AL e Ru/Al ₂ O ₃	75
Figura 6.19: Particolare delle soluzioni post reazione APR di acido glicolico all’1%wt., catalizzate da Ru esausto, recuperato da prove APR da: a) HTC AL (230°C 6h); b) HTC AL RISC; c) HTC AL 3 RISC.....	76
Figura 6.20: Resa H ₂ , CtoG e distribuzione gas H ₂ ottenuti dalle reazioni APR di 1%wt di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR HTC AL.....	77

Elenco delle tabelle

Tabella 4.1 tratto da ³⁴ : Composizione chimica della fase acquosa generata durante HTC di <i>P. oculatum</i>	17
Tabella 4.2 tratto da ³² : Risultati espressi in termini di percentuale sull'alimentazione secca, NM= non misurato. I volatili misurati da HPLC includono furfurali e 5-HMF.....	19
Tabella 4.3 tratto da ³⁹ [con modifiche]: Contenuto di ioni cloro e sodio in percentuale in peso della frazione acquosa generata da HTL di colture di alghe in acqua salina e acqua dolce.....	24
Tabella 4.4 tratto da ⁴⁰ : Concentrazione di Azoto totale (TN), ione ammonio (NH ₄ ⁺), Fosforo totale (TP), ed acido acetico (AA), e pH della fase acquosa generata.....	24
Tabella 4.5 tratto da ⁴⁰ : Analisi dei nutrienti in ppm della fase acquosa generata.....	24
Tabella 4.6 tratto da ⁴¹ : Composizione della fase acquosa generata al variare di: a) Temperatura; b) Tempo di reazione.....	25
Tabella 4.7 tratto da ⁴² : Concentrazione di ioni ed elementi in fase acquosa da HTL.....	26
Tabella 4.8 tratto da ⁴² : Composti organici principali (mg/g _{algae(daf)}), carbonio totale, carbonio organico totale, azoto totale, ammoniaca (mg/L), e valore di pH della fase acquosa generata (daf = contenuto organico caricato nel reattore).....	26
Tabella 4.9: Tempi di ritenzione di determinati componenti per analisi HPLC.....	29
Tabella 5.1: Selettività ad acido acetico relative ai test di APR con soluzioni di acido glicolico: a) test con Pt/Al ₂ O ₃ ; b) test con Ru/Al ₂ O ₃	41
Tabella 5.2: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	42
Tabella 5.3: CtoG, Resa ad idrogeno, selettività ad idrogeno e distribuzione alcani in fase gas ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	43
Tabella 5.4: Concentrazione di acido glicolico (ppm) nella fase liquida ottenuta in seguito alla reazione di APR di soluzione 1%wt. di acido acetico.....	44
Tabella 5.5: Valori di errore GC-trasduttore e check-carbonio relativi alle prove catalizzate da: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	45
Tabella 5.6: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	49
Tabella 5.7: CtoG, Resa ad idrogeno, selettività ad idrogeno e distribuzione alcani in fase gas ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	51
Tabella 5.8: CtoG e distribuzione alcani in fase gas in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	53
Tabella 5.9: Parametri valutati relativi a test APR con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	54
Tabella 5.10: Acido glicolico ed acetico ottenuti in seguito alla reazione di APR di glicina con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	55
Tabella 5.11: Selettività ad acido acetico ottenute in seguito a test di APR con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	55
Tabella 5.12: Acido acetico ottenuto in seguito alla reazione di APR con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	56
Tabella 6.1: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	58
Tabella 6.2: Produttività idrogeno, CtoG e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	60

Tabella 6.3: Produttività H ₂ in mmol H ₂ /g TOC, ottenuta da reazioni APR catalizzate da: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	60
Tabella 6.4: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR di acque da HTC di microalghe, con catalizzatore Ru/Al ₂ O ₃	62
Tabella 6.5: Produttività idrogeno, CtoG e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR.....	63
Tabella 6.6: Composizione fase gas prodotta da riscaldamenti antecedenti la rweazione HTC AL RISC.....	64
Tabella 6.7: Composizione fase gas prodotta da riscaldamenti antecedenti la rweazione HTC AL 3 RISC.....	65
Tabella 6.8: Solido raccolto in g durante le prove di APR con HTC SS ed HTC AL con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	70
Tabella 6.9: mmol di gas prodotti dalle reazioni APR di 1%wt. di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC SS ed HTC AL, con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	72
Tabella 6.10: Composizione gas prodotto dalle reazioni APR di 1%wt. di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC SS ed HTC AL, con: a) Pt/Al ₂ O ₃ ; b) Ru/Al ₂ O ₃	72
Tabella 6.11: Solido raccolto in g durante le prove di APR HTC AL.....	74
Tabella 6.12: mmol di gas prodotti dalle reazioni APR di 1%wt. di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC AL.....	76
Tabella 6.13: Composizione gas prodotto dalle reazioni APR di 1%wt. di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC AL.....	77

1. Introduzione

Il cambiamento climatico viene definito come l'alterazione a lungo termine delle temperature e dei modelli meteorologici, dovuta principalmente all'emissione dei gas ad effetto serra, tra la cui cause si annoverano sistemi naturali ed attività umane.

Tra i principali GHG (*greenhouse gases*) definiti dal *Protocollo di Kyoto*, si individuano anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4), ossido nitroso (N_2O), idrofluorocarburi (HFCs), perfluorocarburi (PFCs) ed esafluoruro di zolfo (SF_6)¹.

Tali gas sono presenti in atmosfera e riescono a trattenere, in maniera consistente, una parte considerevole della componente nell'infrarosso della radiazione solare che colpisce la Terra e che viene emessa dalla superficie terrestre, dall'atmosfera e dalle nuvole. Da questa proprietà dei gas serra dipende la regolazione della temperatura del pianeta, generando il cosiddetto "effetto serra".

Yue and Gao², nel loro studio, hanno analizzato statisticamente tali emissioni: si è concluso come la quantità di gas serra assorbiti da oceani ed ecosistemi terrestri sia pari a 14,4-26,5 Gt CO_2 -eq, valore dello stesso ordine di grandezza delle emissioni da parte dei sistemi naturali, segno di un auto-bilanciamento da parte del sistema Terra. D'altra parte le emissioni di gas serra antropogeniche esercitano una pressione sull'ecosfera.

Le attività umane hanno inequivocabilmente causato il riscaldamento globale, raggiungendo una temperatura della superficie terrestre, nel decennio 2011-2020, di 1,1 °C superiore ai livelli registrati tra il 1850-1900³, come individuato in Fig. 1.1.

Secondo i dati forniti da Annual 2023 Global Climate Report, il 2023 è stato l'anno più caldo dal 1850⁴.

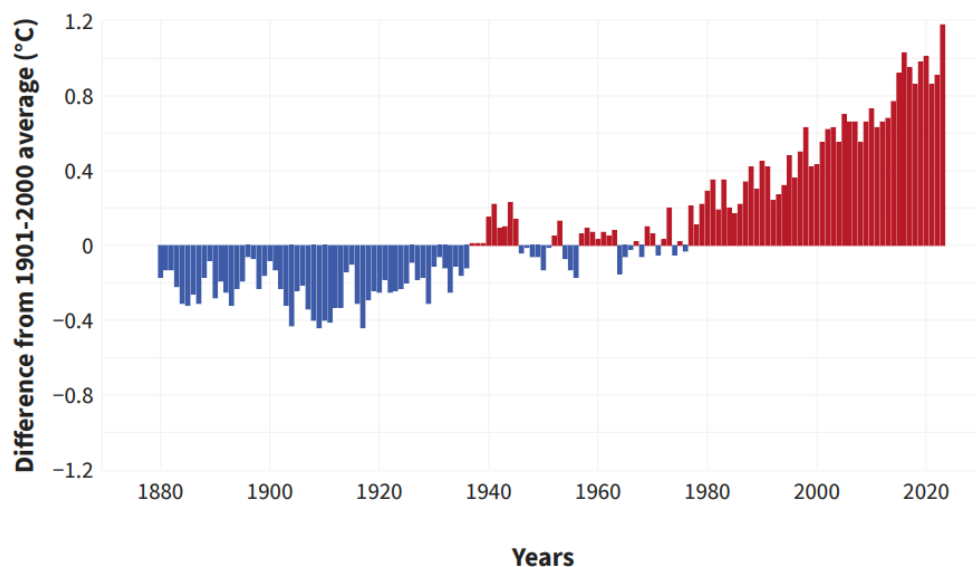


Figura 1.1 tratto da ⁴ : Temperatura della superficie terrestre comparata con la media ottenuta tra il 1880 e il 2023

L'emissione netta di gas serra è stata stimata ad un valore di $59 \pm 6,6$ Gt CO₂-eq nel 2019, circa il 12% in più del 2010, ed il 54% superiore del 1990. Nel 2019 circa il 79% delle emissioni globali GHG provengono dal settore energetico, industriale, del trasporto e costruttivo.

Nel 1896 Arrhenius presentò un modello relativo all'influenza di anidride carbonica in atmosfera sull'aumento di temperatura del pianeta Terra, quantificando come un raddoppio della concentrazione di CO₂ avrebbe portato ad un innalzamento della temperatura terrestre di 5 °C.⁵

Dal 1970 il lavoro di Arrhenius ha ricevuto una maggiore attenzione, in seguito alle problematiche relative al riscaldamento globale, risultato della combustione di combustibili fossili.

Uno dei principali punti chiave, in termini di azione, è stato preso nel 1992, con la *Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC)*, il cui interesse maggiore fu quello di stabilizzare la concentrazione dei gas serra in atmosfera in modo da evitare impatti sul sistema climatico. Nel 1997 è stato adottato il *Protocollo di Kyoto*, entrato ufficialmente in vigore nel 2005.

La caratteristica principale di tale accordo è che stabilisce obiettivi vincolanti e quantificati di limitazione e riduzione dei gas ad effetto serra per i paesi aderenti (le *Parti*) ovvero 37 paesi industrializzati e la Comunità Europea. I paesi industrializzati, riconosciuti come principali responsabili dei livelli di gas ad effetto serra presenti in atmosfera, si impegnavano a ridurre le loro emissioni di gas ad effetto serra, nel periodo 2008-2012, di almeno il 5 % rispetto ai livelli del 1990⁶. Durante la ventunesima conferenza UNFCCC, tenutasi a Parigi nel 2015, è stato adottato l'accordo di Parigi, entrato in vigore l'anno successivo. L'obiettivo principale di tale accordo è quello di limitare l'aumento della temperatura di 2°C rispetto all'epoca preindustriale, proseguendo gli sforzi per limitare tale aumento a 1,5°C, entro il 2100.⁷

Per raggiungere l'obiettivo di 1,5°C entro la fine di tale secolo, IPCC ha dichiarato che le emissioni di gas serra dovrebbero essere mantenute ad un valore pari a 25-30 Gt CO₂-eq anno⁻¹ nel 2030, con una riduzione del 45% rispetto ai livelli del 2010.

Appare evidente come le azioni attuali non siano sufficienti per raggiungere tali obiettivi.⁸

La fonte principale di emissione dei gas serra si annovera al settore energetico, ed in particolare alla combustione dei combustibili fossili, raggiungendo nel 2008 una quota pari al 62% delle emissioni totali ⁹, come è possibile notare in Fig. 1.2.

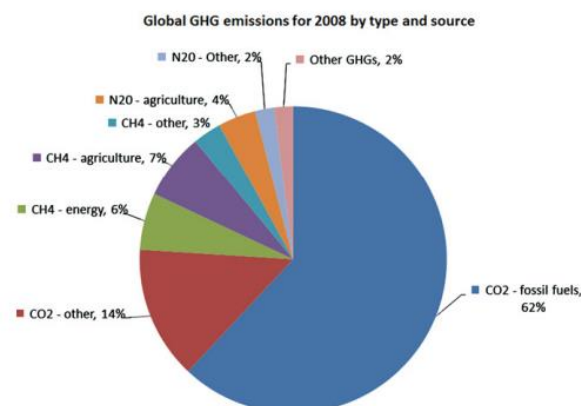


Figura 1.2 tratta da ⁹: Emissioni GHG antropogeniche globali per tipo e risorsa

Un'ulteriore problematica legata a tali tipologie di risorse energetiche è il loro carattere non rinnovabile.

Con il termine rinnovabilità si intende la proprietà di un bene, di una risorsa energetica di essere consumata con una velocità inferiore rispetto a quella di produzione.

I combustibili fossili sono combustibili formati in seguito ad un processo di decomposizione anaerobica, sviluppatosi in milioni di anni, di sostanze organiche in forme più stabili e ricche in carbonio.

Numerosi sono i modelli per stimare il periodo residuo all'esaurimento dei giacimenti: tra questi se ne può individuare uno semplificato, che permette di valutare questo tempo, come un rapporto tra il consumo globale di una determinata fonte fossile e le riserve. Secondo tale modello si stimano al 2006, ipotizzando la velocità di estrazione costante nel corso del tempo, 40, 200 e 70 anni residui per petrolio, carbone e gas naturale rispettivamente.¹⁰

Per tale motivo è importante trovare delle alternative energetiche rinnovabili e sostenibili.

Negli ultimi decenni l'interesse sulle biomasse, come fonti energetiche è in crescita.

Con il termine "biomassa" si identificano diverse forme di materia organica, in cui l'energia solare è immagazzinata nei legami chimici; alla rottura di quest'ultimi tramite processi, quali digestione, combustione o decomposizione, queste sostanze rilasciano la loro energia chimica immagazzinata.¹¹

È possibile effettuare una classificazione di tali biomasse:

- Prima generazione: biomasse zuccherine ed amidacee. In virtù della loro natura competono con il mercato alimentare
- Seconda generazione: biomasse lignocellulosiche
- Terza generazione: biomasse legate alle alghe

I biocombustibili rappresentano una buona alternativa ai corrispettivi fossili in quanto, durante la loro combustione, emettono una quantità di CO₂ definita biogenica: ogni molecola di anidride carbonica emessa, è bilanciata da una stessa sottratta durante il processo di fotosintesi, raggiungendo in tal modo una neutralità nell'emissione di carbonio in atmosfera.

Esistono diversi processi termochimici in grado di trasformare tale biomassa in prodotti di maggiore interesse, quali gassificazione, pirolisi e combustione. Da tali composti è possibile produrre energia, carburanti e composti chimici.

Uno tra tali processi termochimici è la carbonizzazione idrotermale (HTC *hydrothermal carbonization*), che permette la conversione dell'alimentazione in frazioni solide (principalmente *hydrochar*), liquide (ricca in componenti organici e sali inorganici) e gassose (in gran parte CO₂).

La frazione acquosa può essere valorizzata sotto diverse modalità, tra le quali estrazione di componenti chimici, nutrienti per la coltivazione di biomasse, e come risorse per processi di recupero energetico. Tra quest'ultimi si individua la reazione di aqueous phase reforming (APR), che permette la conversione dei componenti organici in idrogeno, CO₂, alcani.

Il presente lavoro di tesi si propone di studiare il trattamento delle fasi acquose, derivanti dal processo di carbonizzazione idrotermale di fanghi di depurazione e microalghe, sottoponendole alla reazione di APR.

Nel secondo capitolo viene fornita una descrizione dei processi termochimici di HTC ed APR, individuando, per quest'ultima, condizioni termodinamiche e cinetiche, così come l'influenza dell'utilizzo di diversi catalizzatori.

Nel terzo capitolo vengono identificati i materiali, le tecniche di analisi ed i parametri di interesse per la ricerca.

Lo studio può essere suddiviso in tre fasi, ciascuna corrispondente ad un capitolo di tale tesi.

Una fase preliminare, esposta nel quarto capitolo, è stata dedicata alla caratterizzazione delle acque, derivati da HTC di fanghi di depurazione e di microalghe, a cui sono precedute ricerche in letteratura. Questo ha consentito di individuare i principali componenti al fine di ricreare delle miscele sintetiche che permettano di riprodurre il comportamento di determinate sostanze presenti nelle fasi acquose reali, sottoposte ad APR.

Nel quinto capitolo vengono presentate le condizioni di reazione dei test di APR condotti su miscele sintetiche all'interno di reattori batch, a cui segue una descrizione dei risultati ottenuti.

Nel sesto ed ultimo capitolo vengono riportati i risultati relativi ai test effettuati con le acque reali e la successiva analisi riguardante il fenomeno di disattivazione dei corrispettivi catalizzatori.

2. Processi termochimici

2.1 Carbonizzazione idrotermale

Il processo di carbonizzazione idrotermale è stato scoperto da Bergius nel 1913, e successivamente sviluppato sotto la direzione del professore Antonietti, direttore del dipartimento della Chimica Colloidale, all'istituto Max-Planck.¹²

La carbonizzazione idrotermale è un processo esotermico che permette la riduzione del contenuto di idrogeno e ossigeno dell'alimentazione (descritto dal rapporto molecolare O/C e H/C).¹³

Diverse reazioni chimiche avvengono durante tale processo, tra le quali si individuano idrolisi, deidratazione, decarbossilazione, condensazione, polimerizzazione e aromatizzazione. Esse non si presentano sottoforma di reazioni consecutive ma piuttosto come un sistema di reazioni parallele.

La natura di tali meccanismi dipende primariamente dal tipo di alimentazione e dalle condizioni operative.

La biomassa utilizzata nel processo può essere di varia natura, includendo in tal caso un alto grado di umidità (70-90%)¹⁴, senza che vi sia alcun pretrattamento di essiccamento.

È possibile affermare:

- L'operazione dovrebbe essere limitata alle condizioni subcritiche dell'acqua, per ragioni fisiche e chimiche.
- La temperatura deve essere superiore a 100 °C; il processo di idrolisi inizia ad una temperatura di circa 180 °C.
- È necessaria la presenza di una fase acquosa.
- Il valore del pH dovrebbe essere al di sotto di 7, in quanto le condizioni alcaline porterebbero a prodotti sostanzialmente diversi.

Per tali motivi il processo è condotto a basse temperature (170-250 °C), pressioni tra i 10 e 80 bar¹⁵ e tempi di permanenza che possono andare dai pochi minuti alle ore, consumando in tal modo minor energia della pirolisi.

Il prodotto desiderato è di natura solida, ed è comunemente conosciuto come 'hydrochar'; si ottengono due sottoprodotti, quali acqua di processo, ricca in componenti organici e sali inorganici, e una piccola frazione gassosa, costituita principalmente da CO₂. È possibile individuare le frazioni dei prodotti ottenuti in Fig. 2.1

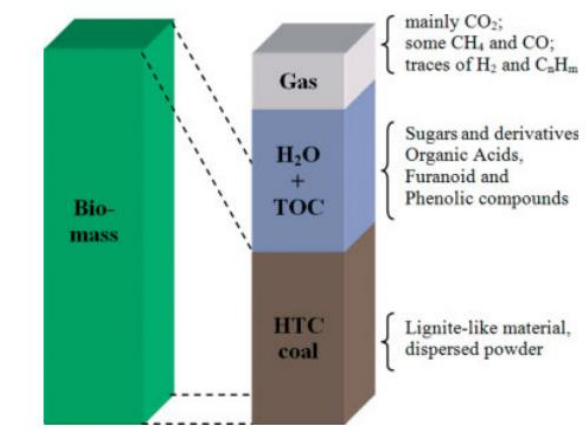


Figura 2.1 tratto da ¹³ : Prodotti di HTC

Il prodotto solido ottenuto può essere utilizzato come carburante solido per la produzione di energia¹⁶, materiale adsorbente per bonificare terreni inquinati ed acque da sostanze tossiche¹⁷ ed ammendante organico per il terreno¹⁸.

D'altra parte, la fase di valorizzazione della frazione acquosa ottenuta risulta più complessa e fondamentale per garantirne lo smaltimento, in virtù del carico organico di cui è caratterizzata.

Negli ultimi dieci anni questo processo termochimico ha ottenuto un notevole interesse, evidenziato dall'aumento del numero delle pubblicazioni, con oggetto HTC, come presentato in Fig. 2.2. Ma nonostante ciò, tale numero è nettamente inferiore se si sposta l'attenzione verso lo sfruttamento della frazione acquosa ottenuta da tale processo.

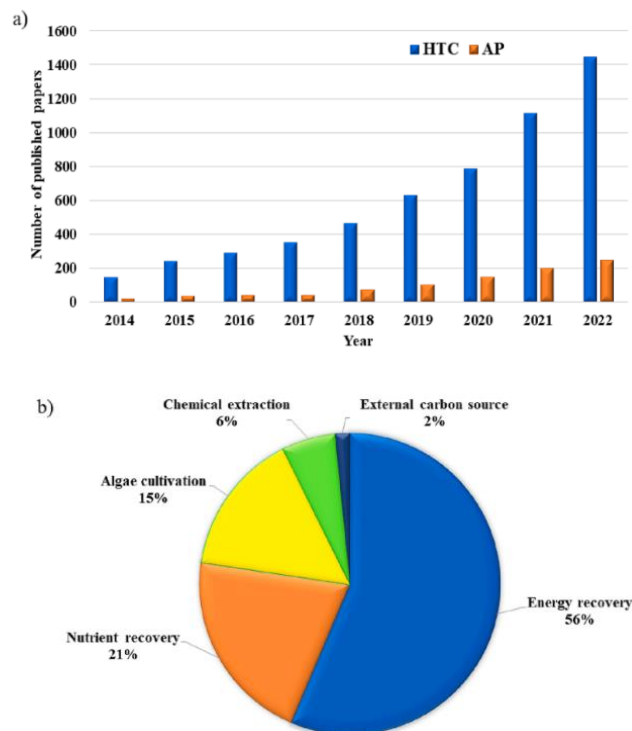


Figura 2.2 tratto da ¹⁴ : a) Evoluzione delle pubblicazioni riguardanti HTC e la corrispettiva fase acquosa (AP) in un periodo di 10 anni. b) Percentuale delle pubblicazioni su AP in diversi campi

Caratterizzare tale frazione acquosa, identificandone i componenti e quantificandoli, rappresenta una sfida, grazie alla quale è possibile individuare i possibili processi per valorizzarla.

Una serie di strumenti analitici, presentata in Fig. 2.3., viene sfruttata per effettuare tale caratterizzazione.

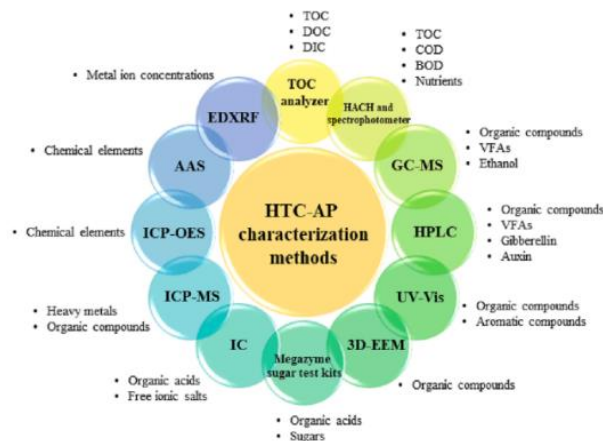


Figura 2.3 tratto da ¹⁴: Metodi per la caratterizzazione della fase acquosa ottenuta dal processo di carbonizzazione idrotermale

HTC-AP (*Aqueous Phase Hydrothermal Carbonization*) è ricca in composti organici, nutrienti, e altri componenti, per cui mostra un grande potenziale per un recupero delle risorse: recupero energetico, coltivazione delle alghe, recupero nutritivo, ricircolazione nel processo di HTC e recupero chimico.

Tra i processi di recupero energetico, un'alternativa è rappresentata dall'aqueous phase reforming (APR), che permette la conversione dei composti organici in idrogeno ed alcani.

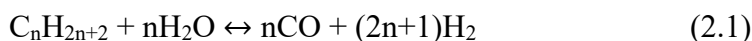
2.2 Aqueous phase reforming

L'APR è una reazione di reforming in fase acquosa e permette la conversione di composti ossigenati disciolti in correnti acquose in idrogeno, tramite l'utilizzo di determinati catalizzatori.

L'idrogeno ottenuto da tale processo, può essere utilizzato come feedstock per la produzione di ammoniaca e fertilizzanti, così come reagente chimico per l'idrogenazione di carboidrati per la produzione di glicoli ed anche come risorsa per le PEM.

2.2.1 Considerazione termodinamiche

Il processo tradizionale per la produzione di idrogeno vede la reazione di steam reforming (Eq.2.1) di idrocarburi, quali alcani, in CO e H₂, e la conseguente reazione di water gas shift (Eq.2.2), attraverso la quale si ha la conversione di CO in anidride carbonica e idrogeno.



La Fig. 2.4 rappresenta l'energia libera di Gibbs ($\Delta G^\circ/RT$), normalizzata per mole di CO, di reazioni di reforming di una serie di alcani (metano, etano, propano e butano) e di polioli, in funzione della temperatura.

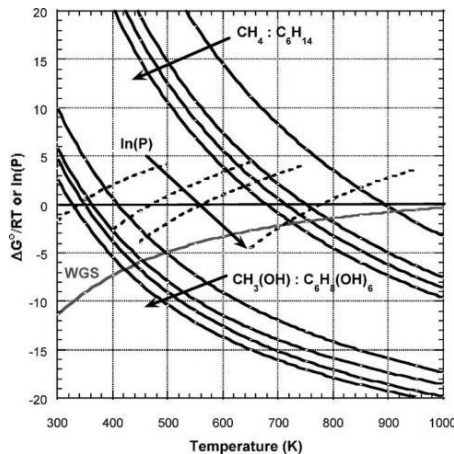


Figura 2.4 tratto da ¹⁹ : Energia libera di Gibbs in funzione della temperatura per la formazione di CO e H₂ da alcani (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₆H₁₄) e polioli (CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃ e C₆H₈(OH)₆); e la reazione di water gas shift.

Da tale grafico è possibile notare come lo steam reforming degli alcani sia termodinamicamente favorito a valori di temperatura maggiori di 680 K (il metano è il composto più stabile, raggiungendo temperature pari a 900 K). Per quanto riguarda i polioli, tale reazione risulta favorita a temperatura nettamente inferiori rispetto alle precedenti (temperature al di sotto dei 400 K).

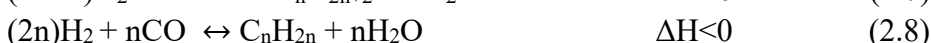
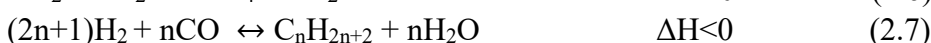
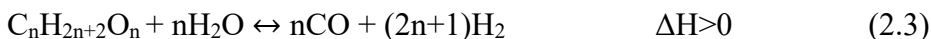
Per tale motivo lo steam reforming di questi composti ossigenati (in questo caso polioli che presentano un rapporto C:O pari a 1:1) rappresenta un'alternativa, di maggior vantaggio energetico, alla produzione di CO e idrogeno.

Inoltre in tale grafico è possibile individuare l'andamento dell'energia libera di Gibbs della reazione di water gas shift. Tale reazione è esotermica e per questo motivo, si può notare dalla figura, come sia termodinamicamente favorita al diminuire della temperatura, valori ai quali il reforming dei composti ossigenati è possibile.¹⁹

La reazione di APR, per le considerazioni analizzate sopra, può essere condotta in un unico stadio, contrariamente a quanto avviene per il processo tradizionale, a basse temperature (200-270 °C) e pressioni (15-55 bar), i cui valori sono vicini al punto di ebollizione dell'alimentazione.

Tale processo dunque non necessita della vaporizzazione dei reagenti, riducendo in questo modo l'apporto energetico per produrre idrogeno, il quale può essere successivamente purificato attraverso PSA o membrane, e anidride carbonica, che può essere separata ed usata come sostanza chimica.

Le equazioni (2.3)-(2.8) rappresentano il processo di reforming in fase acquosa di idrocarburi ossigenati, che presentano un rapporto C:O = 1:1 e le reazioni secondarie in fase gas e liquida.²⁰



Le prime due reazioni sono quella di reforming (2.3) e quella di WGS (2.4). Parallelamente a queste vi sono reazioni parassite, (metanazione((2.5)-(2.6)) e Fischer-Tropsch ((2.7)-(2.8))). Tali reazioni esotermiche, per cui favorite termodinamicamente alle basse temperature, consumano idrogeno, riducendone la selettività complessiva.

2.2.2 Considerazioni cinetiche

La Fig. 2.5 rappresenta un esempio dei diversi percorsi di reazione dell'etilen glicole.

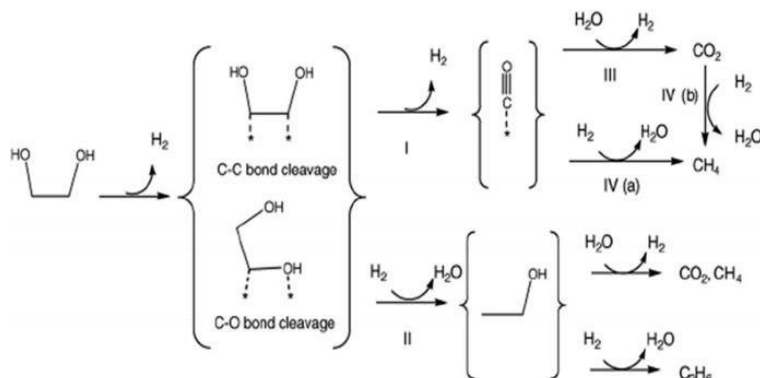


Figura 2.5 tratto da ²⁰: Percorsi di reazione per aqueous-phase reforming del glicole etilenico

Nel primo step (I) idrogeno e monossido di carbonio sono prodotti attraverso la scissione del legame C-C. Il passaggio (III) vede la conversione di CO con acqua, a idrogeno e anidride carbonica. Reazioni consecutive in fase gas (IV(a) e (b)) consumano idrogeno producendo metano. Nel secondo step la scissione del legame C-O (II) porta alla produzione di composti quali alcani, alcoli e acidi organici.

Il tipo di scissione del legame (C-O o C-C) dipende dalla natura del catalizzatore usato.

La scelta del composto catalitico deve ricadere su di un sistema che possa massimizzare la rottura del legame C-C e l'attività della reazione di Water Gas Shift; d'altra parte la rottura del legame C-O, l'attività della reazione di metanazione e di Fischer-Tropsch dovrebbero essere ostacolate; inoltre il supporto non dovrebbe permettere reazioni di deidratazione.

Davda et al²¹ hanno proposto uno studio relativo all'utilizzo di diversi catalizzatori, appartenenti al gruppo VIII, che, generalmente, mostrano un'alta attività verso la rottura del legame C-C, nella reazione di APR dell'etilen-glicole.

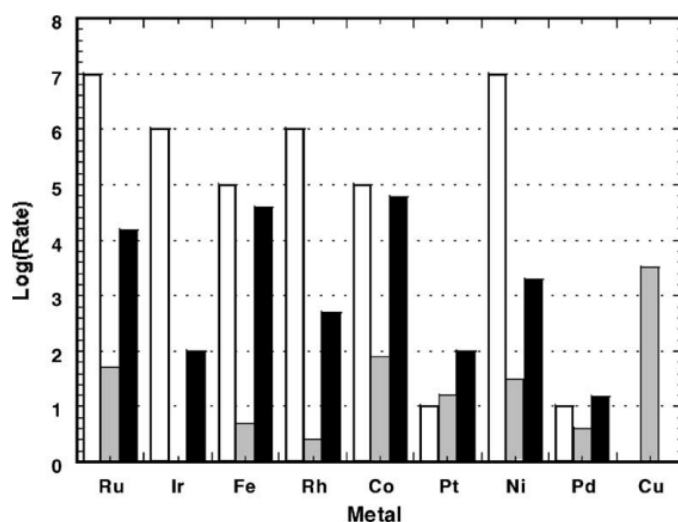


Figura 2.6 tratta da ²¹: Velocità relative di rottura del legame C-C (bianco), reazione di WGS (grigio), reazione di metanazione (nero) per diversi catalizzatori

La Fig. 2.6 mostra le velocità relative di rottura del legame C-C, reazione di WGS e reazione di metanazione per diversi catalizzatori.

Metalli quali il Ru, Ni e Rh mostrano un'elevata attività verso la scissione C-C, la quale risulta inferiore per Pt e Pd. Tuttavia, un buon catalizzatore non deve essere attivo solamente per la rottura del legame C-C, ma anche per la reazione di WGS, eliminando il monossido di carbonio dalla superficie del metallo alle basse temperature della reazione di reforming. Il rame mostra la più alta velocità per tale reazione, non esibendo, d'altra parte, alcuna attività per la scissione del legame C-C. Al fine di raggiungere un'elevata selettività in idrogeno, reazioni indesiderate, quali metanazione e Fischer-Tropsch non devono essere facilitate, per cui è fondamentale che i metalli presentino attività minori verso queste reazioni; in questo senso si individuano catalizzatori quali Pt, Pd e Ir.

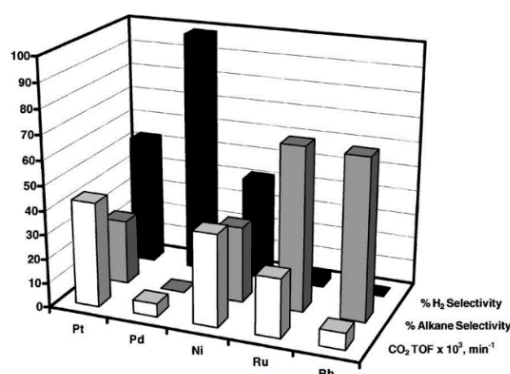


Figura 2.7 tratto da ²¹: Confronto tra le prestazioni catalitiche di metalli per APR di etilen-glicole a 483 K e 22 bar

In Fig. 2.7 sono stati sintetizzati i risultati dell'APR dell'etilen-glicole su vari metalli supportati su silice a 483 K. Da tali dati è possibile notare come il Pt, Pd, Ni e Ru mostrino un'alta attività verso la reazione di reforming, ed in particolare i primi due catalizzatori presentino anche un'elevata selettività verso la produzione di idrogeno.

Un fattore da tenere in considerazione è la dimensione delle particelle catalitiche, in quanto è stato dimostrato come la reazione APR sia structure-sensitive, per cui la propria velocità varia al variare della dimensione delle particelle. Tuttavia, non è possibile individuarne un preciso andamento. Lehnert e Claus²² hanno mostrato come la dimensione delle particelle catalitiche favorisca la selettività ad idrogeno, senza influenzare la conversione del glicerolo. L'aumento di tale dimensione porta ad un incremento del numero delle facce degli atomi e ad una riduzione del numero di bordi e angoli. Tale condizione permette un adsorbimento favorevole dei composti ossigenati per la rottura del legame C-C.

D'altra parte Wawrzetz et al²³ hanno riportato una maggiore selettività ad idrogeno con la riduzione della dimensione delle particelle. Tale risultato è stato attribuito ad una maggiore concentrazione dei siti catalitici che ostacolano il meccanismo di deidratazione.

3. Materiali e Metodi

3.1 Materiali

I prodotti chimici utilizzati nelle prove sperimentali e nella fase di caratterizzazione delle soluzioni reali sono stati acquistati da Sigma Aldrich e sono i seguenti:

- Acido Glicolico
- Acido acetico
- Glicina
- NaCl
- Acido Glucarico
- Acido Glucuronico
- Acido Maleico
- Acido Tartarico
- Acido Malonico
- Acido Formico
- Acido Glutarico
- Acido Fumarico

I catalizzatori utilizzati per i test sperimentali (5% Pt/Al₂O₃, 5% Ru/Al₂O₃) sono stati acquistati anch'essi da Sigma Aldrich.

Tutti i composti chimici sono stati impiegati senza essere stati sottoposti ad alcun pretrattamento. La frazione acquosa, sottoposta alla reazione di APR, derivante da un processo di HTC da fanghi e microalghe, è stata gentilmente fornita da CEA (*Atomic Energy Commission*), Francia.

3.2 Test catalitici

Le reazioni APR sono state svolte all'interno di due diversi reattori:

- Reattore batch Parr 4590 series mini bench top, il cui volume è pari a 50 ml (Fig. 3.1a)
- Reattore batch Parr 4560 series mini bench top, il cui volume è pari a 300 ml (Fig. 3.1b).

Entrambi dotati di un controllore Parr modello 4848 (Fig. 3.1c).

a)



b)



c)



Figura 3.1: a) Reattore batch Parr 4590 series; b) Reattore batch Parr 4560 series; c) Controllore Parr modello 4848

Per i test catalitici, il campione viene posto all'interno del reattore, pressurizzato inizialmente ad una pressione di 10,5 barg e lasciato a tale valore di pressione per 15 minuti in modo tale da verificarne la tenuta. In seguito vengono effettuate tre pressurizzazioni con azoto per spurgare l'ossigeno contenuto nel sistema. La pressione iniziale è posta a 2 barg e la temperatura innalzata al valore di esercizio, tramite una camicia riscaldante. Il riscaldamento richiede un tempo di circa un'ora. La velocità della girante è impostata a diversi valori in funzione della tipologia di reattore utilizzata.

Dopo un'ora di reazione, la camicia riscaldante viene rimossa e la temperatura condotta al valore ambientale tramite un raffreddamento esterno ad acqua. In particolare con il reattore Parr 4560 è presente un ciclo di raffreddamento interno.

Viene estratto quindi un campione della fase gassosa ed inviato al micro-GC.

La fase liquida viene pesata, filtrata ed analizzata con HPLC, grazie al quale è possibile valutarne la composizione.

3.3 Tecniche di analisi

3.3.1 Micro-GC

La composizione della fase gas è stata valutata tramite un'analisi di gascromatografia, la quale permette di ripartire i componenti di una miscela in funzione della quantità relativa di ognuno di essi. I composti si separano tra una fase stazionaria, che costituisce il riempimento adsorbente della colonna, e una fase mobile, gas inerte in cui viene diluito il campione. I componenti si distribuiscono fra le due fasi in funzione della loro diversa affinità per le fasi stesse, dipendente dalle proprietà chimico-fisiche.

Il rapporto tra le concentrazioni di una specie nella fase stazionaria e in quella mobile, rappresenta il coefficiente di distribuzione, da cui dipende il tempo di ritenzione, ossia il tempo che occorre per percorrere l'intera fase stazionaria.

Sono presenti dei detector a conducibilità termica TCD, i quali, individuando la differenza di conducibilità tra la corrente gassosa in colonna e quella di un riferimento, convertono tale segnale in un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione della corrente.

I segnali ottenuti vengono riportati in un grafico, che prende il nome di cromatogramma, in cui è possibile individuare i picchi di ciascuna sostanza. L'area di ciascun picco è proporzionale alla concentrazione molare, mentre il tempo di ritenzione è collegato alla natura del composto.

L'analisi di gascromatografia è stata effettuata tramite un SRA Micro-GC, equipaggiato con due diverse colonne:

- Colonna Molsieve 5A: in grado di separare H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, utilizzando una corrente di argon come carrier. La colonna lavora a 85 °C, con una pressione in testa alla colonna di 28 psi. La temperatura di iniezione è pari a 100 °C.
- Colonna PoraPLUT U: in grado di separare CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, H₂O, utilizzando una corrente di elio come carrier. La colonna lavora a 80°C, con una pressione in testa alla colonna di 30 psi. La temperatura di iniezione è pari a 90 °C.

Prima di effettuare l'analisi, si effettuano tre lavaggi della linea del gas tramite la miscela prodotta, in modo tale da evitare contrasti con prove precedenti.

Tale analisi al micro-GC permette di individuare la composizione della fase gas ottenuta, e la sua quantità, in termini di moli.

In particolare la composizione della fase gas ottenuta, si ricava sottraendo matematicamente la quota parte di azoto ed ossigeno e normalizzando i composti rimanenti.

D'altra parte è possibile ricavare le moli di gas prodotto tramite la conoscenza della percentuale di azoto presente nel campione gassoso analizzato, tenendo conto delle possibili infiltrazioni di aria.

3.3.2 HPLC

La composizione della fase liquida è stata valutata tramite analisi HPLC (*Cromatografia liquida ad alta prestazione*), che, così come il Micro-GC, permette di separare i componenti di una miscela liquida tra una fase stazionaria e una fase mobile liquida, in condizioni di elevate pressioni.

L'HPLC utilizzato è del tipo Prominence Shimadzu ed è costituito da una colonna Rezex ROA-Organic acid H⁺ (8%) con diametro e altezza pari rispettivamente a 7,8 mm e 300 mm. La portata della fase mobile, costituita da una soluzione acquosa di H₂SO₄ 5mM, è pari a 0,7 ml/min ad una temperatura di 50 °C.

Il detector è del tipo RID (*refractive index detector*) e si basa sui diversi indici di rifrazione di una sorgente luminosa tra una cella che contiene i composti da analizzare ed una di riferimento, contenente la sola fase mobile.

Come nell'analisi di Micro-GC, il risultato ottenuto è un cromatogramma.

3.3.3 TOC

Il carbonio totale è stato valutato tramite Shimadzu TOC-V_{CSH} munito di rilevatore ad infrarossi non dispersivo (NDIR). Il principio di funzionamento di tale struttura si basa su un processo di combustione catalitica a 680 °C, che permette di ossidare anche composti organici persistenti o insolubili²⁴. Questo metodo permette di misurare accuratamente ogni tipo di sostanza organica, senza alcuna influenza da parte di altre sostanze e dalle proprietà del campione come il pH o la conduttività. La CO₂ prodotta, attraversata da una banda infrarossa, assorbe energia, proporzionale alla concentrazione della stessa CO₂, dalla quale è possibile ricavare la concentrazione di carbonio totale.

3.4 Parametri per la valutazione delle prestazioni

Per valutare le performance del processo di aqueous phase reforming è possibile utilizzare diversi parametri:

- Conversione (%) $X = 100 \times \frac{mol_{in} - mol_{out}}{mol_{in}}$ (3.1)

- Carbon to gas (%) $CtoG = 100 \times \frac{mol_{fin}C_{gas}}{mol_{in}C_{feedstock}}$ (3.2)

- APR-Resa H₂ (%) $Y = 100 \times \frac{mol_{fin}H_2}{(y+n) \times mol_{in}C_{feedstock}}$ (3.3)

- H₂ gas distribution (%) $GD_{H_2} = 100 \times \frac{mol_{fin}H_2}{mol_{fin}(H_2 + 2 \times CH_4 + 3 \times C_2H_6 + 4 \times C_3H_8)}$ (3.4)

- APR selettività H₂ (%) $APR - S_{H_2} = 100 \times \frac{mol_{fin}(H_2/CO_2)}{(H_2/CO_2)_{teo}}$ (3.5)

- Produttività H₂ $S_{H_2} = \frac{mmol_{fin}H_2}{mol_{in}C_{feedstock}}$ (3.6)

L'equazione 3.1 rappresenta il grado di conversione del composto alimentato al reattore; l'equazione 3.2, pari al rapporto tra le moli di carbonio nel gas finale prodotto e le moli di carbonio presenti nell'alimentazione, indica la quantità di carbonio che viene convertita in fase gas; la resa in idrogeno (Eq. 3.3) rappresenta la quota parte di idrogeno prodotta rispetto alla quantità teorica che si sarebbe formata stechiometricamente; l'equazione 3.4 indica la distribuzione di idrogeno, ed è individuata dal rapporto delle moli di idrogeno presenti nella fase gas, come idrogeno molecolare dopo la reazione e le moli di idrogeno totale presenti nella fase gas, per esempio sottoforma di alcani.

La selettività ad idrogeno (Eq. 3.5) è definita come il rapporto tra le moli di idrogeno su quelle di anidride carbonica nella fase gas prodotta e il loro rapporto stechiometrico.

L'ultimo parametro (Eq. 3.6) rappresenta la produttività di idrogeno è pari al rapporto delle moli di idrogeno prodotte e le moli di carbonio nel feed.

4. Caratterizzazione acque reali

4.1 Introduzione

Negli ultimi decenni la quantità di fanghi di depurazione è aumentata a causa della crescita della popolazione e del fenomeno di urbanizzazione e industrializzazione.

Per tale motivo è fondamentale individuare metodologie che possano sfruttare tale biomassa di scarto

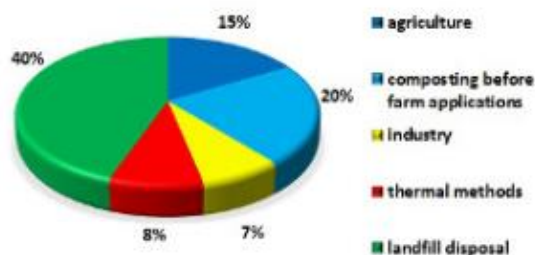


Figura 4.1 tratto da ²⁵: Smaltimento fanghi di depurazione in Polonia nel 2014, Central statistical Office

In Fig. 4.1 è presente un diagramma che mette in luce i diversi metodi di smaltimenti di fanghi di depurazione in Polonia.

I suoi maggiori utilizzi sono lo smaltimento in discarica, il processo di compostaggio ed in campo agricolo, sostituendo in tal modo fertilizzanti, la cui origine è legata allo sfruttamento di risorse fossili.²⁶

Una tra le soluzioni, che sta attirando grande interesse, è lo sfruttamento di tali fanghi in processi termochimici, tra i quali è possibile individuare la pirolisi, la gassificazione e l'incenerimento.

Tuttavia tali sistemi, consumano un grande quantitativo di energia a causa dei pretrattamenti che richiede l'alimentazione, il fango di depurazione, per ridurre il proprio grado di umidità.²⁷

Per cui in tale situazione, il processo di carbonizzazione idrotermale risulta promettente, come mostrato dall'aumento del numero di pubblicazioni riguardanti tale argomento nel corso dell'ultimo decennio. (Fig. 4.2).

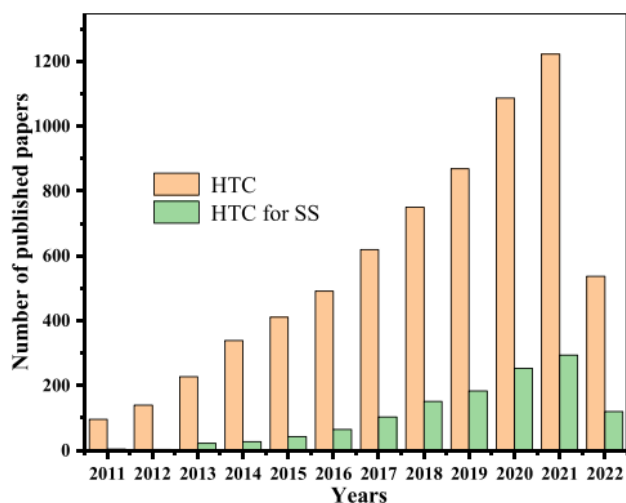


Figura 4.2 tratto da ²⁷: Evoluzione del numero di articoli relativi ad HTC ed HTC di fanghi di depurazione dal 2011 al 2022

La fase acquosa prodotta da HTC da fanghi, è ricca in composti organici ed azotati, comportando alti valori di TOC e TN.²⁸

Al giorno d'oggi i principali utilizzi di tale sottoprodotto risultano essere la digestione anaerobica, coltivazione delle alghe e il loro riciclo.

La ricerca si è poi rivolta all'analisi di un'altra tipologia di biomassa di scarto, quali microalghe da HTC, delle cui acque è stato effettuato uno studio di caratterizzazione.

Negli Stati Uniti, nel 2007 è stato individuato, tramite '*Energy Independence and Security Act*', un obiettivo da raggiungere entro il 2022, definito '*Renewable Fuel Standard*' (RFS), secondo il quale il carburante venduto per il trasporto avrebbe dovuto contenere un minimo di 36 miliardi di galloni di carburante rinnovabile²⁹.

Per tale obiettivo lo sfruttamento delle alghe rappresenta, potenzialmente, una tra le possibili alternative.

Il termine 'alghe' si riferisce alle microalghe, cianobatteri e le macroalghe.

Le microalghe sono sistemi unicellulari eucariotici, i quali, tramite fenomeno di fotosintesi, producono biomassa ed ossigeno, con una conversione di CO₂, acqua e nutrienti.

Sino ad oggi sono state identificate circa 179000 specie di microalghe nel mondo³⁰, e le ricerche per individuarne ulteriori ceppi avanzano.

Dalle alghe possono essere estratti numerosi composti ad alto valore aggiunto, sfruttati in diversi campi ed applicazioni, quali farmaceutica, cosmetica.³¹

Ma la biomassa algale, in virtù delle sue proprietà, ha suscitato grande interesse per la produzione di biofuels.

Difatti le alghe presentano i seguenti vantaggi³²:

- Crescita rapida
- Produttività annuale elevata
- Altro contenuto di oli
- Tolleranza ed adattabilità ad acque, anche di scarsa qualità, come acque di scarto e marine.
- Uso di un'area limitata, includendo anche terreno non produttivo
- Riduzione delle emissioni di CO₂ fossile
- Produzione di composti ad alto valore aggiunto

In particolar modo si individua la possibilità di convertire microalghe, ad alto contenuto lipidico, in biodiesel tramite il processo di transesterificazione dei trigliceridi.

La produzione di tale biofuel, ciononostante, richiede l'estrazione dei lipidi dalla biomassa algale sfruttando un solvente chimico, possibile tramite un pretrattamento che permetta la distruzione delle celle delle alghe, in modo da migliorarne l'efficienza di estrazione.³³

I biocarburanti di terza generazione, se posti a confronto con quelli di prima generazione, non richiedendo terreni produttivi per il loro sviluppo, non si pongono in competizione con il settore alimentare.

Inoltre la disponibilità di alimentazioni per biocarburanti di prima generazione risulta fortemente dipendente da fattori quali economia, cambiamento climatico, disponibilità di terreno ed acqua.

Sebbene i biocarburanti derivanti da alghe possano raggiungere delle prestazioni elevate nel campo del trasporto, la stima del loro prezzo oscillerebbe tra 2 e 2,8 USD³¹, valore maggiore se confrontato con quello legato ai carburanti fossili, stimato ad una quantità di 1 USD.

Alcune specie di microalghe, tuttavia, contengono una bassa quantità di lipidi, per cui non sono adatte per la produzione del biodiesel.

Un'alternativa per la produzione di biocarburanti da microalghe risulta essere la tecnologia idrotermale, la quale risulta essere vantaggiosa per biomasse umide come le microalghe.

Il processo di carbonizzazione idrotermale permette la conversione in hydrochar, caratterizzato da un alto valore di densità energetica, ed in una fase acquosa.

Tuttavia vi sono delle principali sfide nella commercializzazione del biofuel derivante da microalghe:

- alti costi di produzione
- riuscire a valorizzare i prodotti rimanenti dal processo di estrazione dei precursori desiderati per la formazione del biocarburante.

Da un punto di vista tecno-economico, una delle alternative di valorizzazione della fase acquosa generata dal processo di HTC delle microalghe, è legata al loro utilizzo come acque di scarto per la coltivazione delle medesime, riducendo, in tal modo, i costi e le emissioni di gas ad effetto serra.

Dalla letteratura è stato possibile individuare le principali caratteristiche delle fasi acquose derivanti dai processi HTC e HTL (*hydrothermal liquefaction*). Tale ricerca ha come obiettivo quello di andare ad identificare la natura e la caratterizzazione di tali acque in modo da individuarne i principali componenti al fine di ricreare delle miscele sintetiche che permettano di riprodurre il comportamento di determinate sostanze presenti nelle fasi acquose reali, sottoposte ad APR.

Tali frazioni acquose possono presentare elevate complessità in termini di composizione, per cui la fase di caratterizzazione è uno step che richiede numerose analisi.

- Tsarpali et al³⁴ hanno focalizzato il loro studio sulla possibilità di sfruttare la fase acquosa ottenuta dal processo di carbonizzazione idrotermale nella coltivazione delle alghe, al fine di ridurre il costo di produzione, portando ad un processo circolare, che comporta un miglioramento della sostenibilità dei carburanti derivanti dalle alghe, e dei bioprodotto.

Tabella 4.1 tratto da ³⁴: Composizione chimica della fase acquosa generata durante HTC di *P.oculatum*

Proprietà	Concentrazione (mg/l)
COD	58000 ±50
TOC	20900 ±50
NH₃	2200 ±50
NO₃⁻	220 ±50
PO₄³⁻	1750 ±50
Na⁺	6720 ±50
K⁺	2533 ±50
Mg²⁺	8,7 ± 0,5
Fe³⁺	3,3 ± 0,5
Cu²⁺	2,9 ± 0,5
Glucosio	190 ± 5
Xilosio	347 ± 5
Fruttosio	187 ± 5
Mannosio	400 ± 5
Trealosio	417 ± 5
Galattosio	90 ± 5
Arabinosio	352 ± 5
Acido lattico	349 ± 5

I ceppi di microalghe appartengono al *Picochlorum oculatum* UTEX LB 1998, e sono stati sottoposti a pretrattamenti, quali disaggregazioni cellulari meccanici, termochimici e elettromagnetici, al fine di massimizzare l'estrazione dei lipidi dalla biomassa (LEA, *lipid-extracted algae*).

LEA, sospesa in acqua distillata, è stata sottoposta ad HTC ad una temperatura operativa di 180 °C e tempo di reazione di 2 ore.

Le caratteristiche fisico-chimiche quali TOC (High Range Total Organic Carbon), ammoniaca NH₃-N (AmVER High Range Ammonia), nitrati NO₃-N (High Range NitraVer× Reagent), fosfati totali PO₄³⁻ (High Range Totale Phosphate), COD (High Range plus COD reagent), sono state determinate tramite kit specifici ed uno spettrofotometro Hach DR 890. La concentrazione degli ioni metallici (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) sono stati valutati tramite uno spettrometro a Raggi X con rivelatore a fluorescenza (EDXRF). Zuccheri e acidi organici sono stati determinati utilizzando un kit Magazyme. La composizione chimica ottenuta è presente in Tab. 4.1.

La resa della fase acquosa generata durante HTC è stata del 70%, con un pH che varia tra 3 e 5. Il pH acido è dovuto alla presenza di acido lattico, furfurali e fenoli.

Azoto, come nitrati e ammoniaca, è presente in alte concentrazioni, così come fosfati totali, COD e TOC, d'altra parte gli ioni metallici sono individuati in tracce.

Tale fase acquosa contiene piccole quantità di zuccheri e acidi organici, che secondo studi, sono prodotti a basse temperature³⁵.

- Celletti et al¹⁵ hanno presentato la possibilità di sfruttare la fase acquosa, derivante da HTC da digestato di letame bovino, come fertilizzante per la crescita delle piante.

Il processo di carbonizzazione idrotermale è stato condotto ad una temperatura operativa di 180 °C con un tempo di reazione di 3 ore.

Il pH e la conduttività elettrica (EC) della fase acquosa ottenuta sono stati misurati direttamente tramite un pHmetro (pH 70+ DHS) ed un misuratore di conducibilità (EC-meter). Il TOC e il l'azoto totale (TN) sono stati valutati tramite un analizzatore TOC-L con un'unità TNM-L TN.

La concentrazione dei principali composti minerali è stata determinata tramite un'analisi ICP-OES (*Spettrometria di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo*), utilizzando delle foglie di spinaci e di pomodoro come materiali di riferimento.

Zuccheri, acidi organici e composti furanici sono stati separati e quantificati simultaneamente da HPLC (*high performance liquid chromatography*).

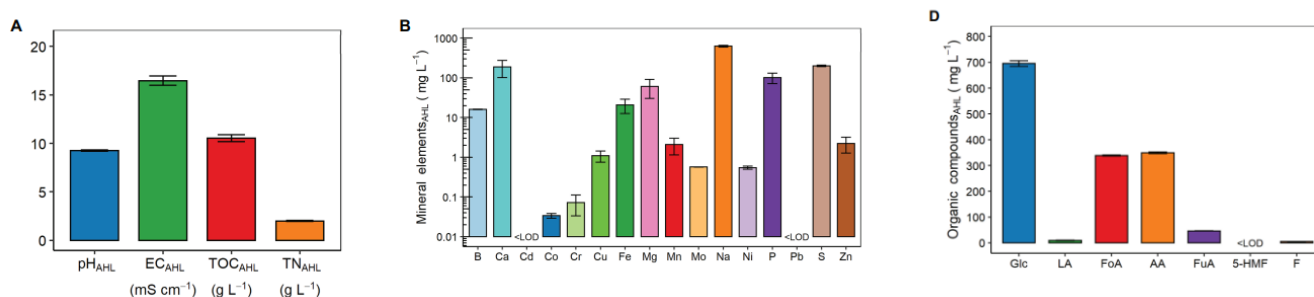


Figura 4.3 tratto da ¹⁵: Proprietà chimiche della frazione acquosa da HTC A) pH, conduttività elettrica, TOC e Tn, B) concentrazione dei componenti minerali, D) concentrazione dei componenti organici (Glc *glucosio*, LA *acido lattico*, FoA *acido formico*, AA *acido acetico*, FuA *acido fumarico*, 5-HMF *5-idrossimetilfurfurale*, F *furfurale*)

Il pH della fase acquosa in tal caso è alcalino ($9,27 \pm 0,07$), con una concentrazione di TOC e TN rispettivamente di $10,53 \pm 0,35$ e $1,99 \pm 0,05$ g/L.

Tra i macronutrienti, la concentrazione dello zolfo risulta quella maggiore, seguita da calcio e fosforo. Per quanto riguarda il contenuto dei micronutrienti, il ferro è il più abbondante e il molibdeno è il minore.

La quantità di sodio ($628,3 \pm 34,2$ mg/L) è maggiore di quella misurata tra i macronutrienti. Tra gli zuccheri, il più abbondante è il glucosio, mentre tra gli acidi organici prevale l'acido acetico (Fig. 4.3).

- Broch et al³², hanno studiato il processo di HTC applicato a due diverse alimentazioni: la microalga *Spirulina maxima* e la medesima alga, da cui sono stati estratti i lipidi (LEA), biomassa residua, ricca in carboidrati e proteine.

I test sono stati condotti a 175 °C sia per la microalga che per LEA, e a 215 °C per la sola *Spirulina*.

Sono stati analizzati il prodotto solido, al fine di individuarne il contenuto energetico, ed il prodotto acquoso, identificandone i principali componenti chimici.

Per effettuare quest'ultima caratterizzazione è stato necessario completare una serie di analisi in laboratorio. Tali risultati sono stati messi a confronto con valori analoghi ottenuti in fase acquosa derivante da carbonizzazione idrotermale di pino e bagassa di canna da zucchero.

In Tab 4.2 sono presenti i valori di TOC, le quantità, espresse in percentuale su alimentazione secca, di zuccheri volatili e non, valutati tramite HPLC, e composti polari ad acidi, individuati tramite GC-MS ed infine il pH.

Tabella 4.2 tratto da ³²: Risultati espressi in termini di percentuale sull'alimentazione secca, NM= non misurato. I volatili misurati da HPLC includono furfurali e 5-HMF.

Condizioni (°C)	NVR (%)	TOC (%)	HPLC		GCMS		Altri volatili (%)	pH
			Zuccheri non volatili (%)	Zuccheri volatili (%)	Polari (%)	Zuccheri/ Zuccheri acidi (%)		
Spirulina								
175	48,4	17,8	0,52	0	0,81	0,44	NM	5,8
215	60,2	27,6	1,23	0,02	NM	NM	NM	5,9
LEA Spirulina								
175	54,5	17,8	0,52	0	0,39	0,46	NM	5,8
Pino								
175	16,9	16,9	3,82	0,31	NM	NM	0,6	3,7
215	5,59	5,6	1,96	5,81	NM	NM	2,7	3,1
Bagassa di canna da zucchero								
175	20,48	9,7	2,7	0,54	NM	NM	1,4	4
215	9,86	10,8	0,83	4,69	NM	NM	4,9	3,5

L'analisi di gas cromatografia/ spettroscopia di massa è stata adoperata per identificare componenti polari, zuccheri o zuccheri alcoli ed i valori ottenuti sono mostrati in Fig. 4.4.

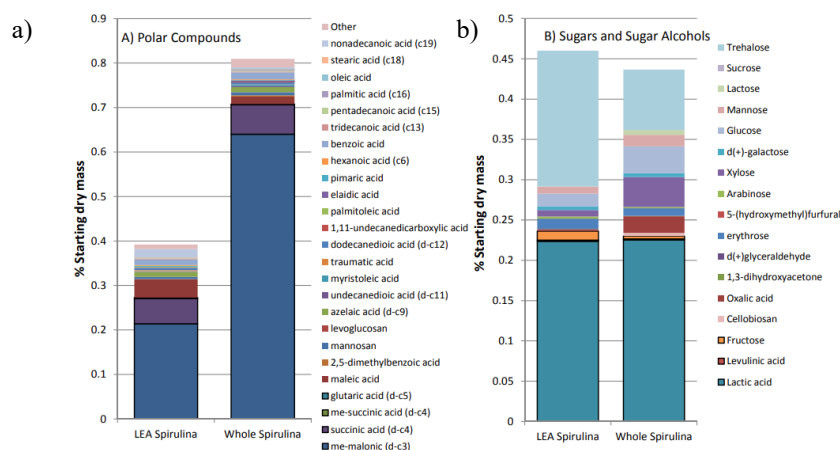


Figura 4.4 tratto da ³² : Analisi GC-MS di a) componenti polari; b) zuccheri o zuccheri alcoli in fase acquosa da HTC delle alghe

Tra i composti maggiormente presenti si trovano acido malonico, succinico e glutarico; dall'analisi degli zuccheri invece si individuano acido lattico e trealosio. I risultati dell'analisi ad HPLC sono presenti in Fig. 4.5

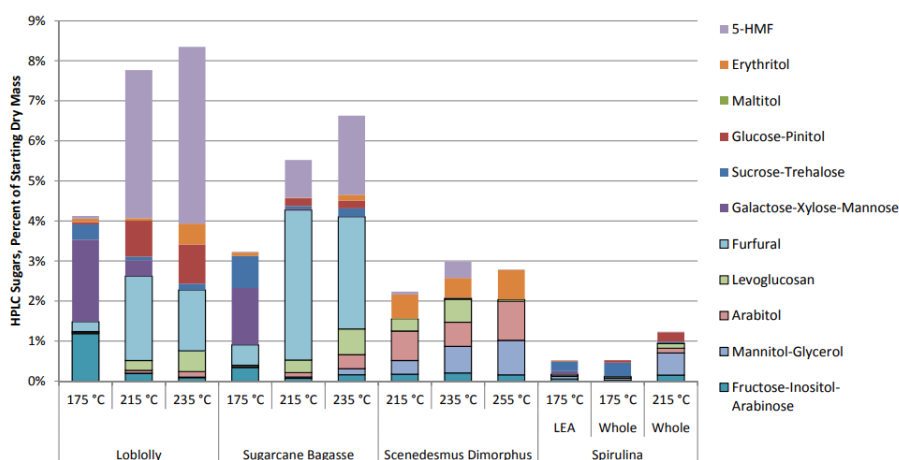


Figura 4.5 tratto da ³² : Analisi HPLC-RI di zuccheri in fase acquosa da HTC delle alghe

È stato posto un ulteriore confronto con una specie diversa di alga, quale *Scenedesmus Dimorphus*, sottoponendola ad HTC a 3 diverse temperature. Quest'ultimo processo permette di ottenere maggiori rese in zuccheri, quali levoglucosano, arabitolo, glicerolo e fruttosio.

- Levine et al³⁶ hanno esaminato la possibilità di sfruttare il processo di carbonizzazione idrotermale per convertire la biomassa algale umida in hydrochar ricco in lipidi ed una fase acquosa.

Una cultura di alghe, quale *N. oculata*, è stata sottoposta ad HTC in un range di temperatura di reazione di 180-215 °C ed un tempo di reazione compreso tra 15-45 minuti, al fine di individuare come il variare di tali condizioni influenzi la resa in solido la distribuzione di nutrienti in fase acquosa.

In particolare, quest'ultima è stata caratterizzata unicamente con condizioni di reazione di 200 °C e tempo di 15 minuti.

La fase acquosa generata presenta un pH compreso tra 5 e 6, ed un colore ambrato.

Un'analisi elementare ha permesso di individuare il contenuto di C, N e P, pari rispettivamente a 223, 39 e 5,3 mg in fase acquosa per grammo di materia secca reagita.

Sono seguite analisi con HPLC, GC-MS e FT-ICR-MS.

HPLC ha rilevato la presenza di acido acetico, acido lattico, acido citrico, acido piroglutamico, glicerolo e quantità minime di furfurali.

GC-MS ha permesso di individuare acidi organici volatili, quali acido acetico, formico, propionico e butanoico, ammidi a corta catena come l'acetammide, composti eterociclici, quali 2-pirrolidinone e butirrolattone.

Infine è stato impiegato FT-ICR-MS (*Fourier transform ion cyclotron mass spectrometry*) per riconoscere il materiale organico disciolto, il quale presenta pesi molecolari compresi tra 200 e 800 m/z, come mostrato in Fig. 4.6.

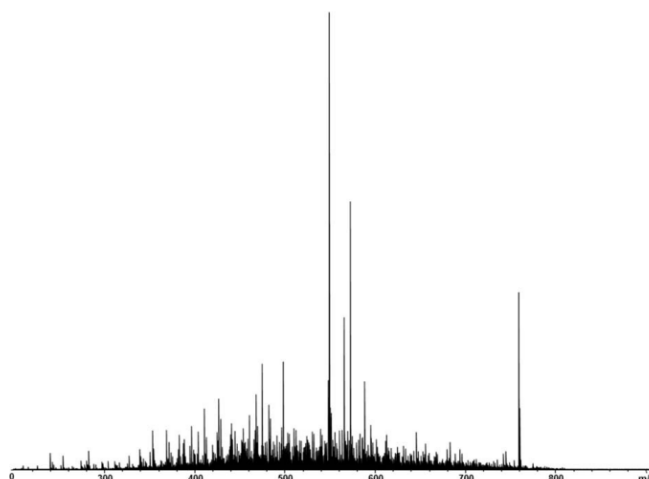


Figura 4.6 tratto da ³⁶ : Spettro FT-ICR-MS

I successivi studi sono relativi alla caratterizzazione di frazioni acquose derivante da HTL (*hydrothermal liquefaction*).

La liquefazione idrotermale è una tecnologia di conversione termochimica che trasforma la biomassa umida in petrolio biogreggio a elevate temperature (250-400 °C) e pressioni (4-22 MPa)³⁷.

Diversamente da altre tecnologie termochimiche, come combustione e pirolisi, HTL non necessita un trattamento di essiccazione, utilizzando direttamente biomassa umida come alimentazione.

Tale tecnologia porta ad un sottoprodotto in fase acquosa (HTL-AP).

- Gai et al³⁸ hanno focalizzato il loro studio nella caratterizzazione della frazione acquosa, sottoprodotto di HTL della microalga *Chlorella pyrenoidosa*.

In tale ricerca sono state studiate le interazioni delle condizioni operative, quali temperatura di reazione, tempo di ritenzione e rapporto di solidi totali, tramite il metodo della *response surface*, mostrato in Fig. 4.7.

Per la fase di analisi della fase acquosa, quest'ultima è stata precedentemente filtrata e conservata ad una temperatura di 4 °C.

Il COD è stato valutato tramite uno spettrofotometro a luce visibile, l'azoto totale attraverso un metodo di digestione con persolfato. La composizione chimica è stata determinata utilizzando un GC-MS, dotato di rilevatore a ionizzazione di fiamma ed una colonna ZB-WAX. Il fosforo totale, individuato come fosfato totale, è stato determinato tramite il metodo HACH.

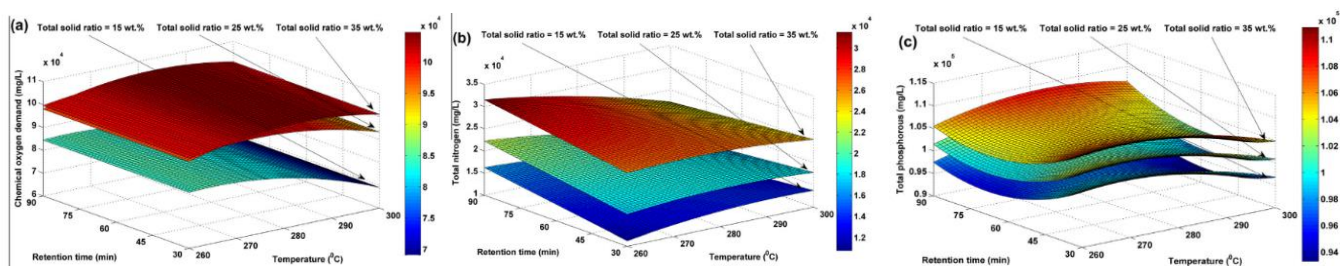


Figura 4.7 tratto da ³⁸: Analisi Response surfaces di HTL-AP di *C.pyrenoidosa*: a) COD; b) TN; c) TP

Il contenuto di COD varia con un valore minimo di $6,274E4 \pm 2,95E3$ ed uno massimo di $1,04E5 \pm 4,57E3$ mg/L. L'alto valore di COD indica un alto contenuto di acidi organici.

HTL-AP è caratterizzata da un elevato valore di TN, il cui range va da $1,10E4 \pm 3,06E2$ a $3,17E4 \pm 1,35E3$ mg/L, numeri dovuti ad un alto contenuto di proteine (71%).

Il contenuto di TP va da $5,44E3 \pm 2,55E2$ a $1,89E4 \pm 9,15E2$ mg/L.

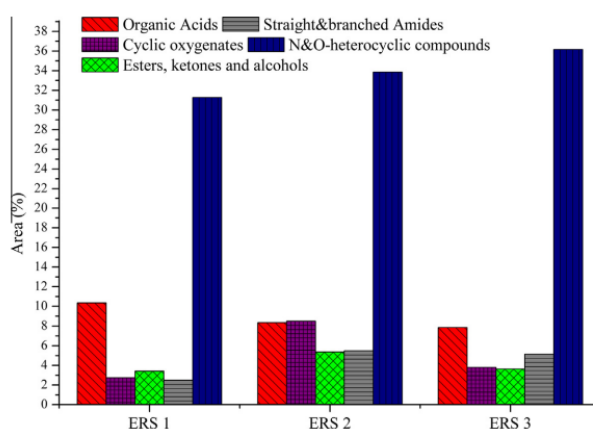


Figura 4.8 tratto da ³⁸: Principali gruppi dei composti chimici in AP

I campioni della fase acquosa sono stati analizzati tramite GC-MS per determinarne i principali componenti. Quest'ultimi sono stati categorizzati in gruppi, quali acidi organici, ossigenati ciclici, esteri, chetoni, alcoli, ammidi ramificate e non, composti eterociclici N&O. È possibile notare dalla Fig. 4.8, come gli idrocarburi saturi e insaturi si trovino in minima parte nei campioni acquosi, che, d'altra parte, sono ricchi dei composti eterociclici N&O, a cui seguono gli acidi organici.

- Maddi et al ³⁹ hanno incentrato il loro studio sulla caratterizzazione quantitativa, effettuata tramite una serie di strumenti analitici, della frazione acquosa prodotta da HTL di colture di alghe in acqua dolce e acqua salina da diversi fornitori.

Il processo di liquefazione idrotermale in esame è stato condotto, per entrambi i campioni, ad una temperatura operativa di 350 °C e 20,7 MPa.

Le frazioni acquose sono state sottoposte alle seguenti analisi:

- ICP-OES: svolta per la caratterizzazione degli inorganici
- Sistema di cromatografia ionica, fornito di un rilevatore a conduttività
- Carbonio organico ed inorganico: tale analisi è stata effettuata tramite un TOC-5000A TC
- GC × GC-TOF-MS (*two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry*)
- Gas cromatografia
- Sistema di cromatografia liquida, fornito di un rilevatore di indice di rifrazione, impiegato per quantificare gli acidi organici presenti nei campioni acquosi.

I campioni acquosi sono mediamente basici (pH da 7 a 9) e tale natura è dovuta alla presenza di ammoniaca e composti azotati, probabilmente prodotti dalla degradazione delle proteine durante il processo di HTL.

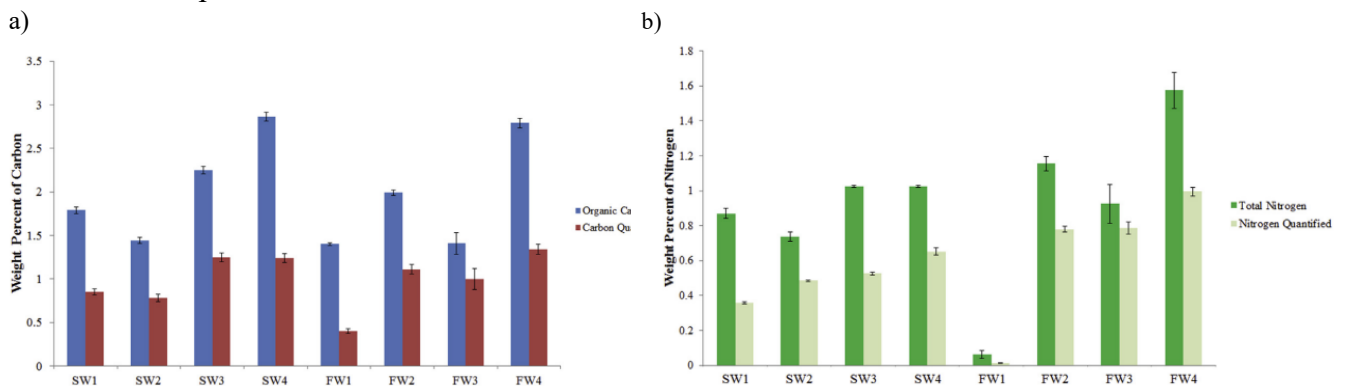


Figura 4.9 tratto da ³⁹: a) Carbonio organico totale (blu) e carbonio quantificato (rosse) della frazione acquosa generata da HTL di colture di alghe da acque saline (SW) e acqua dolce (FW); b) azoto totale (verdi) e azoto quantificato (verde chiaro)

Il contenuto di carbonio totale (che include sia carbonio organico che inorganico) ed inorganico si trova nel range 1,4-3,4 %wt. e 0,04-0,6 %wt. rispettivamente.

Tramite analisi HPLC è stato possibile quantificare acidi organici, presenti nella fase acquosa, quali acido acetico (min $0,27 \pm 0,02$ %wt., max $0,72 \pm 0,06$ %wt.), acido propanoico (min $0,05 \pm 0,01$, max $0,12 \pm 0,01$) (Fig. 4.9).

Tramite cromatografia ionica e ICP-OES è stato possibile quantificare anioni e cationi presenti nei campioni. In particolare, come mostrato in Fig. 4.3., è stato individuato un elevato contenuto, espresso in percentuale in peso, di ioni cloro e sodio nelle frazioni acquose di HTL da acque saline.

Tabella 4.3 tratto da ³⁹ con modifiche: Contenuto di ioni cloro e sodio in percentuale in peso della frazione acquosa generata da HTL di colture di alghe in acqua salina e acqua dolce.

	SW1	SW2	SW3	SW4	FW1	FW2	FW3	FW4
Cloro	1,18	1,70	1,21	1,40	0,004	0,014	0,104	0,039
Sodio	0,789	1,117	0,813	0,918	0,058	0,018	0,082	0,015

Pertanto, è possibile individuare come tali frazioni acquose siano costituite da composti azotati, fosfati e sali.

- Costanzo et al⁴⁰ hanno presentato la possibilità di sfruttare il processo di liquefazione idrotermale per ridurre gli eteroatomi azotati nel grezzo, formato da alghe, e generare un flusso acquoso per la coltivazione delle stesse alghe.

Il processo di HTL segue due stadi: un pretrattamento a bassa temperatura (125-225 °C, 0,5-30 min), in seguito al quale è stata separata la frazione acquosa, ed un secondo step ad alta temperatura (350 °C per 60 minuti).

La fase di caratterizzazione della frazione acquosa è stata definita in particolare per campioni derivanti dal pretrattamento, ad una temperatura di 225 °C con tempo di reazione di 15 minuti, per il consorzio algale UGA (*Chlorella sorokiniana*, *Chlorella minutissima* e *scenedesmus bijuga*). Le analisi i cui risultati sono presenti in Tab. 4.4., sono state compiute con HPLC e GC-MS

La prima ha permesso di identificare bassi livelli di acido acetico e formico, raggiungendo quantità pari a 3,2 g/L e 3,5 g/L rispettivamente, mentre la seconda ha rilevato acido acetico, propanoico e pirazine.

Tabella 4.4 tratto da ⁴⁰ : Concentrazione di Azoto totale (TN), ione ammonio (NH₄⁺), Fosforo totale (TP) ed acido acetico (AA), e pH della fase acquosa generata

Feed	Temperature (°C)	Tempo (min)	TN (g/L)	NH ₄ ⁺ (g/L)	TP (g/L)	AA (g/L)	pH (g/L)
UGA	225	15	10 ± 0,6	2,73	322	3,2 ± 0,62	6,2

Da Tab 4.5 è possibile notare come i metalli alcalini in fase acquosa presentino un'elevata concentrazione, e ciò può derivare ad una separazione di questi durante il pretrattamento a basse temperature.

Tabella 4.5 tratto da ⁴⁰ : Analisi dei nutrienti in ppm della fase acquosa generata

Elemento	Concentrazione (ppm)
Al	1,63
B	1,97
Ca	86,9
Cr	0,28
Cu	<0,5
Fe	52,5
K	2146,2
Mg	145,4
Mn	1,08
Mo	<0,1
Na	518,3
Ni	0,14
P	322,3
Si	78,3
Zn	0,52

- Lo studio di Tommaso et al⁴¹ ha esaminato le caratteristiche chimiche e la degradabilità anaerobica del prodotto acquoso da HTL, a cui sono state sottoposte un mix di culture di biomasse algali.

Il processo è stato eseguito sotto diverse condizioni operative, in modo da individuarne le principali influenze sulla degradabilità anaerobica della fase acquosa generata, quantificata tramite il potenziale di biometano.

In particolare la temperatura è stata fatta variare da un minimo di 260 °C ed un massimo di 320 °C, mentre il tempo di reazione da 0 a 1,5 h.

In Tab. 4.6 sono presenti le principali classi di molecole identificate al variare dei due parametri operativi. I composti maggiormente presenti risultano gli acidi organici ed i composti eterociclici azotati.

Tabella 4.6 tratto da ⁴¹ : Composizione della fase acquosa generata al variare di: a) Temperatura; b) Tempo di reazione

a)

Classi di molecole	Temperatura HTL (°C)			
	260	280	300	320
	Composizione (%)			
Acidi organici (C2-C4)	21,1	26,7	34,6	9,10
Acidi organici (C5-C6)	1,89	2,98	4,26	8,74
Acidi grassi	3,78	7,13	4,01	1,78
Ammioacidi	7,07	4,91	4,88	0,14
Derivati acidi benzoico	2,03	1,38	2,70	5,55
Idrocarburi ciclici	Nd	Nd	Nd	Nd
Fenoli	0,21	0,36	0,57	8,44
Ammidi lineari	6,31	5,89	2,74	16,3
Composti N-eterociclici	31,6	31,0	36,7	36,8
Ossigenati	6,70	10,1	1,82	1,48
Chetoni	11,6	4,94	1,83	4,98
Totali	92,2	95,4	94,5	93,4

b)

Classi di molecole	Residence time (h)			
	0	0,5	1	1,5
	Composizione (%)			
Acidi organici (C2-C4)	4,73	24,5	34,6	24,2
Acidi organici (C5-C6)	2,24	2,81	4,26	3,35
Acidi grassi	5,31	7,17	4,01	16,2
Ammioacidi	2,04	2,90	4,88	1,53
Derivati acidi benzoico	1,75	1,06	2,70	1,30
Idrocarburi ciclici	0	2,54	0,39	2,95
Fenoli	1,58	0,61	0,57	0,76
Ammidi lineari	12,1	6,48	2,74	13,3
Composti N-eterociclici	54,7	35,5	36,7	20,5
Ossigenati	0,47	0,73	1,82	2,01
Chetoni	6,21	2,33	1,83	0,89
Totali	91,2	86,6	94,5	87,0

Nd = not detected

- La ricerca di Barreiro et al⁴² esamina il processo HTL applicato a due specie di microalghe, *Nannochloropsis gaditana* (acqua marina) e *Scenedesmus almeriensis* (acqua dolce), ad una

temperatura di 350 °C per un tempo di reazione di 15 min, individuando due diversi metodi di separazione delle fasi ottenute:

- 1° metodo: a tutti i prodotti è stato aggiunto diclorometano e successivamente filtrato per rimuovere la fase solida. Il prodotto rimasto, costituito da una miscela bifasica costituita da acqua, con materiale organica disciolto ed un olio disciolto nel diclorometano, è stato centrifugato per favorirne la divisione.
- 2° metodo: il prodotto acquoso è stato filtrato e alla fase solida e oliosa è stato aggiunto il solvente organico, successivamente separati.

In seguito alla separazione, la fase acquosa è stata sottoposta a caratterizzazione.

Le analisi IC e ICP-OES hanno permesso di individuare la concentrazione di determinati ioni ed elementi presenti, operazione fondamentale per valutarne la possibilità di riciclo. Le concentrazioni di questi sono presenti in Tab. 4.7.

Tabella 4.7 tratto da ⁴² : Concentrazione di ioni ed elementi in fase acquosa da HTL (mg/L)

		Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na	K	Ca	Mg	Fe
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	SM1	4383	2650	473	3081	1542	2	<1	<1
	SM2	4696	2724	480	3490	1854	4	1	<1
<i>Scenedesmus almeriensis</i>	SM1	103	40	368	358	1285	6	12	3
	SM2	85	37	366	473	1472	9	43	2

In Tab. 4.8 sono presenti i principali componenti organici rilevati in fase acquosa: acido glicolico, acido formico ed acido acetico.

Tabella 4.8 tratto da ⁴² : Composti organici principali (mg/g_{algac(daf)}), carbonio totale, carbonio organico totale, azoto totale, ammoniaca (mg/L), e valore di pH della fase acquosa generata (daf = contenuto organico caricato nel reattore)

		Acido glicolico	Acido formico	Acido acetico	TC	TOC	TN	NH ₄ ⁺	pH
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	SM1	7,9	0,5	11,1	13248	11373	4222	3925,2	8,6
	SM2	7,9	0,5	10,8	16389	14104	5419	4469,7	8,2
<i>Scenedesmus almeriensis</i>	SM1	20,3	1,0	21,7	12156	10110	3905	2727,6	8,6
	SM2	17,5	0,7	19,5	14959	12551	4039	3193,4	8,4

4.2 Analisi acque

La fase acquosa fornita (Fig. 4.10), derivante da carbonizzazione idrotermale di microalghe, è stata sottoposta ad una serie di analisi in modo tale da individuarne la natura e la sua composizione. Tramite cartina al tornasole, è stato valutato il pH di tale acqua, pari a circa 5.

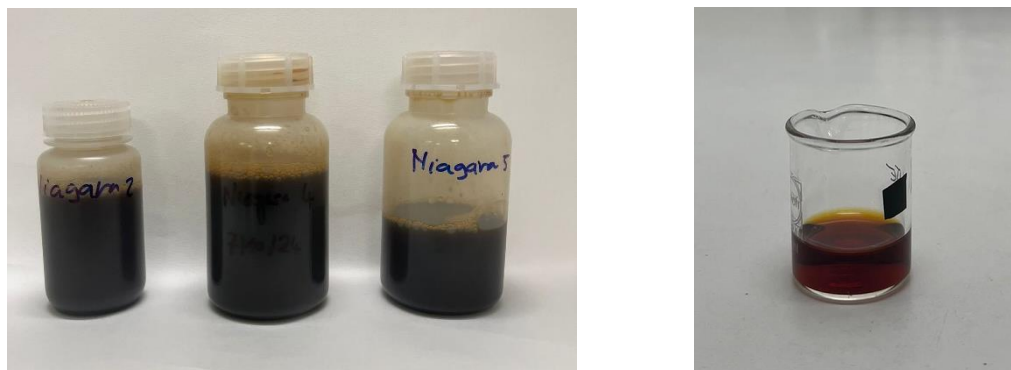


Figura 4.10: Campioni di acque derivanti da HTC da microalghe

4.2.1 Analisi TOC

L'analisi TOC è stata effettuata per valutare la quantità di carbonio organico totale presente nelle soluzioni di acque reali da HTC di microalghe.

Avendo un limite massimo di 2000 ppm di carbonio valutabile dallo strumento, è stata eseguita, in primo luogo, una diluizione della soluzione, caratterizzata da un rapporto pari ad 1:25.

Quest'analisi, tuttavia, ha mostrato dei risultati di TOC, in termini di mg/L, poco stabili ed inaffidabili.

È stato quindi effettuata un'ulteriore diluizione del campione, ipotizzando una difficoltà da parte dello strumento ad ossidare determinate molecole.

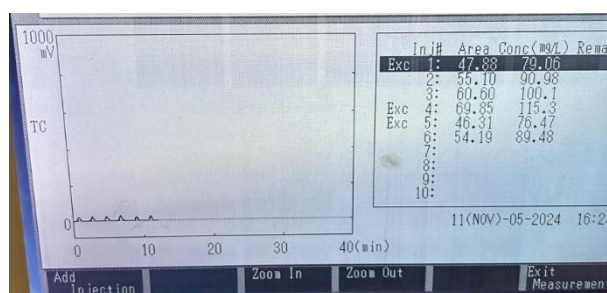


Figura 4.11: Analisi TOC effettuata sul campione di HTC AL, caratterizzato da un fattore di diluizione pari a 1:300

I valori di concentrazione di TOC mostrati in Fig. 4.11 sono relativi ad una soluzione con rapporto di diluizione di 1:300.

Dai picchi presenti è possibile notare come, in questo caso, il dato di carbonio organico totale fornito si mantenga stabile.

Da tali analisi il valore di TOC risulta essere pari a 28,053 g/L, una quantità in linea con il dato relativo alla concentrazione di carbonio totale, fornito da CEA, e pari a 27,603 g/L.

4.2.2 Analisi HPLC

Al fine di effettuare un'analisi allo strumento HPLC, è stato prelevato un campione di tale soluzione, a cui è stata aggiunta una quantità di acqua distillata in modo da raggiungere un rapporto di diluizione pari a 1:10.

Il metodo selezionato per tale studio ha presentato la durata di 120 minuti; la Fig. 4.12a mostra il cromatogramma ottenuto al RID, dal cui esame non sono stati individuati picchi rilevanti dopo 60 minuti di analisi.

D'altra parte l'analisi al PDA ha mostrato la presenza di componenti, i cui relativi picchi si trovano a tempi maggiori di 100 minuti.

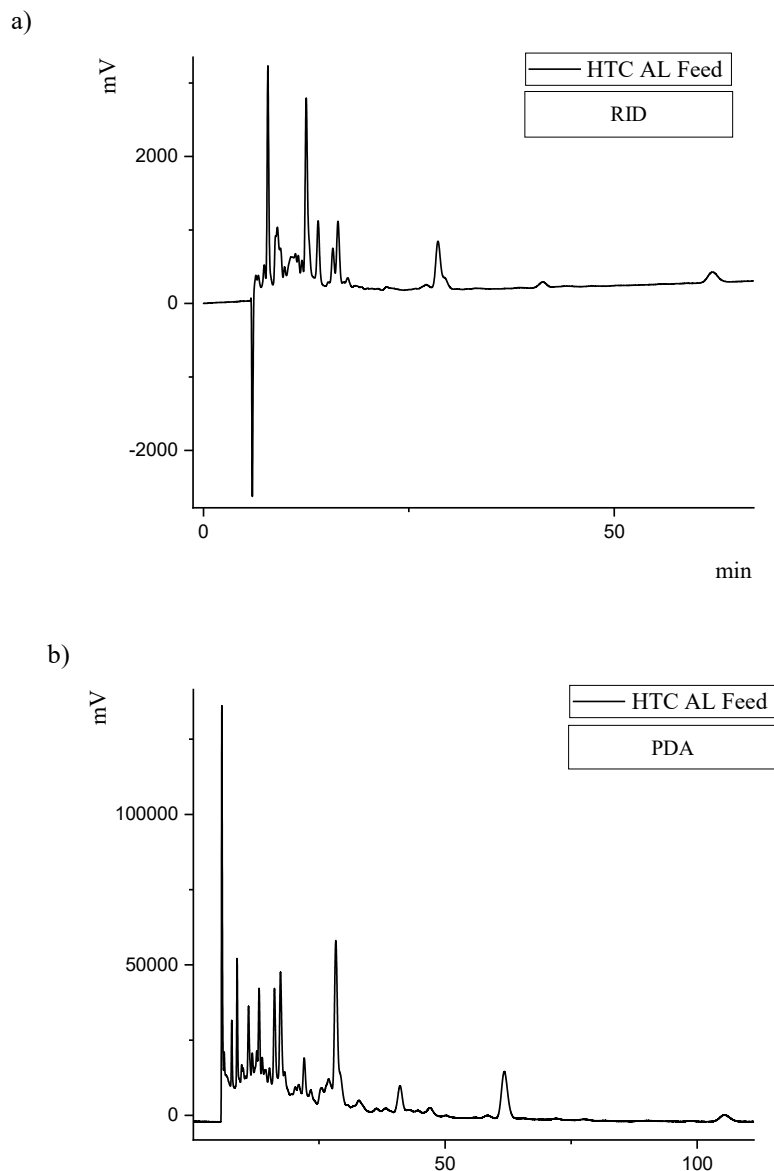


Figura 4.12: Cromatogramma ottenuto da analisi HPLC: a) RID; b) PDA delle acque derivanti da HTC di microalghe

Da tale grafico si può notare come sia complicato individuare in maniera netta e decisa i componenti di tale soluzione, in quanto i picchi non si presentano in maniera definita.

Per tale ragione, tra quest'ultimi, sono stati identificati quelli principali, caratterizzati da una maggiore area:

- 1° picco: 7,8 min
- 2° picco: 12,5 min
- 3° picco: 13,9 min
- 4° picco: 28,5 min

È stato, successivamente, possibile confrontare tali valori con quelli testati e definiti in seguito ad analisi standard precedenti.

Tra tutti i componenti sono stati individuati quelli che presentano tempi di ritenzione simili ai corrispondenti dei picchi delle acque da carbonizzazione idrotermale, individuati.

I composti selezionati sono presenti in Tab. 4.9, e per ciascuno è stato preparato un campione di 50 mg in 100 ml di acqua distillata. Da ciascuno di essi, ne è stata prelevata, tramite micropipetta, una quantità pari ad 1 ml, ed inviata ad HPLC, in modo tale da confrontarne i picchi con quelli delle acque da analizzare.

In particolare lo studio si è focalizzato nel ricercare dati comuni relativi al RID ed il PDA.

Tabella 4.9: Tempi di ritenzione di determinati componenti per analisi HPLC

Composto	Acido glucarico	Acido glucuronico	Acido maleico	Acido tartarico	Acido malonico	Acido formico	Acido glutarico	Acido fumarico
Tempo	7,32	7,49	7,59	8,06	9,23	12,5	12,57	12,97

1) 7,8 min

I primi 4 composti (acido glucarico, glucuronico, maleico e tartarico), presentano tempi di ritenzione molto simili a quello relativo al primo picco, presente nel cromatogramma delle acque da HTC; per cui sono stati analizzati al fine di individuare, quale tra questi, potesse essere il componente con tempo pari a 7,8 min.

Inoltre tramite analisi al PDA è stato possibile individuare la lunghezza d'onda relativa allo spettro di assorbimento di tale picco: 193 nm.

- Acido glucarico: è un acido poliidrossi bicarbossilico, ottenuto per ossidazione del glucosio (Fig. 4.13).

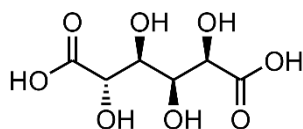


Figura 4.13: Struttura acido glucarico

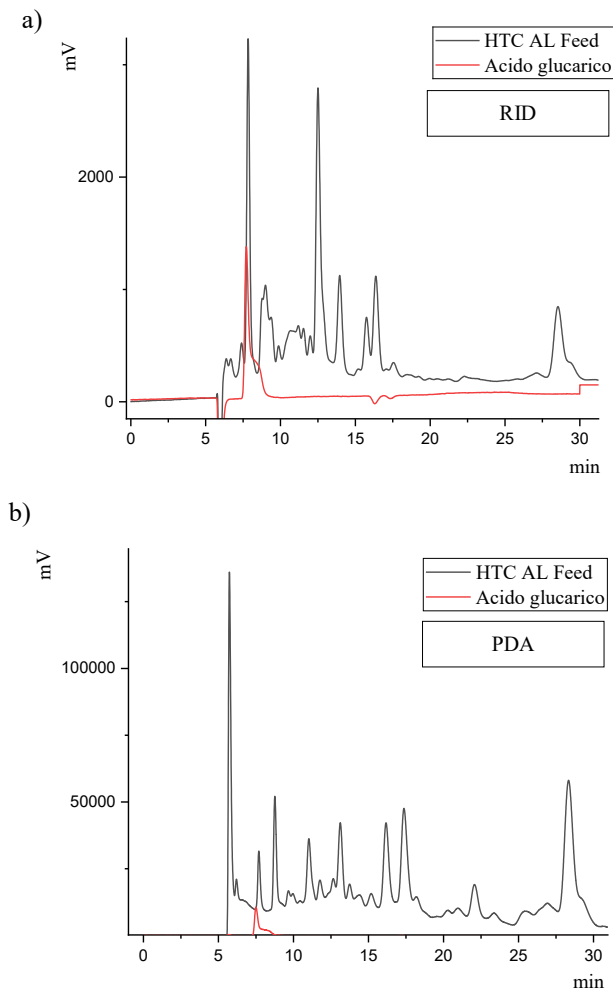


Figura 4.14: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA, del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido glucarico

Tale componente, presenta un picco ad un tempo di poco inferiore a quello voluto, ma ciò che è possibile notare è la forma che denota tale picco.

Infatti quest'ultimo, nella sua parte inferiore, presenta una "gobba", che, d'altra parte, non è caratteristica del picco in esame, come mostrato in Fig. 4.14. È possibile ritrovare la medesima peculiarità nel cromatogramma ottenuto al PDA. Inoltre la lunghezza d'onda dello spettro di assorbimento dell'acido glucarico, è pari a 190 nm.

- Acido glucuronico: è un composto organico, che deriva dall'ossidazione del gruppo alcolico primario del D-glucosio a gruppo carbossilico, e per tale motivo presenta tre gruppi funzionali, quali: gruppo $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$ (Fig. 4.15).

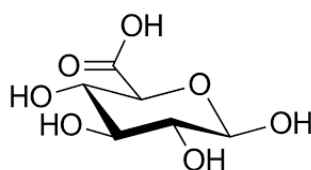


Figura 4.15: Struttura acido glucuronico

Come è possibile notare dal cromatogramma in Fig. 4.16a, il picco relativo all'acido glucuronico cade perfettamente al medesimo tempo di ritenzione del componente in esame costituente l'acqua da HTC di microalghe. Ma nonostante tale concordanza, la lunghezza d'onda dello spettro di assorbimento dell'acido glucuronico cade a 212 nm, distante dai 193 individuati.

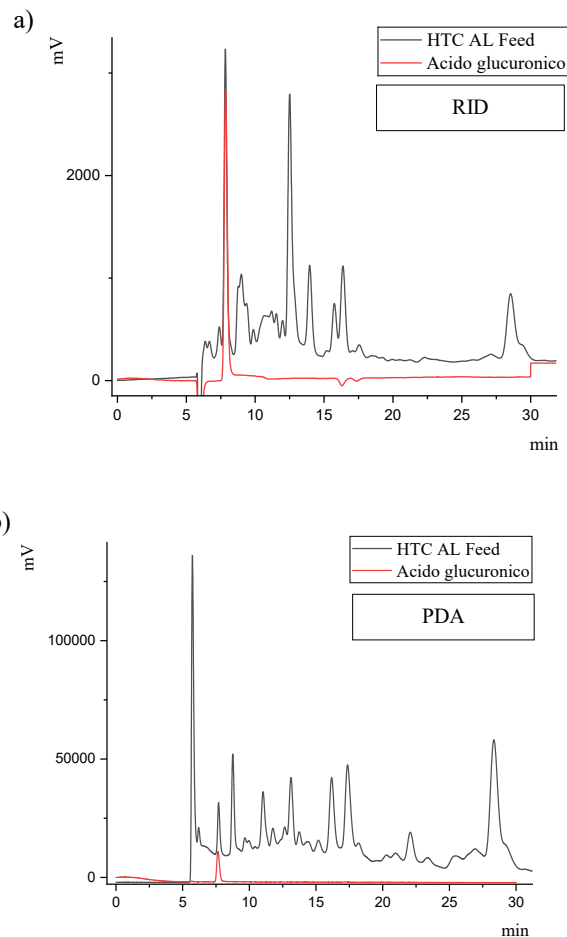


Figura 4.16: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido glucuronico

- Acido maleico: è un acido bicarbossilico, in cui è presente un doppio legame C-C. Il suo isomero trans è l'acido fumarico (Fig. 4.17).

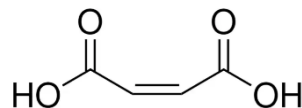


Figura 4.17: Struttura acido maleico

Anche per quanto riguarda l'acido maleico, così come per il glucuronico, la Fig. 4.18. mostra come il picco presenti un tempo di ritenzione corrispondente a quello del componente ricercato.

Dallo studio del PDA, anche in questo caso è stato ricercato il valore della lunghezza d'onda dello spettro di assorbimento, risultando essere pari a 204 nm. In aggiunta il corrispettivo cromatogramma ha mostrato un picco, la cui area ed altezza non sono confrontabili con il picco relativo al componente ricercato.

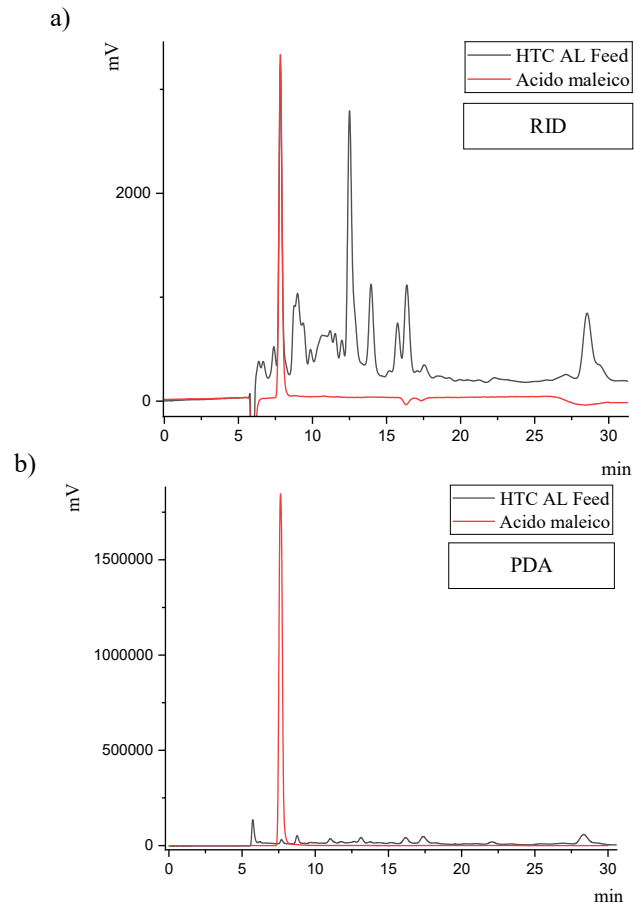


Figura 4.18: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido maleico

- Acido tartarico: è un acido alfa-idrossi-carbossilico, derivato diidrossilico dell'acido succinico (Fig. 4.19).

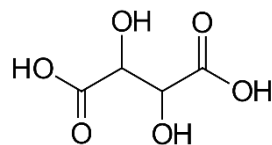


Figura 4.19: Struttura acido tartarico

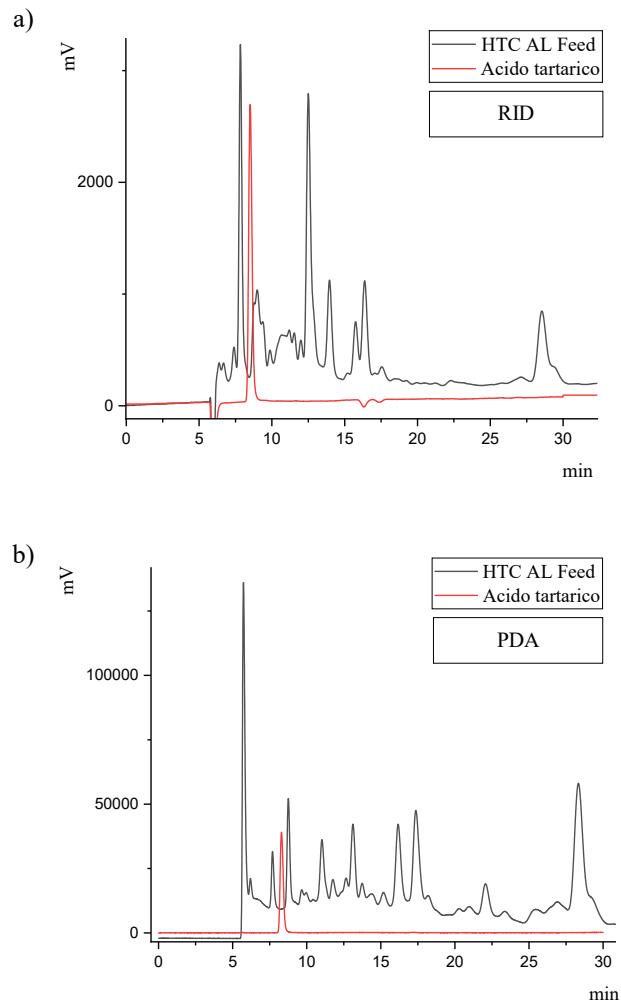


Figura 4.20: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido tartarico

L'acido tartarico, a differenza dei composti precedenti, presenta il proprio picco ad un tempo maggiore di 7,8 min, come mostrato in Fig. 4.20, permettendo in tal modo di escluderlo tra i possibili composti costituenti l'acqua reale.

La corrispettiva lunghezza d'onda rilevata al PDA è di circa 190 nm.

2) 12,5 min

I composti individuati tra i possibili costituenti dell'acqua reale, il cui tempo di ritenzione corrispondente è prossimo a quello ricercato, risultano essere acido formico, glutarico e fumarico. La lunghezza d'onda dello spettro di assorbimento del picco in esame è pari a 191 nm.

- Acido formico: è un acido carbossilico ad un solo atomo di carbonio (Fig. 4.21).

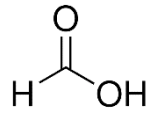


Figura 4.21: Struttura acido formico

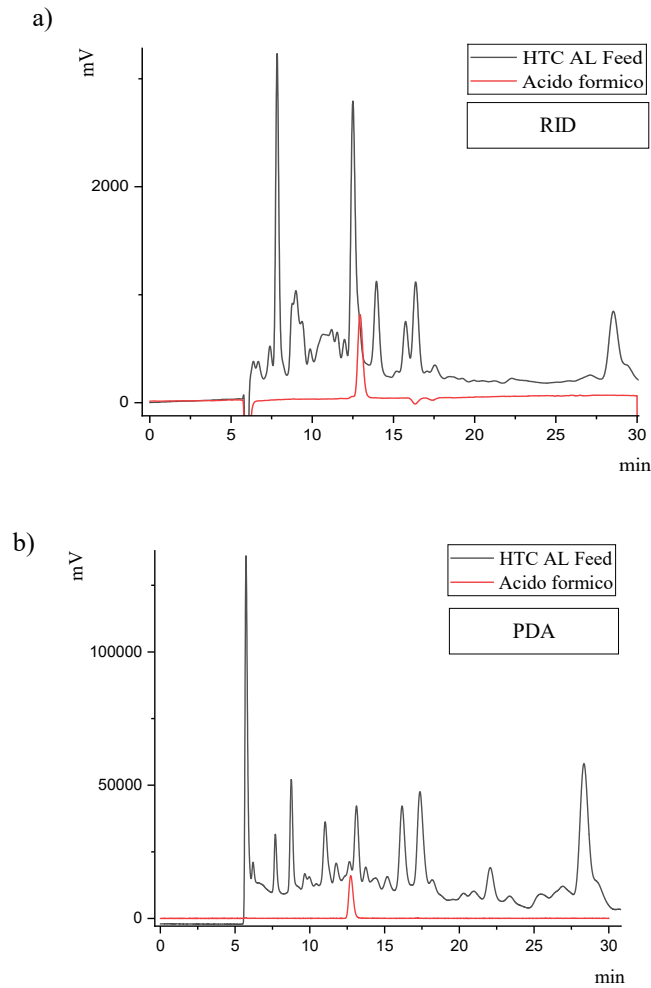


Figura 4.22: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido formico

La Fig. 4.22. mostra come il picco relativo di tale composto si trovi ad un tempo maggiore di quello ricercato, e presenti una lunghezza d'onda rilevata al PDA di 207 nm.

- Acido glutarico: è un acido bicarbossilico a 5 atomi di carbonio (Fig. 4.23).

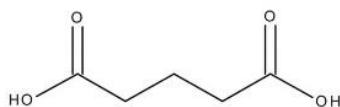


Figura 4.23: Struttura acido glutarico

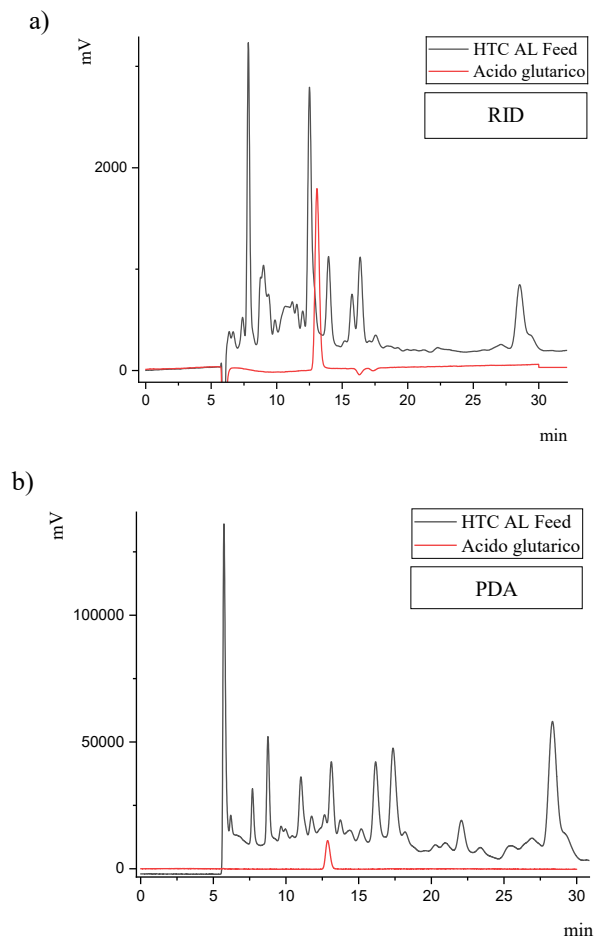


Figura 4.24: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido glutarico

Anche in tal caso l'acido glutarico può essere escluso dall'analisi in quanto il suo picco è rilevabile a tempi maggiori di 12,5 min (Fig. 4.24).

La lunghezza d'onda dello spettro di assorbimento è di 207 nm, un valore distante da 191 nm.

- Acido fumarico: è un acido bicarbossilico, in cui è presente un doppio legame C-C ed il suo isomero è l'acido maleico (Fig 4.25).

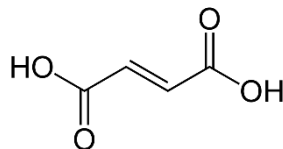


Figura 4.25: Struttura acido fumarico

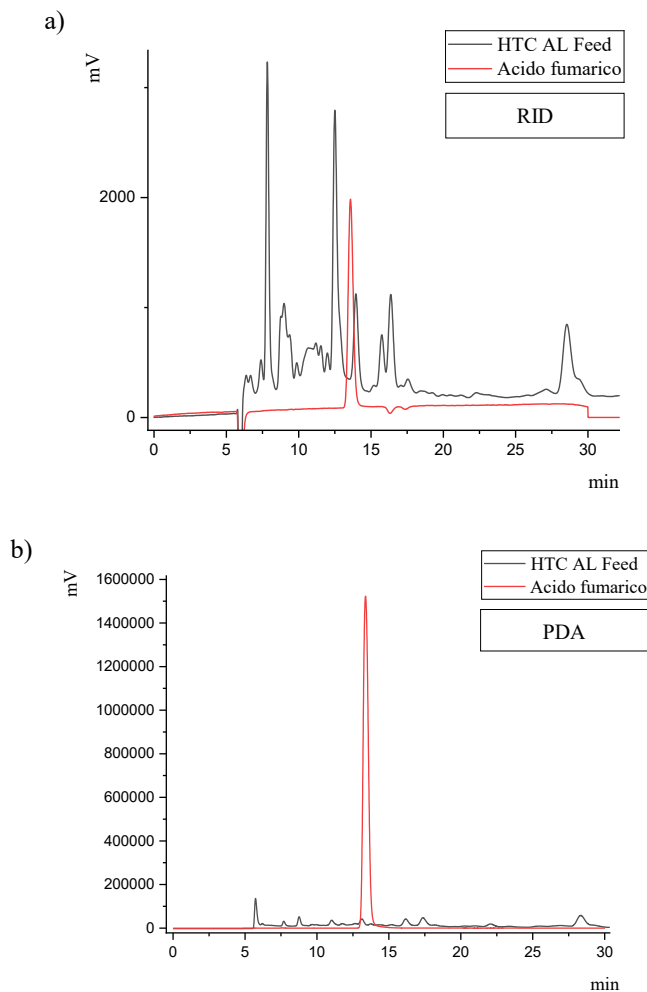


Figura 4.26: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido fumarico

Il picco dell'acido fumarico si trova ad un tempo di 13,582 minuti, con una lunghezza d'onda, da analisi PDA, di 207 nm (Fig. 4.26).

Per tali differenze è possibile trascurarlo.

Nello studio di Broch et al³, è stato mostrato come un componente presente nella fase acquosa derivante da carbonizzazione idrotermale di microalghe, fosse l'acido malonico.

Per tale motivo tale acido è stato sottoposto a test ad HPLC nelle medesime modalità dei composti precedenti.

- Acido malonico: è un acido bicarbossilico a tre atomi di carbonio (Fig. 4.27).

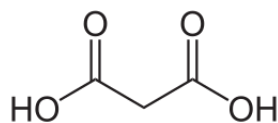


Figura 4.27: Struttura acido malonico

La Fig. 4.28a mostra come, nel caso in esame, non si riscontri la presenza di acido malonico in soluzione, in quanto il proprio picco non coincide con nessuno tra quelli identificati da analisi HPLC.

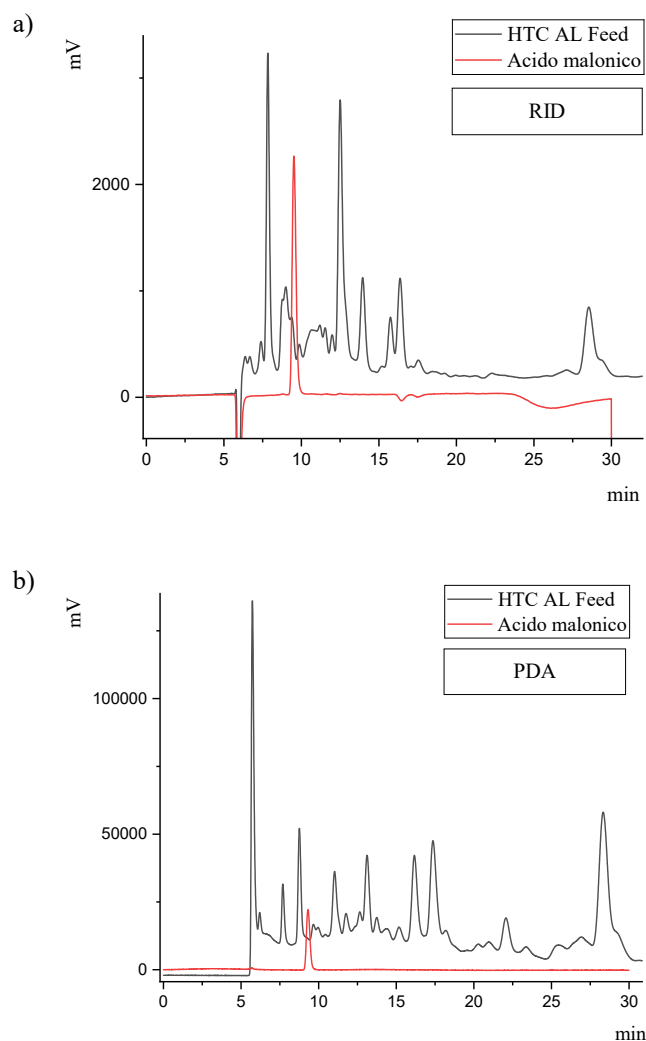


Figura 4.28: Cromatogramma relativo ad analisi HPLC: a) RID; b) PDA del feed derivante da HTC di microalghe e del componente standard, quale acido malonico

3) 13,9 min

Il picco in esame è stato associato ragionevolmente all'acido acetico (Fig. 4.29), acido carbossilico a due atomi di carbonio, il cui tempo di ritenzione coincide con il valore di 13,9 minuti.

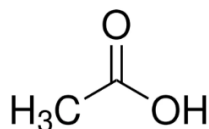


Figura 4.29: Struttura acido acetico

4) 28,5 min

Il 5-idrossi-metil-furfurale (5-HMF), la cui struttura è mostrata in Fig. 4.30, è un prodotto di disidratazione di uno zucchero a sei atomi di carbonio, ed è una molecola aldeidica costituita da un anello furanico, contenente gruppi funzionali aldeidici ed alcolici.

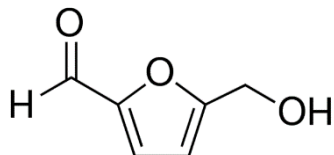


Figura 4.30: Struttura 5-HMF

Ad analisi HPLC il tempo di ritenzione di tale composto al RID coincide con quello delle acque reali analizzate.

Inoltre la lunghezza d'onda relativa allo spettro di assorbimento del composto, il cui picco si trova a 28,5 minuti, è pari a 283 nm, valore corrispondente a quello del 5-HMF.

5. Test miscele sintetiche

5.1 Reattore 50 ml

Tale studio si è incentrato, inizialmente, sull'analisi della reazione APR, applicata a miscele sintetiche, svolta all'interno di un reattore batch Parr 4590 series mini bench top.

5.1.1 Alimentazione e condizioni operative

I test sono stati effettuati su singoli composti (acido glicolico (*AG*) e acido acetico (*AA*)), individuandone il comportamento al variare del catalizzatore (Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃).

In particolare le soluzioni sottoposte ad APR corrispondono a 0,25 g di acido glicolico e di acido acetico, corrispondenti all'1 %wt..

Le quantità di catalizzatore:

- 50 mg Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ per soluzioni con acido glicolico
- 150 mg Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ per soluzioni con acido acetico

In seguito, alle soluzioni di acido glicolico, sono state introdotte impurità, la cui natura è stata individuata da ricerche su studi precedenti.

In questa prima analisi ci si focalizza sull'influenza della presenza di sali in soluzione, sottoposta ad APR.

La quantità di NaCl da aggiungere in soluzione di acido glicolico, è funzione dei valori indicati in Tab. 4.3, ed è pari a 0,1 %wt..

In tal modo le moli di NaCl in soluzione:

$$\circ \frac{\text{massa NaCl}}{\text{Peso molecolare NaCl}} = \frac{25 \text{ mg}}{58,44 \text{ mg/mmol}} = 0,427789 \text{ mmol} \quad (5.1)$$

Le moli di catalizzatore, di Pt e Ru, entrambi supportati su Al₂O₃ al 5%, sono rispettivamente:

$$\circ \frac{\text{massa Pt}}{\text{Peso molecolare Pt}} = \frac{50 \text{ mg} \cdot 0,05}{195,084 \text{ mg/mmol}} = 0,0128 \text{ mmol} \quad (5.2)$$

$$\circ \frac{\text{massa Ru}}{\text{Peso molecolare Ru}} = \frac{50 \text{ mg} \cdot 0,05}{101,07 \text{ mg/mmol}} = 0,024735 \text{ mmol} \quad (5.3)$$

Affinchè si abbia un rapporto costante tra moli di NaCl e moli di catalizzatore, i test effettuati con il Pt/Al₂O₃ presentano in soluzione una quantità di sale pari a 0,1 %wt., valore che viene raddoppiato per quanto riguarda le soluzioni sottoposte ad APR catalizzata con Ru/Al₂O₃.

Infine un'ultima coppia di prove, effettuata sia con Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, viene eseguita con una massa di sale pari ad 1/3 rispetto alle condizioni precedenti, avendo rispettivamente 0,033 %wt. e 0,066 %wt. di NaCl.

La pressione iniziale è stata posta a 2 barg e la temperatura innalzata al valore di esercizio pari a 270 °C. La velocità della girante è stata impostata a 200 rpm.

I test effettuati con alimentazione la soluzione di solo acido glicolico, sono stati ripetuti 3 volte; d'altra parte, le prove con 0,1 %wt. di NaCl (Pt), 0,2 %wt. di NaCl (Ru) ed acido acetico sono state replicate 2 volte.

5.1.2 Risultati sperimentali

La stechiometria della reazione di APR di acido glicolico e acido acetico sono rispettivamente:



Le conversioni di acido glicolico e acido acetico sono state riportate nel grafico in Fig. 5.1.

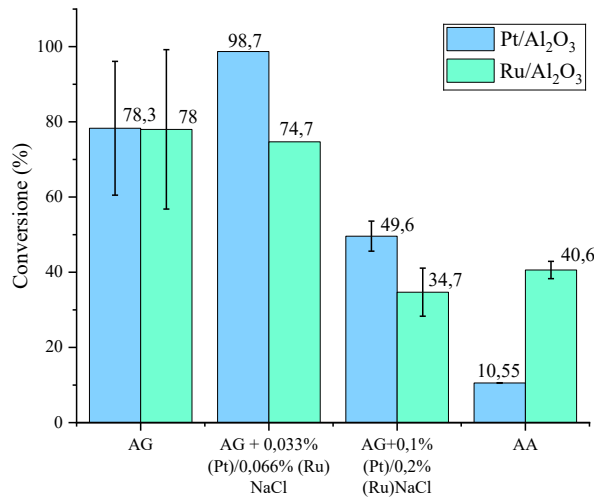


Figura 5.1: Conversioni di acido glicolico e acido acetico

- Dalla Fig. 5.1 è possibile notare come la conversione ottenuta da APR della soluzione di acido glicolico puro, presenti valori simili sia che la reazione sia stata catalizzata da Platino su Allumina, che da Rutenio su Allumina;
La presenza di NaCl in quantità pari a 0,033 %wt., per APR catalizzata da Platino, e 0,066 %wt., per APR catalizzata da Rutenio, sembra non avere particolari conseguenze in termini di conversioni di acido glicolico, raggiungendo, per quanto riguarda la prova con Platino, un valore superiore di quello ottenuto con una soluzione di acido glicolico pura.
Lo studio di Zoppi et al⁴³ ha mostrato l'effetto della presenza di organici, valutato tramite aggiunta di 500 ppm di NaCl, ad una soluzione di acidi organici (acido acetico, acido glicolico, acido lattico): la reazione di APR di tale miscela non ha riportato alcun peggioramento delle prestazioni rispetto a ciò che si è ottenuto senza tali componenti organici.
D'altra parte una quantità di sale tre volte superiore al caso precedente, ha permesso di ridurre la conversione del 36,7 % per il test con il Platino, e del 55,5 % per quello con il Rutenio, influenzato maggiormente da tale impurità.
Lehnert et al⁴⁴ hanno proposto che la disattivazione, osservata durante la reazione APR del glicerolo grezzo, fosse dovuta dalla presenza di NaCl; ma nonostante ciò nessuna conferma sperimentale è stata presentata in tale lavoro.
- La miscela di acido acetico, sottoposta ad APR, con entrambi i catalizzatori, ha raggiunto valori di conversione nettamente inferiori rispetto al caso con acido glicolico, in particolar modo i test effettuati con catalizzatore Pt/Al₂O₃, hanno presentato una conversione del 10,55 %.

L'andamento dei risultati ottenuti è stato in linea con studi precedenti, rivelando come l'acido glicolico presenti una maggiore conversione di acido acetico⁴⁵.

De Vlieger et al⁴⁶ hanno mostrato come, durante il processo di aqueous phase reforming di acido acetico, quest'ultimo fosse responsabile della disattivazione del catalizzatore a base di Platino, dovuta ad una fase di idrossilazione della superficie di allumina; questi risultati concordano in tal modo con altri studi precedenti, relativi alla formazione di coke sulla superficie di catalizzatori a base di Platino durante il processo di steam reforming.

D'altra parte lo studio di Nozawa et al⁴⁷, si focalizza sul processo di APR di acido acetico con catalizzatore Ru supportati su TiO₂, riconoscendone una maggiore attività tra tutti gli altri metalli. I risultati hanno mostrato come piccole particelle di Ru caricate positivamente possano sopprimere reazioni non favorevoli, come quella di metanazione, raggiungendo una maggiore selettività ad idrogeno e anidride carbonica.

Nella fase liquida, ottenuta da APR di soluzioni di acido glicolico, è stato individuato un sottoprodotto, quale acido acetico, probabilmente prodotto dall'idrogenazione del gruppo ossidrilico⁴³ (Eq. 5.6).

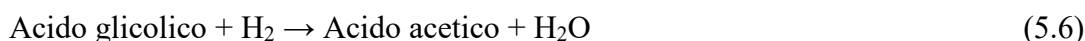


Tabella 5.1: Selettività ad acido acetico relative ai test di APR con soluzioni di acido glicolico: a) test con Pt/Al₂O₃; b) test con Ru/Al₂O₃

a)		b)	
Test Pt/Al ₂ O ₃	Selettività ad acido acetico (%)	Test Ru/Al ₂ O ₃	Selettività ad acido acetico (%)
Acido Glicolico	13,2 ± 5,2	Acido Glicolico	4,62 ± 0,13
Acido Glicolico + 0,033 wt% NaCl	13,2	Acido Glicolico + 0,066 wt% NaCl	5,22
Acido Glicolico + 0,1 wt% NaCl	16,3 ± 4,0	Acido Glicolico + 0,2 wt% NaCl	7,77 ± 3,0

In Tab. 5.1 sono stati riportati i valori di selettività ad acido acetico, definita come il rapporto tra le moli di acido acetico presenti in fase liquida ottenuta in seguito alla reazione APR e le moli di acido glicolico convertito. Questo parametro permette, quindi, di individuare la percentuale di acido glicolico reagito che si è convertito ad acido acetico, seguendo l' Eq. 5.6.

Da tali valori è possibile notare come la presenza di Pt/Al₂O₃ favorisca maggiormente la formazione di acido acetico. In particolar modo in presenza di NaCl, per le prove con entrambi i catalizzatori, le selettività ad acido acetico sono state maggiori rispetto ai casi con acido glicolico puro.

In Tab. 5.2 e Fig. 5.2 sono stati riportati i valori della composizione della fase gas ottenuta dalle prove, tramite analisi effettuata al micro-GC. In Tab. 5.3 e Fig. 5.4 sono presenti 4 parametri (relativi principalmente alla fase gas), la cui definizione permette di valutare le prestazioni della reazione di APR.

Tabella 5.2: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Acido Glicolico	60,3±2	0,39±0,07	0	39,4±2,1	0	0,003±0	0	1,53±0,13
Acido Glicolico + 0,066 wt% NaCl	61,7	0,18	0,27	37,8	0	0,01	0	1,63
Acido Glicolico + 0,2 wt% NaCl	61,5±1,8	0,72±0,17	0,62±0,9	37,2±0,8	0	0,01±0	0	1,65±0,09
Acido Acetico	54,4±7,1	11,2±3,9	0,12±0,1	34,3±3,4	0	0,05±0	0	1,59±0,37

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Acido Glicolico	60,6±1,8	2,26±0,7	0	37,1±1,2	0,003±0	0,05±0	0,02±0,01	1,63±0,1
Acido Glicolico + 0,066 wt% NaCl	56,4	1,98	4,59	36,9	0	0,07	0,02	1,53
Acido Glicolico + 0,2 wt% NaCl	62,1±2,5	1,63±1,3	2,17±3	34,1±0,7	0	0,02±0	0	1,82±0,1
Acido Acetico	48,4±15,8	14,5±10,8	0	37±5,0	0,03±0,003	0,14±0,005	0,01±0,01	1,3±0,61

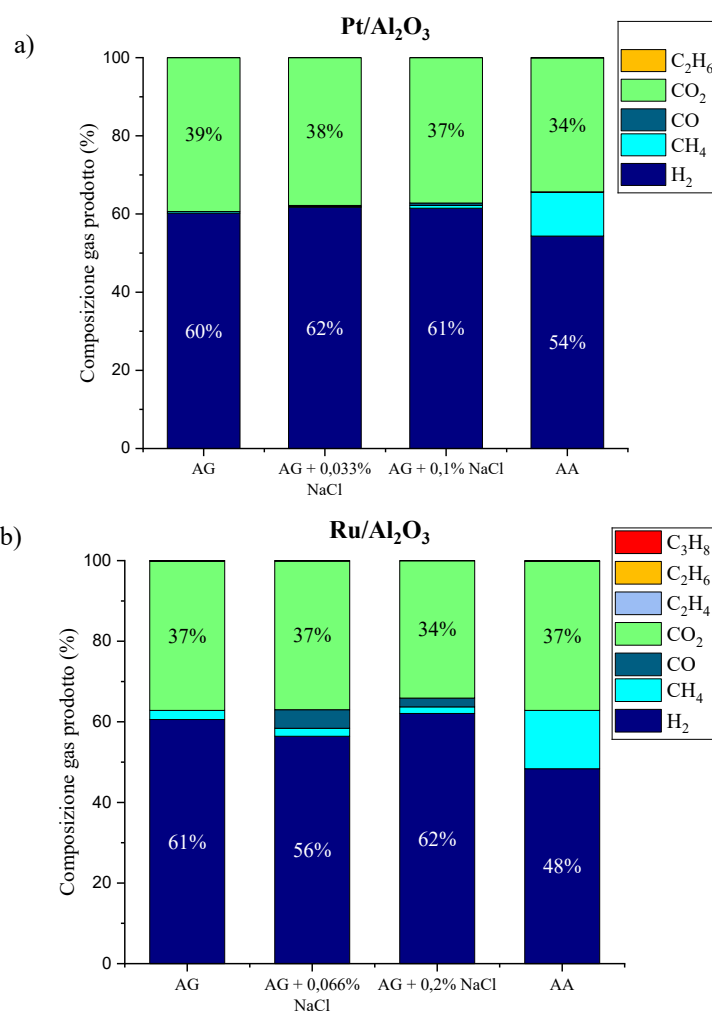
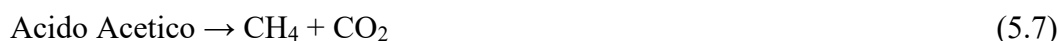


Figura 5.2: Composizione fase gas ottenuta dai test di APR nel reattore E con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/ Al₂O₃

- Le prove di APR di acido glicolico non hanno presentato elevate discrepanze in termini di composizione gas, sia con Platino che con Rutenio, ad eccezione di un modesto aumento di metano prodotto in seguito alla reazione di APR in presenza di 0,1 %wt. di NaCl (caso con Platino); è stato possibile individuare tale comportamento in un aumento nel valore della distribuzione degli alcani in fase gas (Tab. 5.3a). D'altra parte nelle prove effettuate con il Rutenio, questo andamento è risultato opposto, rilevando un valore di distribuzione degli alcani in fase gas pari al 4,95 %, nel test effettuato con 0,2 %wt. di NaCl, valore inferiore del 7,3 %, ottenuto in seguito alla reazione di APR condotta con una soluzione di acido glicolico puro.

Analizzando il parametro carbon to gas, la presenza di 0,1 %wt. (Pt) e 0,2 %wt. (Ru) di NaCl, ha comportato una riduzione di tale valore del 32,8% e del 64,7% rispettivamente.

- Le composizioni della fase gas ottenuta dai test di acido acetico hanno rilevato una maggiore produzione di metano durante il processo, portando, in tal modo, ad una minore produzione di idrogeno, suggerendo una fase di decomposizione catalitica⁴⁴ (Eq. 5.7).



In particolare, nel test catalizzato da Platino, la resa ad idrogeno è risultata pressochè nulla, riflettendo, in tal modo, la rispettiva conversione di acido acetico.

Un determinato andamento accomuna le composizioni delle fasi gas ottenute: il Rutenio, a differenza del Platino, promuove maggiormente la reazione indesiderata di metanazione²¹, portando ad un valore superiore di distribuzione di alcani in fase gas nelle prove effettuate con tale catalizzatore.

Tabella 5.3: CtoG, Resa ad idrogeno, selettività ad idrogeno e distribuzione alcani in fase gas ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/ Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Carbon to gas (%)	Resa H ₂ APR (%)	Selettività H ₂ APR (%)	Distribuzione alcani gas (%)
Acido Glicolico	38,1±21,5	38,6±22,7	102,4±8,7	1,23±0,2
Acido Glicolico + 0,033 wt% NaCl	103,6	111,4	108,8	0,6
Acido Glicolico + 0,1 wt% NaCl	25,6±0,3	27,3±1,8	110,5±5,7	2,35±0,6
Acido Acetico	2,6±0,08	1,78±0,09	80,45±18,3	29,2±9,9

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Carbon to gas (%)	Resa H ₂ APR (%)	Selettività H ₂ APR (%)	Distribuzione alcani gas (%)
Acido Glicolico	39,4±23,8	40,3±23,5	109,1±6,8	7,3±2,2
Acido Glicolico + 0,066 wt% NaCl	39,6	34,1	101,7	7
Acido Glicolico + 0,2 wt% NaCl	13,9±5,5	15,5±7,7	121,7±7,4	4,95±3,6
Acido Acetico	14,9±4	10,5±9,7	67,7±30,6	36,9±25,0

5.1.3 Criticità

In seguito ai risultati ottenuti, l'attendibilità di quest'ultimi si dimostra scarsa. In particolare sono state riscontrate diverse criticità:

- Il test di APR effettuato con soluzioni di 1 %wt. di acido glicolico, con Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, è stato ripetuto tre volte, ed ognuno dei valori di conversione di acido glicolico ottenuti, è risultato diverso dal precedente., come mostrato in Fig. 5.3.

Le prove effettuate con il Platino hanno presentato un valore minimo di conversione, ottenuta dal primo test, pari al 58,7%, ed uno massimo, individuato in seguito al secondo tentativo, pari al 93,3 %.

L'azione catalitica del Rutenio, ha portato a dei risultati simili ai precedenti, ottenendo nel primo test un valore minimo di conversione del 54,8 %, ed uno massimo, al terzo ed ultimo test, pari al 96,5%.

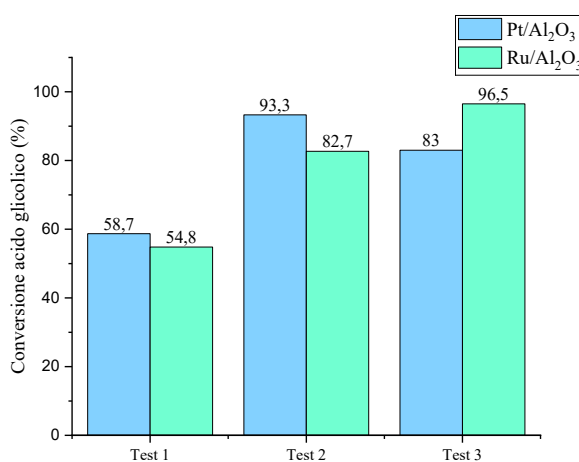


Figura 5.3 : Conversione acido glicolico relativa a test di APR effettuati con soluzioni 1 %wt. di acido glicolico

Nei test successivi, ripetuti un numero di volte pari a 2, le differenze tra le conversioni ottenute sono state di minor valore.

- Analizzando la fase liquida ottenuta dalla reazione APR della soluzione di acido acetico, sono state riscontrate quantità, seppur scarse, di acido glicolico, presenti in Tab. 5.4.

Tabella 5.4: Concentrazione di acido glicolico (ppm) nella fase liquida ottenuta in seguito alla reazione di APR di soluzione 1 %wt. di acido acetico

Test con 1 wt% acido acetico		Concentrazione Acido Glicolico (ppm)
Pt/Al ₂ O ₃	1	41
	2	155
Ru/Al ₂ O ₃	1	0
	2	46

La presenza di tale sostanza nel prodotto liquido non è dovuta ad una possibile conversione di acido acetico in tale componente. L'acido glicolico individuato, di conseguenza è stato un residuo di reazioni precedenti effettuate nel medesimo reattore.

Si consideri l'ordine cronologico con cui sono state effettuate le prove:

- I due test di APR catalizzati da Platino, sono stati successivi a reazioni con acido glicolico, portando, dunque, ad un residuo di quest'ultimo all'interno del reattore.
- Le due reazioni APR con soluzioni di 1 %wt. acido acetico catalizzate da Rutenio, d'altra parte, sono state effettuate in seguito alle corrispettive con il Platino, rilevando nel prodotto una riduzione di acido glicolico presente.

A riprova di ciò, successivamente al ciclo di test con acido acetico, è stata effettuata una prova con 25 g di acqua distillata e 50 mg di Pt/Al₂O₃ alle medesime condizioni operative. Analizzando la fase liquida ottenuta da tale processo, è stata rilevata, tramite analisi HPLC, una concentrazione residua, dalle precedenti prove, di acido acetico pari a 332 ppm.

- Per ogni prova effettuata, sono state valutate le moli totali di fase gas ottenute dal micro-GC e quelle definite dal trasduttore. Tramite questi dati è stato possibile calcolarne l'errore, riportato in Tab. 5.5:

$$\text{Errore GC – trasduttore} = \frac{\text{Moli totali GC} - \text{Moli totali trasduttore}}{\text{Moli totali trasduttore}} \quad (5.8)$$

Un valore positivo è dovuto ad una quantità molare maggiore riscontrata dal micro-GC, rispetto al dato ottenuto dal trasduttore, segno di possibili perdite avvenute durante la reazione. In Tab. 5.5 si individuano maggiormente termini positivi, in particolar modo si riscontrano valori superiori al 100%.

- Un ultimo parametro individuato per esaminare l'attendibilità delle prove è il Check del Carbonio:

$$\text{Check Carbonio} = \frac{\text{mg } C_{\text{liq}} + \text{mg } C_{\text{gas}}}{\text{mg } C_{\text{feed}}} \quad (5.9)$$

L'Eq. 5.9 rappresenta il rapporto tra la massa di carbonio quantificata nelle fasi liquida e gassosa dei prodotti e la quantità di carbonio presente nella soluzione reagente.

Tabella 5.5 : Valori di errore GC-trasduttore e check-carbonio relativi alle prove catalizzate da: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Errore GC-trasduttore (%)	Check Carbonio (%)
Acido Glicolico	1	-14,37	70
	2	48,22	84
	3	15,9	50
Acido Glicolico + 0,033 wt% NaCl	1	131,4	122
Acido Glicolico + 0,1 wt% NaCl	1	11,29	99
	2	15	80
Acido Acetico	1	-3,35	93
	2	-0,59	94

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Errore GC-trasduttore (%)	Check Carbonio (%)
Acido Glicolico	1	-18,36	63,4
	2	23	62,4
	3	45,64	72,8
Acido Glicolico + 0,033 wt% NaCl	1	20,54	70
Acido Glicolico + 0,1 wt% NaCl	1	9,04	75
	2	-8,5	85
Acido Acetico	1	10,08	82
	2	-9,4	71

Sulla base di tali criticità riscontrate, i successivi test di aqueous phase reforming sono stati attuati all'interno di un secondo reattore, mini bench (Parr), il cui volume è pari a 300 ml.

5.2 Reattore 300 ml

Lo studio si è rivolto successivamente alla reazione di aqueous phase reforming di acido glicolico, glicina ed una miscela tra i due, all'interno di un reattore batch Parr 4560 series mini bench top.

5.2.1 Alimentazione e condizioni operative

I test di APR sono stati effettuati su soluzioni di acido glicolico all'1 %wt., corrispondenti a 0,75 g. In particolare la prima prova è stata eseguita con 150 mg di Pt/Al₂O₃, raggiungendo una conversione di acido glicolico pari al 99,6%. Per tale motivo, nei test successivi la massa di catalizzatore è stata ridotta ad un valore di 100 mg.

Il test con Ru/Al₂O₃ è stato ripetuto due volte, per verificarne l'attendibilità e la riproducibilità dei risultati.

Dagli studi in letteratura esposti nella sezione 4 è possibile riscontrare come nelle fasi acquose derivanti da HTC, siano presenti composti azotati; in virtù di ciò, un composto contenente azoto, quale glicina (Fig. 5.4), è stato sottoposto alla reazione di APR, e successivamente introdotto alla soluzione di acido glicolico, in quantità equimolare a quest'ultimo, al fine di individuarne l'influenza durante la reazione (catalizzata da Platino e Rutenio).

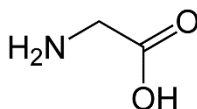


Figura 5.4: Formula chimica glicina

I seguenti test sono stati effettuati ad una temperatura operativa di 270 °C, una pressione assoluta iniziale di 2 barg ed una rotazione della girante pari a 400 rpm.

Il tempo di reazione è di 1 h nei test con soluzioni di solo acido glicolico; relativamente alla reazione APR con glicina, essa è stata eseguita con tre diverse durate: 30 minuti, 1 ora, 1 ora e 30 minuti, in modo da studiarne l'andamento nel tempo.

In seguito alla conclusione del tempo di reazione, la camicia riscaldante viene rimossa e la temperatura viene condotta al valore ambientale tramite un raffreddamento interno ed esterno ad acqua.

La fase gas ottenuta è stata raccolta all'interno di una siringa e successivamente analizzata tramite micro-GC. Il prodotto liquido è stato recuperato, filtrato e successivamente soggetto all'analisi HPLC.

5.2.2 Risultati sperimentali

Le conversioni di acido glicolico sono state riportate in Fig. 5.5.

Per le prime prove di aqueous phase reforming di soluzione di acido glicolico, sono stati ottenuti alti valori di conversione di quest'ultimo, raggiungendo il 77,6 % (Pt/Al₂O₃), ed il 85,1 % (Ru/Al₂O₃). L'azione catalitica del Rutenio sembra, in tal senso, più efficace.

La presenza della glicina (Fig. 5.6) in quantità equimolare all'acido glicolico ha comportato la riduzione della conversione di quest'ultimo a dei valori di 49,6 % (Pt/Al₂O₃), ed il 33,7 % (Ru/Al₂O₃), a parità di tempo di reazione (1 h).

Non è stato possibile individuare la conversione della glicina, in quanto non rintracciabile tramite analisi HPLC.

Si è osservato un maggior effetto da parte della glicina in termini di riduzione della conversione di acido glicolico, nei test catalizzati da Rutenio.

Quest'ultimo parametro ha presentato, nel tempo, un andamento crescente, fatta eccezione il dato relativo al test APR da 30 minuti di acido glicolico e glicina, che risulta maggiore del corrispettivo ad un'ora di reazione.

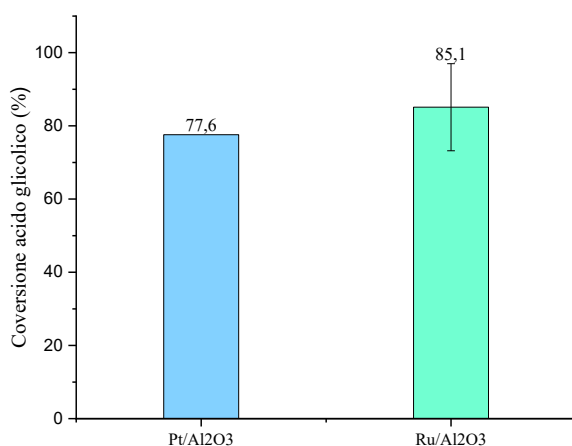


Figura 5.5 : Conversioni acido glicolico con test, con alimentazione acido glicolico, con Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃

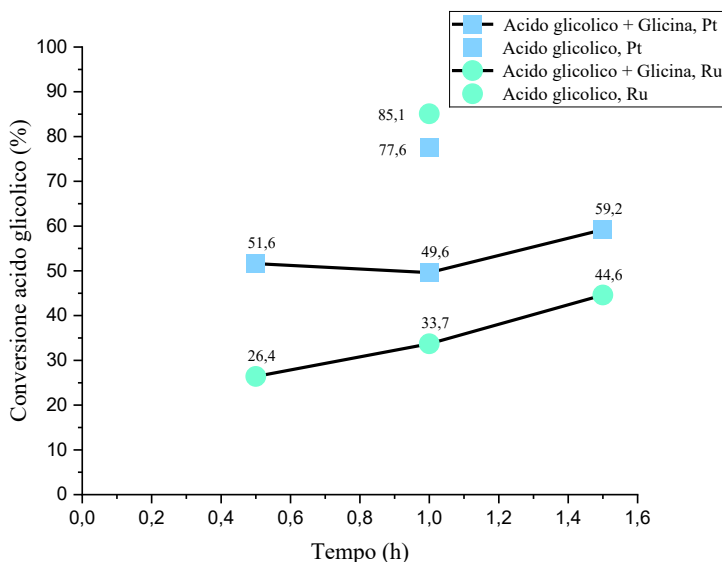


Figura 5.6: Conversioni acido glicolico di test APR, al variare del tempo, con alimentazione acido glicolico, ed acido glicolico con glicina, con Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃

- Il gas prodotto dalla reazione, il cui reagente è acido glicolico, ha presentato una composizione, presente in Tab. 5.6 e Fig. 5.7, maggiormente costituita da idrogeno, in particolar modo il test catalizzato da Pt/Al₂O₃.

Il Rutenio d'altra parte ha favorito in maggior luogo, se posto a confronto con Platino, reazioni secondarie, quali metanazione, e ciò si esplica in una produzione superiore di alcani, principalmente metano.

La resa ad idrogeno è risultata simile nei due casi catalizzati da Platino e Rutenio, e pari rispettivamente a 44,5 % e 41,3%; la selettività ad idrogeno, diversamente, è stata maggiore nel test con il primo catalizzatore analizzato, raggiungendo un valore di 111,8%. Una quantità superiore al 100% di tale parametro, è dovuto ad un rapporto H₂/CO₂ superiore a quello teorico: in questo test, tale valore è pari 1,68, maggiore di 1,5, numero dettato dalla stechiometria della reazione di APR di acido glicolico in Eq. 5.4.

Contrariamente la reazione catalizzata da Rutenio, ha portato ad un valore di selettività ad idrogeno inferiore al 100% e pari all' 80,8%.

In linea con quanto ottenuto nei test precedenti, effettuati con il reattore da 50 ml, e con quanto trovato in letteratura, la distribuzione ad alcani, definita in percentuale, è risultata maggiore con la reazione con Rutenio, ottenendo una quantità pari al 21,1%, valore decisamente superiore all'0,7% raggiunto con l'ulteriore catalizzatore.

Tabella 5.6 : Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
Componente	Tempo (h)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Acido Glicolico	1	62,2	0,21	0,52	37,1	0	0,01	0,15	1,68
	0,5	56,2	0,64	0,94	42,0	0	0,29	0	1,34
Glicina	1	58,9	0,95	1,05	38,8	0	0,31	0	1,52
	1,5	56,0	1,23	0,65	41,7	0	0,43	0	1,344
Acido Glicolico + Glicina	0,5	47,1	0,07	0,59	52,2	0	0,02	0	0,9
	1	41,3	0,1	0,86	57,8	0	0,02	0	0,72
	1,5	45,9	0,13	0,63	53,3	0	0,02	0	0,86

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
Componente	Tempo (h)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Acido Glicolico	1	49,7±2,6	6,48±0,41	1,99±0,02	41,5±2,6	0	0,12±0	0,02±0,01	1,211±0,13
Glicina	0,5	49,3	7,69	1,39	39,7	0	1,19	0,74	1,24
	1	55,0	9,64	1,48	31,8	0	1,32	0,79	1,727
	1,5	49,1	6,45	1,16	41,9	0	0,89	0,54	1,171
Acido Glicolico + Glicina	0,5	38,5	5,28	1,52	54,3	0	0,26	0,16	0,71
	1	37,9	5,46	1,22	54,9	0	0,29	0,18	0,69
	1,5	43,2	4,08	1,31	51	0	0,24	0,15	0,84

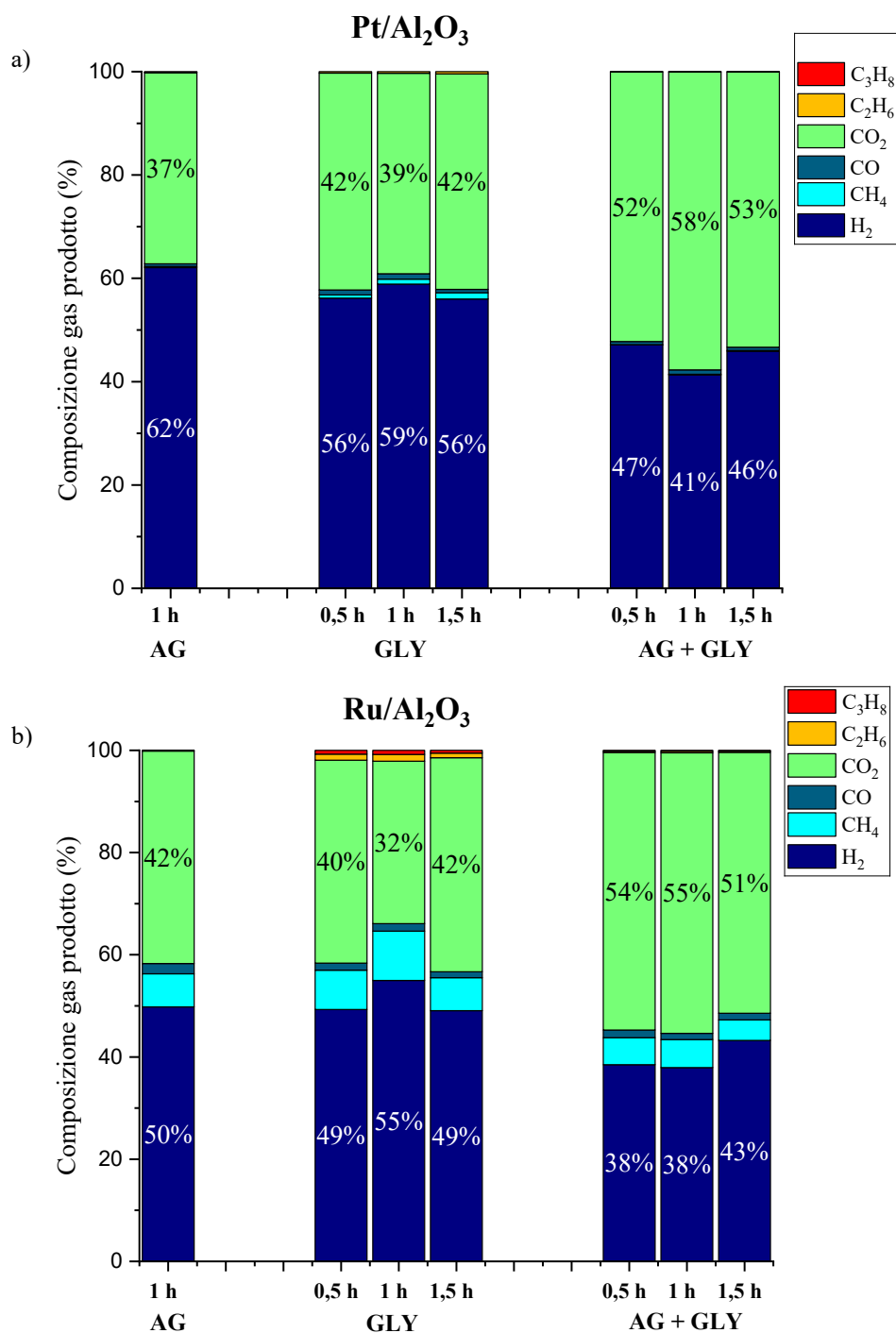


Figura 5.7 : Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

Kalekar et al⁴⁸, nel loro studio, hanno presentato il processo di APR su tre composti, quali glicerolo, sorbitolo e glicina su un catalizzatore al Platino supportato su Allumina in un reattore a letto fisso. Principalmente hanno valutato l'effetto di parametri di processo, quali temperatura, concentrazione dell'alimentazione e WHSV (*weight hourly space velocity*), sulla selettività ad idrogeno e sulla corrispettiva resa.

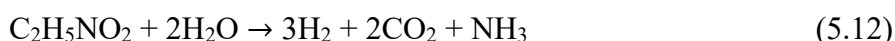
In particolare loro definiscono:

$$\text{Selettività ad H}_2 (\%): \frac{\text{moli di H}_2 \text{ del gas prodotto}}{\text{moli totali del gas prodotto}} \quad (5.10)$$

$$\text{Resa ad H}_2 (\%): \frac{\text{moli di H}_2 \text{ prodotte sperimentalmente}}{\alpha \times \text{moli alimentazione in input}} \quad (5.11)$$

Dove α denota il coefficiente stechiometrico per la formazione di idrogeno (nel caso della glicina, questo parametro è pari a 3).

La reazione di aqueous phase reforming della glicina presentata in tale studio è la seguente:



In un range di temperatura compreso tra 180 e 225 °C, la selettività aumenta sino a raggiungere un valore del 66%, così come la resa, che alla temperatura più alta registrata, presenta una percentuale del 21,2%; risultati ottenuti probabilmente da una scissione dei legami C-C e C-O, facilitata dalle alte temperature.

Contrariamente all'aumentare del WHSV, definita come $g \text{ reagente} / (g \text{ catalizzatore} * h)$, selettività e resa diminuiscono, raggiungendo un valore del 9% e del 63% rispettivamente.

Infine all'aumentare della concentrazione di alimentazione, dal 5 al 15% in peso, selettività e resa aumentano (68,9%, 23%).

Tabella 5.7: CtoG, Resa ad idrogeno, selettività ad idrogeno e distribuzione alcani in fase gas ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Carbon to gas (%)	Resa H ₂ APR (%)	Selettività H ₂ APR (%)	Distribuzione alcani gas (%)
Componente	Tempo (h)				
Acido Glicolico	1	40,6	44,5	111,8	0,7
Glicina	0,5	8,5	7,22	89,3	3,7
	1	11,8	11,2	101,3	4,6
	1,5	10,7	9,01	89,6	6,3

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Carbon to gas (%)	Resa H ₂ APR (%)	Selettività H ₂ APR (%)	Distribuzione alcani gas (%)
Componente	Tempo (h)				
Acido Glicolico	1	61,6 ± 7,4	41,3 ± 7,6	80,8 ± 9,44	21,1 ± 2
Glicina	0,5	8,15	5,01	82,7	31,8
	1	8,53	6,52	115,1	32,5
	1,5	13,56	8,38	78	26,6

- I test effettuati con sola glicina hanno portato alla produzione di un gas, la cui composizione risulta simile a ciò che è stato ottenuto con acido glicolico. È stata riscontrata una concentrazione percentuale maggiore in idrogeno, ottenendo valori di quest'ultimo superiori o pari al 50%.

Anche in questo caso, la presenza del Rutenio come catalizzatore ha favorito la produzione di alcani, raggiungendo un valore percentuale di distribuzione di idrogeno in alcani pari a circa il 30% nelle prove svolte.

I valori di carbon to gas ottenuti in tali test, sono circa 1/4 ed un 1/6 dei valori riscontrati con il glicolico, reazione catalizzata da Platino e Rutenio rispettivamente (Tab. 5.7, Fig. 5.8).

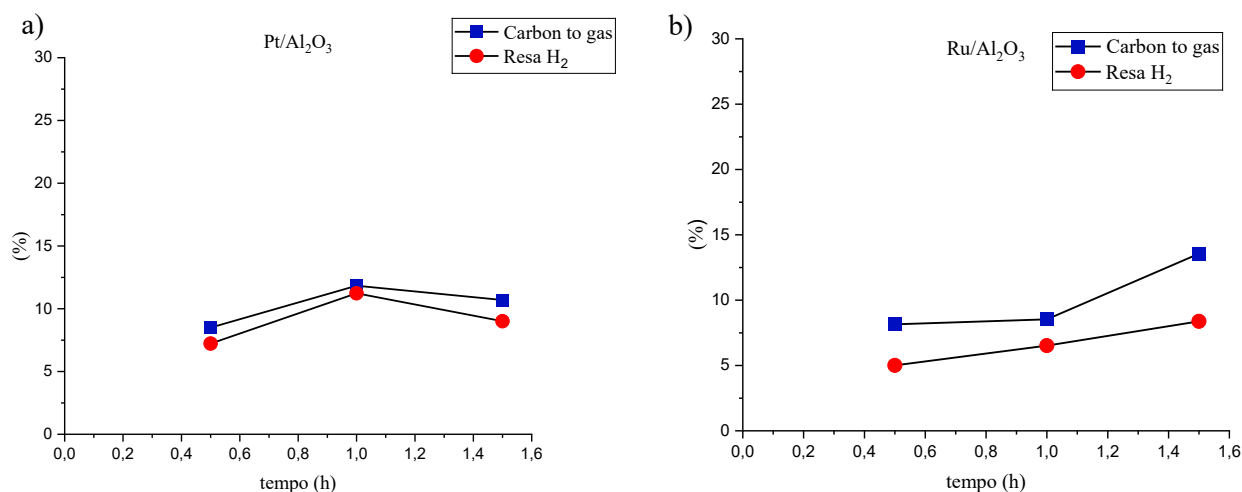


Figura 5.8: CtoG, Resa H₂, al variare del tempo di reazione, ottenute da test APR di sola glicina con : a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

È possibile individuarne un andamento crescente per i test con il Rutenio, con un minimo di 8,15% (prova da 0,5 h), ed un massimo di 13,56% (1,5 h). In particolare si è presentato un maggior aumento passando dalla prova della durata di 1 h a quella con tempo di reazione di 1,5 h. Questo comportamento, d'altra parte, non si è rivelato analogo con il Platino come catalizzatore: si ha un iniziale incremento, a cui ne segue una riduzione, raggiungendo un valore di CtoG pari a 10,7% con un tempo di reazione di 1,5 h. La produzione di idrogeno raggiunta è stata anch'essa minore di quanto ottenuto con il glicolico e ciò può essere identificato tramite le quantità percentuali di resa ad H₂.

Quest'ultima ha raggiunto un valore massimo, per quanto riguarda la reazione catalizzata da Platino, pari a 11,23% per un tempo di reazione di 1 ora, ed uno di 8,38% con Rutenio.

- Infine è stata studiata l'influenza che può avere un composto azotato, quale glicina, sulla reazione di APR dell'acido glicolico.

La composizione della fase gas è risultata più ricca in anidride carbonica, riducendo in tal modo la percentuale di idrogeno presente, in particolare a parità di tempo di reazione, ossia uguale ad 1 h, per H₂ :

- Test con Pt/Al₂O₃: si ha avuto una riduzione del 33,6%, passando da un valore del 62,2% ad uno del 41,3%
- Test con Ru/Al₂O₃: si ha avuto una riduzione del 26,4%, passando da un valore del 51,5% ad uno del 37,9%

In Tab 5.8a, è possibile individuare un lieve aumento della distribuzione in fase gas degli alcani, all'aumentare del tempo di reazione; d'altra parte con il Rutenio, si è riscontrata

un iniziale crescita di tale parametro, per poi diminuire, raggiungendo il valore del 18%, con un tempo di 1,5 h.

Il parametro CtoG ottenuto, è minore, se confrontato a ciò che si può ottenere con il solo acido glicolico. In particolare, a parità di tempo di reazione:

- Test con Pt/Al₂O₃: si ha avuto una riduzione del 39,7%, passando da un valore del 40,6% ad uno del 24,5%.
- Test con Ru/Al₂O₃: si ha avuto una riduzione del 61,7%, passando da un valore del 61,6% ad uno del 23,6%.

Tali numeri percentuali seguono un andamento crescente con il tempo di reazione: in Tab. 5.8b viene mostrato come la variazione di quest'ultimo abbia un effetto maggiore su CtoG, per le fasi analizzate con catalizzatore Rutenio.

Difatti tali quantità hanno presentato un minimo del 19,1% (0,5 h) ed un massimo del 28,2% (1,5h), mentre per quanto riguarda i test con il Platino, il valore di CtoG ottenuto a 0,5 h, è risultato pari a 22,5% e quello a 1,5 h, uguale al 25,4%.

Un ulteriore confronto è rappresentato dal rapporto delle moli di idrogeno e anidride carbonica prodotte in funzione delle moli di acido glicolico reagite, mostrate in Tab. 5.9.

- Test con Pt/Al₂O₃: la presenza del composto azotato, posto assieme all'acido glicolico in reazione, ha comportato una riduzione di idrogeno prodotto per moli di glicolico e d'altra parte provoca l'aumento di CO₂.
- Test con Ru/Al₂O₃: la glicina, in tal caso ha portato ad una produzione maggiore di idrogeno per moli di glicolico, rispetto al valore ottenuto dalla reazione di APR del glicolico puro. Ma nonostante ciò il rapporto H₂/CO₂ si è mantenuto al di sotto dell'unità, in quanto le moli di anidride carbonica prodotte, per moli di glicolico, sono state pari circa al doppio di 1,26, ossia tale parametro valutato con APR di glicolico.

Tabella 5.8: CtoG e distribuzione alcani in fase gas ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/ Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Carbon to gas (%)	Distribuzione alcani gas (%)
Componente	Tempo (h)		
Acido Glicolico + Glicina	0,5	22,5	0,4
	1	24,5	0,6
	1,5	25,4	0,7

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Carbon to gas (%)	Distribuzione alcani gas (%)
Componente	Tempo (h)		
Acido Glicolico + Glicina	0,5	19,1	23,7
	1	23,6	24,8
	1,5	28,2	18

Tabella 5.9: Parametri valutati relativi a test APR con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Mol H ₂ /mol acido glicolico convertito	Mol CO ₂ /mol acido glicolico convertito
Componente	Tempo (h)		
Acido Glicolico	1	1,73	1,03
Acido Glicolico + Glicina	0,5	1,58	1,75
	1	1,42	1,98
	1,5	1,48	1,71

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Mol H ₂ /mol acido glicolico convertito	Mol CO ₂ /mol acido glicolico convertito
Componente	Tempo (h)		
Acido Glicolico	1	1,50 ± 0,06	1,26 ± 0,2
Acido Glicolico + Glicina	0,5	1,83	2,58
	1	1,72	2,49
	1,5	1,94	2,29

Inoltre sono stati posti sotto analisi i campioni relativi all'alimentazione e ai prodotti ottenuti dalle reazioni APR in fase liquida.

- Tramite l'analisi HPLC non è possibile rilevare la glicina: il cromatogramma in Fig. 5.9, mostra i dati ottenuti da tale analisi effettuata sul feed e sul prodotto di un test di APR di glicina, catalizzata da Pt/Al₂O₃ per un tempo di reazione di un'ora. La linea nera rappresenta l'alimentazione e dal suo andamento si può notare come non sia presente alcun picco relativo al composto preso in esame. Per quanto riguarda i prodotti, presentati tramite la linea rossa, è possibile rilevare due principali composti, che si formano in ognuna delle prove effettuate: acido glicolico e acido acetico.

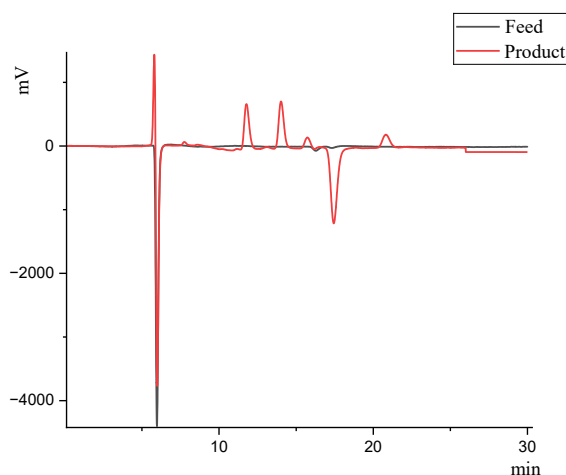


Figura 5.9: Analisi HPLC dell'alimentazione e del prodotto del test APR effettuato con glicina, Pt/ Al₂O₃ per un tempo di reazione di un'ora

Il picco ad un tempo di circa 11,7 minuti corrisponde all'acido glicolico, mentre quello a circa 14 minuti all'acido acetico. In Tab 5.10 sono presenti le quantità, in mmol, dei due composti prodotti in seguito alle reazioni di APR di glicina.

Tabella 5.10: Acido glicolico ed acetico ottenuti in seguito alla reazione di APR di glicina con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Acido glicolico (mmol)	Acido acetico (mmol)
Componente	Tempo (h)		
Glicina	0,5	0,168	0,31
	1	0,212	0,41
	1,5	0,153	0,39

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Acido glicolico (mmol)	Acido acetico (mmol)
Componente	Tempo (h)		
Glicina	0,5	0,103	0,11
	1	0,114	0,17
	1,5	0,117	0,18

L'acido acetico in tutte le prove viene prodotto in quantità maggiori del glicolico, in particolar modo in presenza di Platino come catalizzatore. Per i test con il Rutenio, all'aumentare del tempo di reazione, si è mostrato un aumento graduale dei due acidi (Tab. 5.10).

- Per i test con solo glicolico e glicolico assieme a glicina, in quantità equimolare, è stato posto a confronto un parametro, la selettività ad acido acetico.

Le Tab. 5.11 e 5.12 mostrano come la presenza di Pt/Al₂O₃ abbia portato ad una maggiore formazione di acido acetico, raggiungendo il 15% con solo glicolico; la glicina ha provocato una riduzione della selettività, con un minimo ottenuto pari al 10,9%.

D'altra parte, la reazione catalizzata da Rutenio, ha permesso di ottenere l'1,27% di selettività con reagente glicolico puro, e la presenza della glicina, a differenza del caso precedente, ha comportato la formazione di quantità maggiori di acido acetico prodotto.

Tabella 5.11: Selettività ad acido acetico ottenuti in seguito a test APR con: a) Pt/Al₂O₃ ; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Selettività ad acido acetico (%)
Componente	Tempo (h)	
Acido Glicolico	1	15
Acido Glicolico + Glicina	0,5	13,9
	1	10,9
	1,5	11,9

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Selettività ad acido acetico (%)
Componente	Tempo (h)	
Acido Glicolico	1	1,27 ± 0,4
Acido Glicolico + Glicina	0,5	7,75
	1	6,50
	1,5	7,42

Tabella 5.12: Acido acetico ottenuti in seguito alla reazione di APR con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃		Acido acetico (mmol)
Componente	Tempo (h)	
Acido Glicolico	1	1,13
Acido Glicolico + Glicina	0,5	0,69
	1	0,52
	1,5	0,68

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃		Acido acetico (mmol)
Componente	Tempo (h)	
Acido Glicolico	1	0,11
Acido Glicolico + Glicina	0,5	0,2
	1	0,21
	1,5	0,32

Per cui la presenza del composto azotato ha avuto un effetto negativo sulla reazione di aqueous phase reforming dell'acido glicolico, provocandone una riduzione in termini di conversione di quest'ultimo. La composizione del gas prodotto ne risulta anch'essa influenzata, in quanto il composto maggiormente presente in tali prove si è rivelato essere l'anidride carbonica e non idrogeno. Nonostante questo sia l'effetto dell'aggiunta di glicina al glicolico al processo di APR, la sola glicina sottoposta a reazione, ha permesso di produrre un gas ricco in idrogeno.

I parametri caratterizzanti le prestazioni di APR, sono soggetti ad un forte calo e la produzione di idrogeno risulta nettamente inferiore.

6. Test miscele reali

6.1 Alimentazione e condizioni operative

I test di aqueous phase reforming sono stati effettuati in un reattore batch Parr 4560 series mini bench top, il cui volume è pari a 300 ml.

In ogni esperimento è stata usata una fase acquosa di volume pari a 75 mL, caratterizzata da un rapporto di diluizione della fase acquosa da processo di HTC pari a 1:3.

La quantità di catalizzatore (5% Pt/Al₂O₃; 5% Ru/Al₂O₃) utilizzata è stata pari a 200 mg, la pressione iniziale è stata posta a 2 barg. La velocità della girante è fissata ad un valore pari a 400 rpm in modo da prevenire limitazioni al trasporto di massa esterno.

È stata valutata l'influenza della temperatura e del tempo di reazione, effettuando una coppia di test a 230 e 270 °C, per 6 ore e 1 ora rispettivamente.

In seguito alla conclusione del tempo di reazione, la camicia riscaldante viene rimossa e la temperatura viene condotta al valore ambientale tramite un raffreddamento interno ed esterno ad acqua.

La fase gas ottenuta è stata raccolta all'interno di una siringa e successivamente analizzata tramite micro-GC. Il prodotto liquido è stato recuperato, filtrato, diluito in modo da ottenere un rapporto di diluizione 1:9, e successivamente soggetto all'analisi HPLC. Il catalizzatore è stato fatto essicare in stufa ad una temperatura di 105 °C tutta la notte, successivamente recuperato e pesato.

In seguito ad ognuna delle prove effettuate, a causa della formazione di materiale solido aderito alla girante, fonte di sporcamento di quest'ultima, è stata eseguita una pulizia del reattore.

Per effettuare tale operazione, 75 g di acqua distillata sono stati posti in reattore, e condotti ad una temperatura di 270 °C tramite camicia riscaldante, ed una rotazione della girante a 150 rpm, per una durata totale di un'ora. A conclusione, il reattore è stato raffreddato sino ad una temperatura ambiente e quindi smontato.

6.2 Risultati sperimentali

6.2.1 Aqueous phase reforming di miscele reali

I primi test di aqueous phase reforming sono stati effettuati, per entrambe le alimentazioni, alle medesime condizioni operative, ossia ad una temperatura di 270 °C ed un tempo di reazione di 1 h.

È stata studiata l'influenza dei due diversi catalizzatori, quali Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃.

La composizione della fase gas ottenuta, si è mostrata, in tutti in 4 i casi, costituita in percentuale maggiore da CO₂, come mostrato in Tab. 6.1 e Fig. 6.1.

- HTC SS: l'idrogeno ottenuto dalla reazione con tale alimentazione, ha rappresentato una quota parte del circa 20 % della fase gas prodotta, raggiungendo un rapporto H₂/CO₂ pari a circa 0,3 per il test eseguito con il Rutenio. La composizione ottenuta è stata simile nelle due prove con catalizzatori diversi, ad eccezione della frazione di metano, che si è mostrata maggiore in seguito alla reazione con Platino, contrariamente a quanto visto in letteratura.¹⁹
- HTC AL: con tale alimentazione è stato possibile individuare una composizione, in termini di idrogeno e anidride carbonica differente nei due test effettuati con i diversi catalizzatori. In particolare l'azione catalitica del Rutenio, ha permesso di ottenere una percentuale di H₂ del 16,5%, raggiungendo un rapporto H₂/CO₂ pari a 0,2. D'altra parte la produzione di alcani ed alcheni (quali metano, etilene, etano e propano) è risultata simile in entrambi i casi.

Per cui in termini di composizione della fase gas prodotta, l'alimentazione derivante da carbonizzazione idrotermale di fanghi di depurazione ha permesso di produrre un gas più ricco in idrogeno, se confrontato con ciò che si ottiene con la fase acquosa derivante da HTC delle microalghe, ed anche più ricco in alcani. Le composizioni di gas ottenute sono state in linea con ciò che è stato presentato da Oliveira et al⁴⁹. Nel loro studio, hanno esaminato il recupero energetico ottenuto combinando il processo di carbonizzazione idrotermale di fanghi di depurazione e aqueous phase reforming della fase acquosa generata dalla precedente, ottenendo una percentuale di CO₂ maggiore del 70%, con catalizzatore Pt/C.

Tabella 6.1: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR effettuati con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
HTC SS	19,9	3,37	3,02	71,5	0,19	0,03	2,07	0,278
HTC AL	10,1	0,65	2,32	86,7	0,07	0,03	0,17	0,117

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
HTC SS	21,8	0,44	1,94	73,4	0,21	0,04	2,25	0,296
HTC AL	16,5±0,4	0,61±0,13	1,62±0,07	81,1±0,29	0,04±0,03	0,05±0,01	0,18±0,02	0,203±0,006

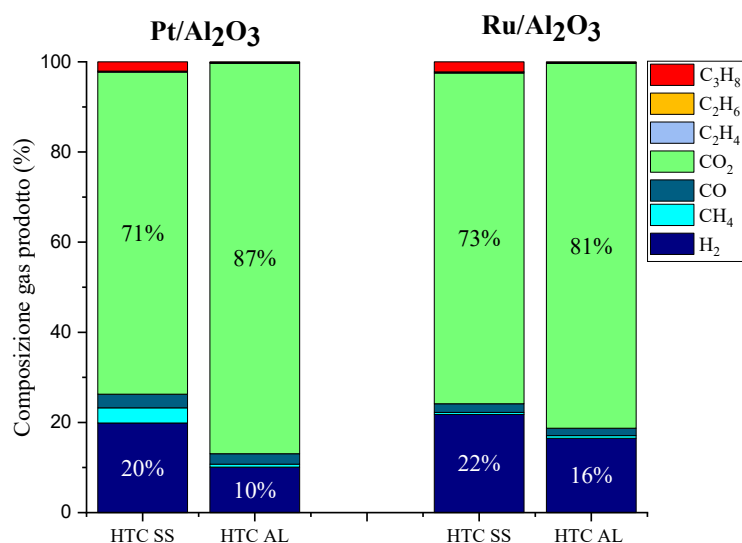


Figura 6.1: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR con acque reali

In modo da valutare le prestazioni di tali reazioni, sono stati presi in considerazione diversi parametri, quali la produttività ad H₂, la carbon to gas, e la distribuzione di idrogeno nel gas, i cui valori ottenuti si trovano in Fig. 6.2. e Tab. 6.2.

- HTC SS: i due test con alimentazione acque derivanti da HTC di fanghi di depurazione, nonostante presentino una composizione del gas prodotto caratterizzata da una quota parte maggiore di idrogeno, in termini assoluti hanno denotato una produzione di H₂ bassa. In particolare la presenza del Rutenio ha permesso il raggiungimento di una produttività leggermente superiore. Il valore della carbon to gas si è mantenuto anch'esso basso, e pari a circa al 3% con i due catalizzatori.
- HTC AL: con le microalghe, in termini di produzione di idrogeno, è possibile individuare una maggiore influenza dalla tipologia di catalizzatore sfruttato: l'azione catalitica del Rutenio ha comportato una quantità di idrogeno, in termini di mmol di H₂/ mol di C iniziali, pari quasi al doppio di ciò che si è ottenuto con Platino. Per quanto riguarda gli altri due parametri, quali carbon to gas e distribuzione gas di idrogeno, non sono state individuate diversità rilevanti.

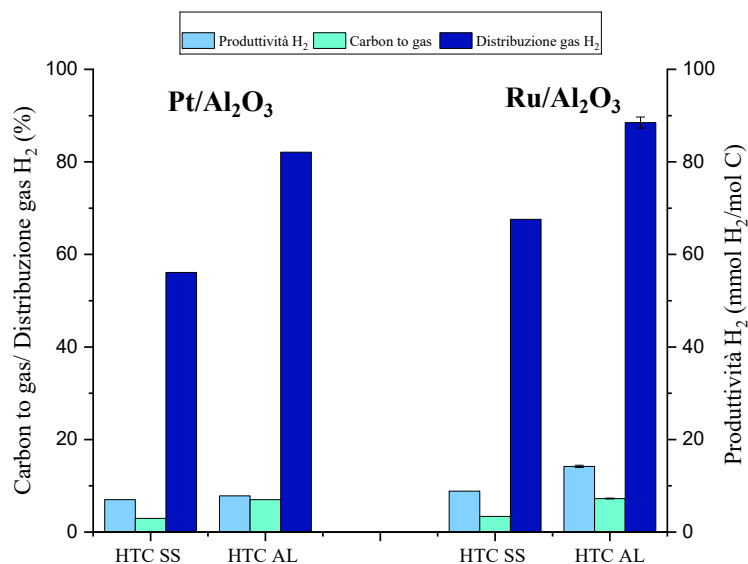


Figura 6.2: Produttività idrogeno, CtoG, e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR con acque reali

Pertanto l'alimentazione, caratterizzata da acque derivanti da HTC da microalghe, con catalizzatore Ru/Al₂O₃ ha permesso una produzione di idrogeno superiore a tutti gli altri casi.

Il valore ottenuto in quest'ultimo test è confrontabile con lo studio di APR effettuato da Zoppi et al⁴³: eseguendo la reazione di APR su una fase acquosa derivante da un processo di liquefazione idrotermale di una alimentazione ricca in lignina, è stata ricavata una produttività ad H₂ di circa 10 mmol H₂/ mol C, come è possibile notare dalla Fig. 6.3.

D'altra parte la CtoG e la distribuzione di idrogeno nella fase gas, sono risultate maggiori nei test effettuati, raggiungendo rispettivamente il 7,25% ed 88,5 %.

Tabella 6.2: Produttività idrogeno, CtoG, e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/3Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Produttività H ₂	Carbon to gas (%)	Distribuzione gas H ₂ (%)
HTC SS	7	2,98	56,1
HTC AL	7,84	7,01	82,1

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Produttività H ₂	Carbon to gas (%)	Distribuzione gas H ₂ (%)
HTC SS	8,86	3,38	67,6
HTC AL	14,21 ± 0,23	7,25 ± 0,09	88,5 ± 1,2

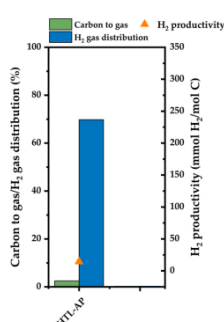


Figura 6.3 tratto da ⁴⁶ [con modifiche]: Parametri determinanti le performance di APR

Quest'ultimo valore percentuale della distribuzione di idrogeno in fase gas, rispecchia i dati relativi alla sua composizione: avendo, con alimentazione le acque da fanghi, una maggior percentuale di alcani, il valore di tale parametro risulta inferiore.

Tabella 6.3: Produttività H₂ in mmol H₂/ g TOC, ottenuta da reazioni APR catalizzate da : a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Produttività H ₂
HTC SS	0,583
HTC AL	0,738

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Produttività H ₂
HTC SS	0,653
HTC AL	1,184 ± 0,019

In Tab. 6.3 si trovano i valori delle produttività H₂, ottenute nei test, espresse in termini di mmol H₂ su g di TOC iniziali nell'acqua di processo, medesima unità di misura presentata nello studio di Oliveira et al⁴⁹: tali numeri sono risultati essere nettamente inferiori di ciò che è stato ottenuto in letteratura⁵⁰, i cui valori sono compresi fra un minimo di circa 2 mmol H₂/gTOC, con catalizzatore Pt su supporto di carbone, ed un massimo di 100, sfruttando un catalizzatore bimetallico, quale PtRh su supporto di carbone.

Le scarse prestazioni ottenute in tali test sono riconducibili alla formazione, durante il tempo di reazione, di una fase solida che, depositandosi sui siti attivi del catalizzatore, ne porta alla disattivazione. Questo fenomeno viene analizzato nel dettaglio nella sezione 6.2.2.

Visti i risultati ottenuti nelle prove, le successive si sono concentrate sulla ricerca di tecniche per incrementare le performance della reazione di APR condotta su acqua di processo derivante da carbonizzazione idrotermale da microalghe, con catalizzatore Ru/Al₂O₃.

Le scelte delle condizioni operative di tali test, così come i pretrattamenti, sono state prese in funzione di studi precedenti in letteratura.

- Pipitone et al⁵⁰ hanno riportato, nel loro studio, il processo di APR applicato a due zuccheri, quali glucosio e xilosio, ed i corrispondenti alcoli, sorbitolo e xilitolo. L'obiettivo di tale ricerca è stato quello di investigare dei processi di valorizzazione per i pentosi. È stata studiata l'influenza della temperatura, da 230 °C a 270 °C, e della concentrazione del carbonio nel feed. Inoltre è stato sottoposto alla medesima reazione ed alle medesime condizioni operative un sottoprodotto di bioraffineria, quale idrolizzato di paglia di grano. La presenza di zuccheri in quest'ultimo ha comportato la formazione di un residuo solido, dovuta all'alta temperatura in condizioni idrotermali, individuando in particolare una tendenza decrescente in massa per la formazione di quest'ultimo: a 230 °C se ne è ottenuto una quantità pari a 255 mg, sino ad arrivare ad un valore di 150 mg a 270 °C. L'influenza della temperatura di reazione di APR su idrolizzato è stata esaminata, analizzando il CtoG (%) e la distribuzione del gas (%), ed individuando come la variazione di tale parametro di processo non abbia alcun effetto sulla carbon to gas e d'altra parte favorisca la distribuzione di idrogeno in fase gas. Un'ulteriore considerazione riguarda la stabilità del catalizzatore, e per tale motivo sono stati effettuati dei test in cui il catalizzatore è stato riutilizzato a differenti temperature di reazione.
- Zoppi et al⁴³, hanno concentrato la loro ricerca nella reazione di aqueous phase reforming applicata alla fase acquosa derivante da un processo di liquefazione idrotermale di una alimentazione ricca in lignina. In particolare in tale studio hanno preso in considerazione la possibilità di effettuare dei pretrattamenti fisici in modo da migliorare le prestazioni del processo. È stato osservato un fenomeno di disattivazione del catalizzatore utilizzato, individuando come causa il processo di fouling, da composti ad alto peso molecolare; se quest'ultimi presentassero una natura idrofobica, sarebbe possibile rimuoverli dalla fase acquosa, tramite un'interazione con un adsorbente solido. Per tali motivi uno tra i pretrattamenti scelti è stato quello di usare carbone attivo ad alta area superficiale con il fine di adsorbire molecole organiche, sotto due diverse condizioni di temperatura: ambiente ed alla medesima temperatura della reazione APR, ossia a 270 °C.

È stata esaminata l'influenza della temperatura e del tempo di reazione, effettuando test a 270 °C per un'ora e tre ore, e a 230 °C per 6 ore, (*HTC AL*; *HTC AL (3h)*; *HTC AL (230 °C 6h)*).

Successivamente, mantenuta costante la temperatura a 270 °C per un tempo pari ad 1 ora, una massa di carbone attivo, pari alla quantità di catalizzatore, è stata aggiunta al sistema al fine di valutarne l'effetto adsorbente (*HTC AL AC*).

La composizione della fase gas ottenuta in questi casi non ha presentato differenze evidenti, come mostrato in Tab. 6.4 e Fig. 6.4: la percentuale maggiore è caratterizzata da anidride carbonica, circa pari all'80%, a cui seguono idrogeno (circa 16%), monossido di carbonio (circa 1,5%) e tracce di alcani (metano, etano, propano) ed etilene. Per cui il rapporto tra idrogeno e anidride carbonica si è mantenuto a valori vicini a 0,2.

Il test condotto a 270 °C per un tempo di reazione di 3 ore ha portato la produzione di un gas leggermente più ricco in idrogeno, raggiungendo un fattore di H₂/CO₂ pari a 0,27.

Tabella 6.4: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR di acque da HTC di microalghe, con catalizzatore Ru/Al₂O₃

Test Ru/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
HTC AL	16,5±0,4	0,61±0,13	1,62±0,07	81,1±0,29	0,04±0,03	0,05±0,01	0,18±0,02	0,203±0,006
HTC AL (230°C 6h)	16,3	0,48	1,09	81,3	0,13	0,07	0,72	0,2
HTC AL AC	15,4	0,7	1,71	81,8	0	0,08	0,31	0,188
HTC AL (3h)	20,6	0,62	1,36	76,9	0	0,07	0,46	0,268
HTC AL RISC	34	5,19	0,37	59,5	0	0,43	0,55	0,571
HTC AL 3 RISC	57,4	7,26	0	34,5	0	0,49	0,32	1,662

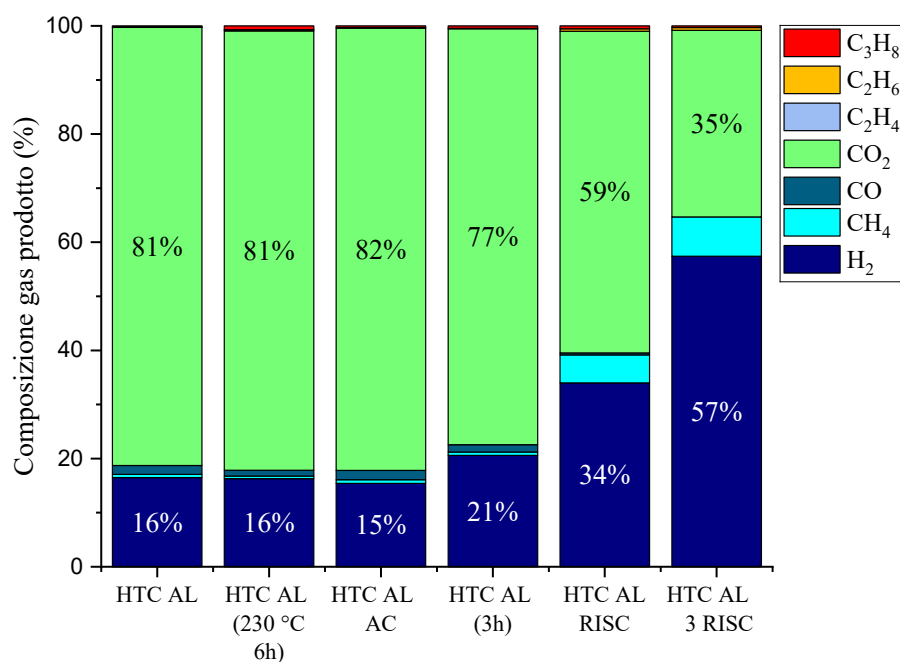


Figura 6.4: Composizione della fase gas ottenuta dai test di APR di acque da HTC di microalghe, con catalizzatore Ru/Al₂O₃

La variazione della temperatura, così come l'aggiunta di carbone attivo al sistema di reazione, non hanno apportato alcun miglioramento nella produzione di idrogeno nella fase gas ottenuta, come mostrato in Tab. 6.5 e Fig. 6.5.

La produttività ad H₂, così come la carbon to gas difatti, sono risultati inferiori della prova *HTC AL*, effettuata a 270 °C per un'ora.

Il test effettuato con un tempo di reazione di 3 ore, d'altra parte, ha permesso una produzione di idrogeno lievemente superiore, ma non tale da definire un aumento del tempo di reazione, un fattore che possa portare ad un miglioramento delle prestazioni.

Tabella 6.5 : Produttività idrogeno, CtoG, e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR

Test Ru/Al ₂ O ₃	Produttività H ₂	Carbon to gas (%)	Distribuzione gas H ₂ (%)
HTC AL	14,2± 0,23	7,25 ± 0,09	88,5 ± 1,2
HTC AL (230°C 6h)	11,5	6,04	79,1
HTC AL + AC	12,2	6,74	84,3
HTC AL (3h)	17	6,63	86,3
HTC AL RISC	7,21	1,43	71
HTC AL 3 RISC	58,7	2,94	76,9

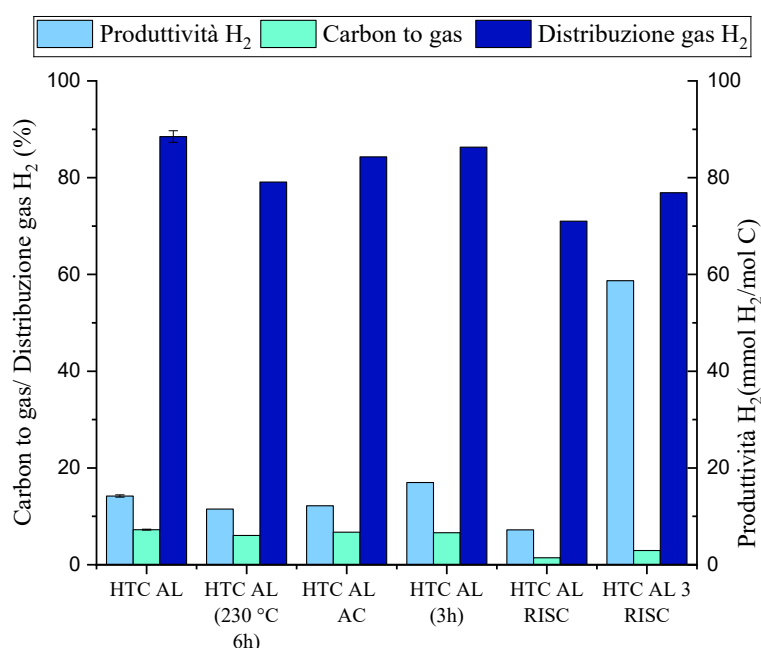


Figura 6.5 : Produttività idrogeno, CtoG, e distribuzione in fase gas di idrogeno ottenuti in seguito alla reazione di APR

In queste prove, così come nelle precedenti effettuate con acque reali, è stata individuata la formazione di un materiale solido, che, aderendo al catalizzatore, ne ha comportato la disattivazione. Tale fenomeno è stato studiato tramite l'attuazione delle reazioni APR, di acido glicolico con il Ru esausto recuperato, presente nella sezione 6.2.2.

Ma, a darne conferma, ne sono stati anche i risultati ottenuti nelle prove di APR di microalghe con Ru a tempi di reazione maggiori di un'ora.

In particolar modo, analizzando, a parità di temperatura (270°C), i risultati ottenuti con tempi di un'ora e tre ore, non si individuano cambiamenti di prestazioni, segno dell'avvenuto fenomeno di disattivazione del Rutenio dopo già un'ora di reazione.

Per tal motivo, le successive prove hanno avuto come obiettivo la ricerca di una condizione che permettesse la riduzione di tale fenomeno, individuando in uno o più riscaldamenti antecedenti la reazione catalizzata, una possibile soluzione.

Al fine di effettuare i pretrattamenti termici, il sistema di reazione, in seguito al raggiungimento, in circa 1 h e 15 min, della temperatura di set point, è stato mantenuto a quest'ultima per un tempo pari

ad un'ora, ponendo la rotazione della girante ad una velocità di 400 rpm. A conclusione il prodotto è stato filtrato, in modo da recuperare la frazione liquida, sottoposta a successive reazioni, e il residuo solido formatosi.

In particolare sono stati effettuati due diversi test, con una massa di catalizzatore Ru/Al₂O₃ pari a 200 mg, conseguenti il riscaldamento.

- *HTC AL RISC* : reazione a 270 °C con un tempo di reazione di 1 h, successiva ad un unico riscaldamento.

Durante il pretrattamento termico, si è formata una fase solida, successivamente recuperata e di massa pari a 0,0364 g, presente in fase liquida ed aderita alla girante, come mostrato in Fig. 6.6.



Figura 6.6: Girante in seguito al riscaldamento che ha preceduto la reazione HTC AL RISC

Tabella 6.6: Composizione fase gas prodotta da riscaldamenti antecedenti la reazione HTC AL RISC

Test	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
RISC	5,19	0,12	2,62	91,8	0	0,04	0,2	0,057

La composizione della fase gas ottenuta dal preriscaldamento, è stata caratterizzata principalmente da anidride carbonica, la quale costituisce più del 90% del gas prodotto (Tab. 6.6).

La reazione che ne è seguita, ha portato alla produzione di una componente gassosa, formata, così come gli altri test, primariamente da anidride carbonica, ma raggiungendo una percentuale di concentrazione di idrogeno pari al 34%, ed una di metano del 5,2%.

Ma nonostante il gas fosse più ricco in H₂, la sua produzione in valori assoluti è stata inferiore, ottenendo un valore di mmol H₂/mol C pari a 7,21.

- *HTC AL 3 RISC* : reazione a 270 °C con un tempo di reazione di 3 h, successiva a 3 operazioni di riscaldamento, ed una reazione catalizzata da 1 h.

Un numero di riscaldamenti pari a 3, è stato preso in considerazione in seguito all'osservazione dei prodotti, in fase liquida, gas e solida, ottenuti.

Successivamente al primo pretrattamento termico, le mmoli di gas prodotte sono state pari a 4,1, la cui composizione è presente in Tab 6.7: il principale componente prodotto è stato anidride carbonica, che caratterizza circa il 92 % della fase gas prodotta. La fase solida recuperata durante tale prova è pari a 0,0403 g.

Effettuando il secondo riscaldamento è stata individuata una riduzione in termini di produzione di gas, ottenendo 0,491 mmoli, costituita in termini percentuale, dall'80% da CO₂ e dal 16 % circa da H₂. Il prodotto solido recuperato è stato 0,002 g.

Per quanto riguarda il terzo trattamento termico, le mmoli di gas prodotte sono 0,257, la cui composizione si presenta simile al caso precedente. La massa di solido residuo è stata trascurabile.

Per cui dal secondo riscaldamento, si individua una certa costanza in termini di produzione di fase gas e sua composizione.

Tabella 6.7 : Composizione fase gas prodotta da riscaldamenti antecedenti la reazione HTC AL 3 RISC

Test	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
RISC 1	4,11	0	2,58	93,1	0,02	0,03	0,2	
RISC 2	16,3	0	2,69	79,9	0	0,13	1	0,203
RISC 3	16,2	0	0	82,3	0	0	1,44	0,197

In Fig 6.7 sono presenti le immagini della girante del reattore in seguito ai 3 riscaldamenti a cui è stata sottoposta la miscela reale. Da queste, è possibile notare come il residuo solido si vada a depositare sulla girante stessa: questa frazione, così come quella presente nella fase liquida post reazione, è stata raccolta, filtrata, posta in stufa e successivamente pesata.

Le immagini inoltre mostrano come, la formazione di solidi diminuisca, sino a divenire quasi del tutto nulla in seguito al terzo riscaldamento.

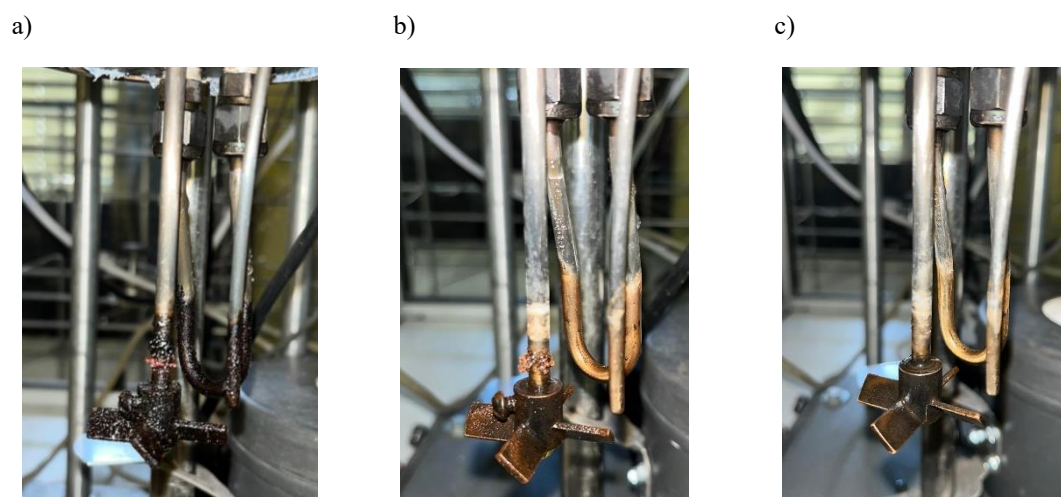


Figura 6.7: Girante del reattore post reazione: a) RISC 1; b) RISC 2; c) RISC 3

È stata effettuata l'analisi HPLC dei campioni, con fattore di diluizione di 1:9, prelevati dalla fase liquida dell'alimentazione, e quella ottenuta in seguito ad ognuno dei riscaldamenti. Il cromatogramma ottenuto è rappresentato in Fig. 6.8.

È possibile notare come, dopo il primo riscaldamento, l'unico picco ad annullarsi sia quello ad un tempo di ritenzione pari a 28,5 min, che corrisponde al 5-HMF. D'altra parte i componenti, i cui picchi si trovano a tempi inferiori, hanno presentato conversioni inferiori, individuando dopo il secondo preriscaldamento una condizione tendenzialmente costante.

Identificando quindi una stabilità, nelle fasi liquide, gassose e solide ottenute, è stato deciso di recuperare il liquido, sottoposto ai tre riscaldamenti, e proseguire con le reazioni.

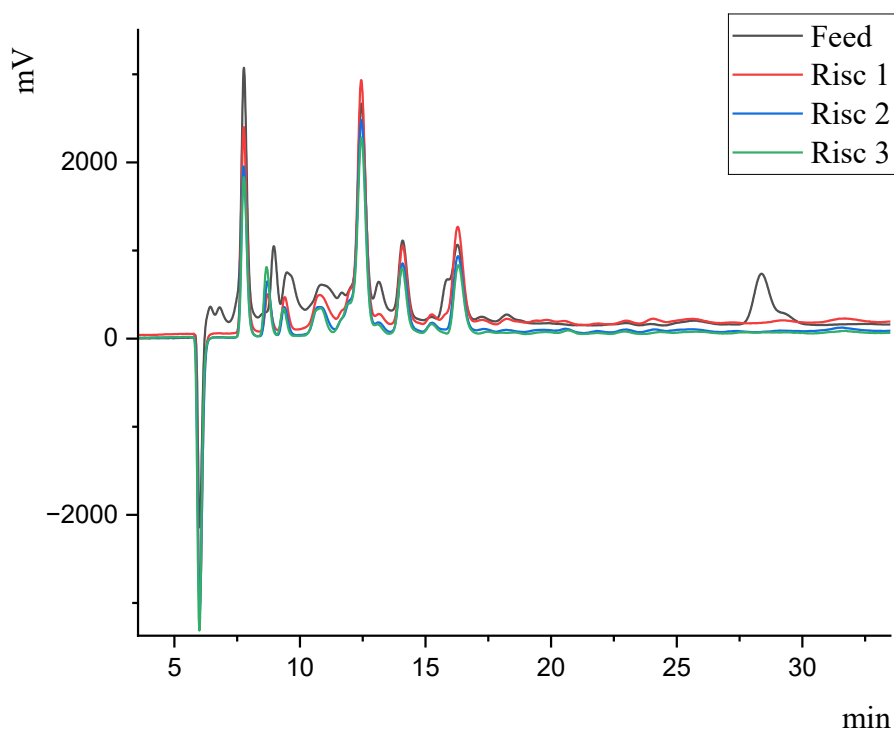


Figura 6.8: Grafico ottenuto da analisi HPLC relativo ai pretrattamenti termici su HTC AL 3 RISC, con fattore di diluizione pari a 1:9

La composizione della fase gas ottenuta dalla reazione *HTC AL 3 RISC*, si è discostata dalle precedenti prodotte. Il composto più abbondante, con una percentuale del 57,4% è stato l'idrogeno, seguito da anidride carbonica (34,5%) e metano (7,26%).

La produttività ad H_2 , pari a 58,7 mmol H_2 / mol C iniziali è stata valutata sommandone i valori ottenuti in ognuno degli step effettuati (Fig. 6.9):

- 1° riscaldamento: 2,94
- 2° riscaldamento: 1,39
- 3° riscaldamento: 0,726
- Reazione 1 h: 15
- Reazione 3 h: 38,6

Così come mostrato nei risultati relativi alla fase gassosa prodotta durante i preriscaldamenti, la quantità di idrogeno ottenuta è tendenzialmente trascurabile se posta a confronto con ciò che è stato ottenuto in particolar modo in seguito alla reazione con durata pari a 3 h.

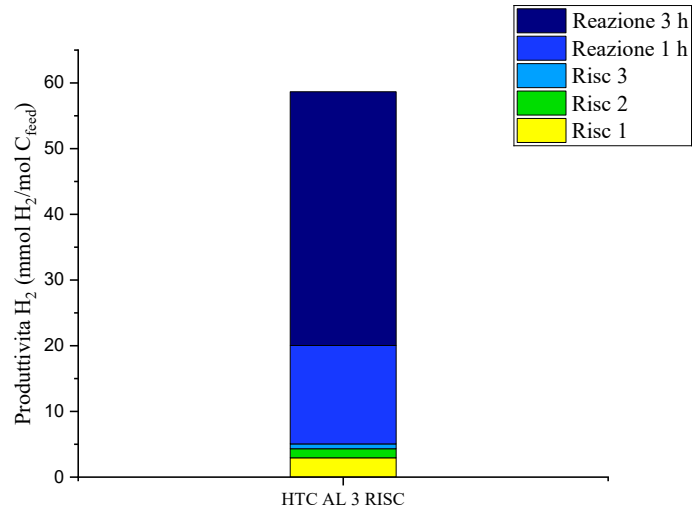
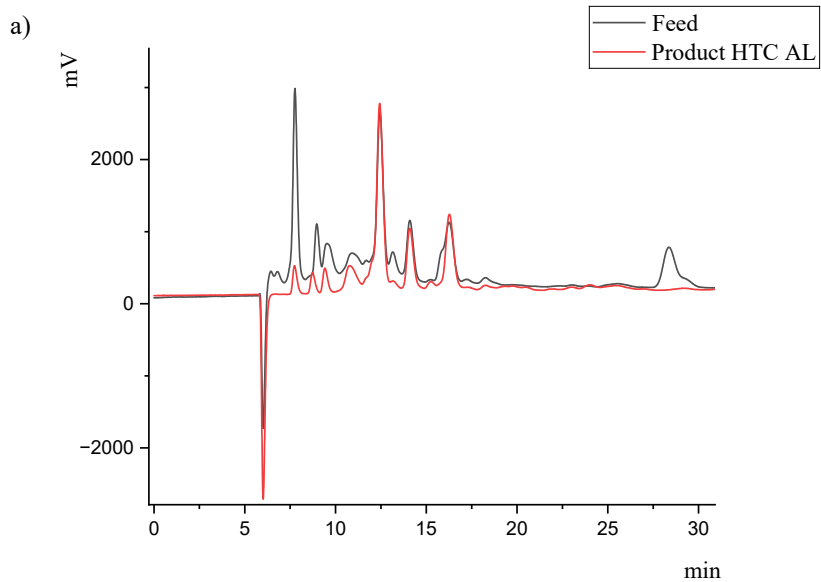


Figura 6.9: Termini legati alla produttività ad idrogeno legati alla prova HTC AL 3 RISC

Per ognuna delle prove effettuate sono stati prelevati i campioni in fase liquida dell'alimentazione e dei prodotti ottenuti, effettuando un'ulteriore diluizione, al fine di raggiungere un rapporto pari a 1:9. Tali campioni sono stati sottoposti ad analisi HPLC, grazie alla quale è stato possibile individuare qualitativamente le variazioni di concentrazione dei componenti presenti.



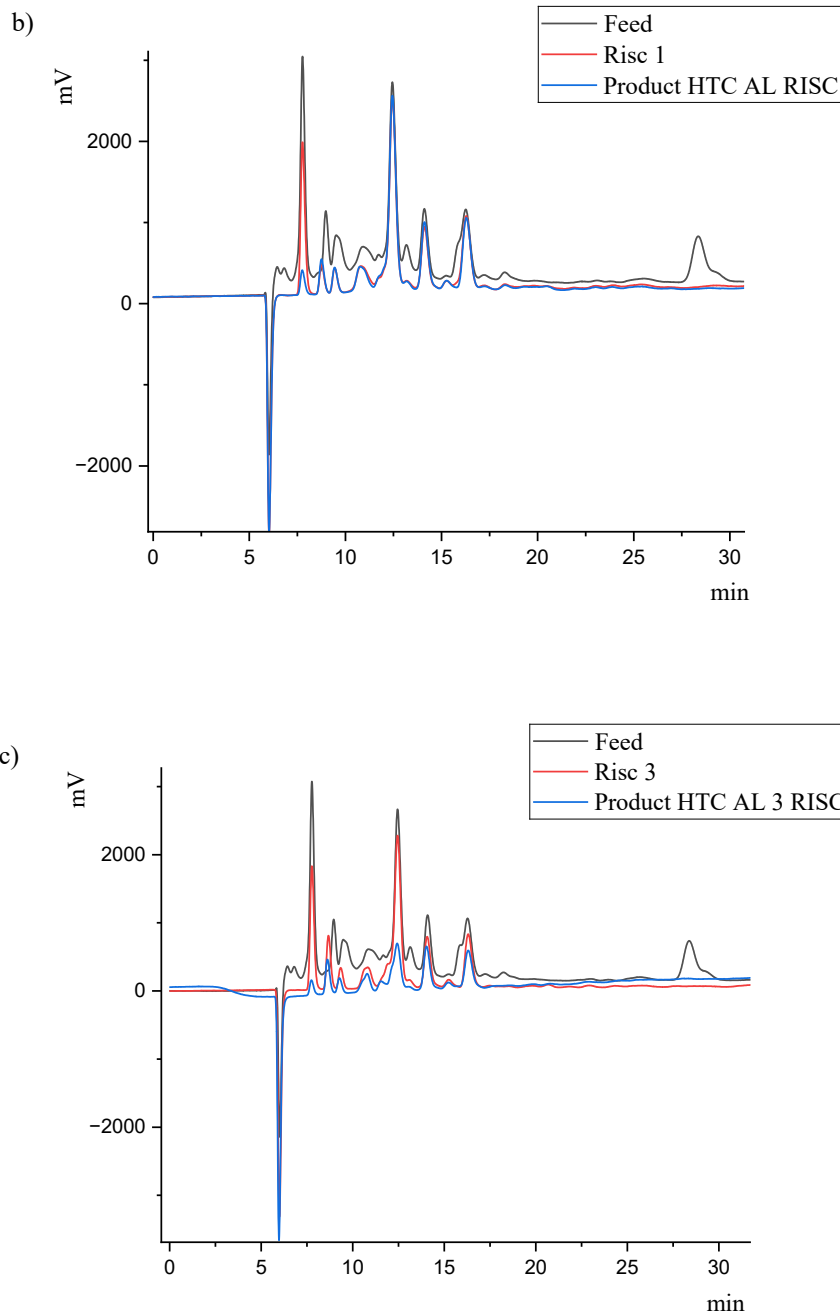


Figura 6.10: Cromatogrammi HPLC relativi alle prove: a) HTC AL: alimentazione e prodotto; b) HTC AL RISC: alimentazione, prodotto liquido ottenuto dal riscaldamento, prodotto; c) HTC AL 3 RISC: alimentazione, prodotto liquido ottenuto in seguito ai tre riscaldamenti, prodotto

In Fig. 6.10 sono raffigurati i cromatogrammi ottenuti dalle analisi HPLC di alimentazioni e prodotti di tre delle prove effettuate.

In particolare in Fig. 6.10a sono raffigurati i cromatogrammi dei campioni in fase liquida prelevati dalla prova eseguita ad una temperatura di 270 °C ed un tempo di reazione pari ad 1h; in Fig. 6.10b sono presenti quelli relativi alla prova HTC AL RISC ed infine la Fig. 6.10c mostra i risultati ottenuti dal test HTC AL 3 RISC.

Il picco corrispondente ad un tempo di circa 28 min, attribuibile al 5-HMF, è l'unico che, in seguito ad un trattamento termico, con o senza catalizzatore, ha subito un drastico calo, segno della completa conversione del componente.

È possibile notare come il primo picco abbia subito una lieve riduzione in seguito all'esecuzione dei preriscaldamenti, ed un calo maggiore in presenza del catalizzatore.

D'altra parte, per quanto riguarda i picchi restanti, per i primi due test non sono state individuate conversioni apprezzabili, non mostrando grandi differenze tra ciò che è stato presente nell'alimentazione e ciò che è stato ottenuto nei prodotti.

Fa eccezione il caso di HTC AL 3 RISC: in Fig. 6.11 sono stati presentati i cromatogrammi relativi alle analisi HPLC dei tre prodotti delle tre reazioni effettuate e presentate, e da questi è stato possibile individuare come l'ultimo test effettuato abbia portato a maggiori riduzioni dei composti presenti.

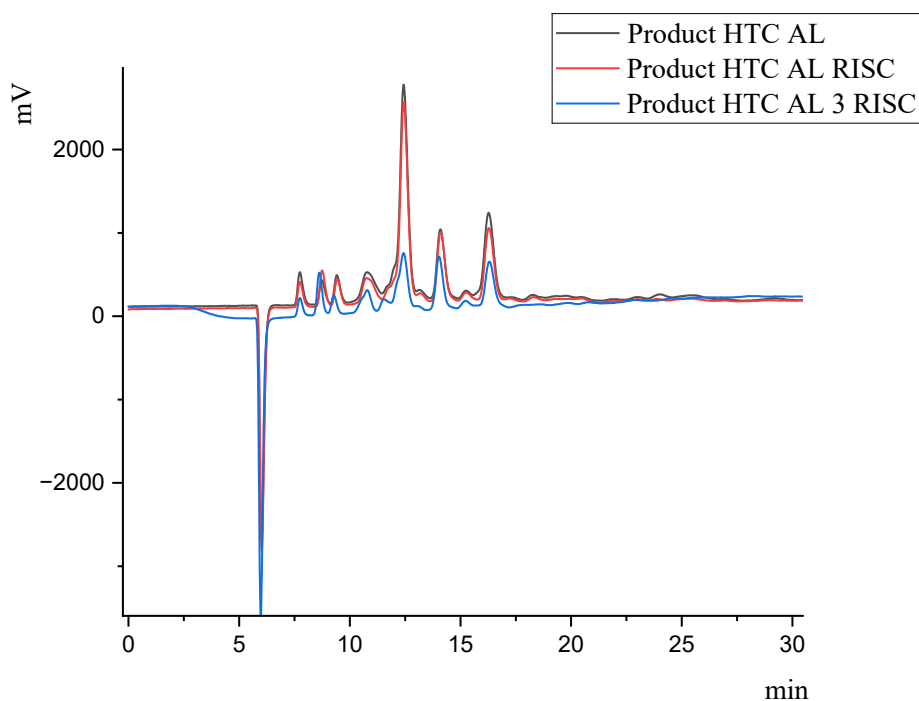


Figura 6.11: Confronto cromatogrammi HPLC di soli prodotti ottenuti dalle seguenti prove: HTC AL, HTC AL RISC, HTC AL 3 RISC

6.2.2 Valutazione della disattivazione del catalizzatore

A conclusione di ogni prova, il prodotto liquido è stato filtrato e recuperato per effettuare successive analisi, ed il residuo solido posto in stufa a 105 °C per una durata di una notte.

In particolare, la quantità raccolta di quest'ultimo è stata pari alla somma di due contributi:

- Solido presente in fase liquida
- Solido aderito alla girante in fase di reazione e recuperato tramite una spatola

I primi quattro test effettuati (HTC SS, HTC AL) con Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, hanno portato alla formazione di una fase solida che, aderita al catalizzatore, ne ha determinato un aumento di massa. In Tab. 6.8 sono presenti i valori in g di residuo solido recuperato per ognuna di tali prove.

Tabella 6.8 : Solido raccolto in g durante le prove di APR con HTC SS ed HTC AL con: a) Pt/Al₂O₃ e b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Solido raccolto (g)
HTC SS	0,242
HTC AL	0,275

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Solido raccolto (g)
HTC SS	0,2339
HTC AL	0,2976

Da tali dati si riconosce come il feed legato alle microalghe sia quello che comporta la formazione di una maggiore massa di solido aderita al catalizzatore, comportando un aumento del peso di quest'ultimo di un fattore del circa 30%, avendo in ingresso al sistema reattoristico una massa di sostanza catalitica pari a 200 mg.

a)



b)



Figura 6.12 : Girante post reazione catalizzata da Pt/Al₂O₃ di a) HTC SS; b) HTC AL

Dalle immagini raffiguranti la girante a conclusione delle reazioni catalizzate da Pt (Fig. 6.12) si è presentato evidente come il processo di APR a cui è stata sottoposta la soluzione derivante da HTC di microalghe, comporti un maggiore sporcamento dell'agitatore.

La morfologia dei granuli recuperati si è presentata diversa da quella iniziale, caratterizzati da forme etoregenee a causa di accumulo di materia sulla superficie.

Al fine di individuare il grado di disattivazione del catalizzatore, sono stati effettuati dei test di aqueous phase reforming di una molecola standard, quale acido glicolico. I risultati di queste prove con catalizzatore esausto sono state confrontate con ciò che, d'altra parte, è stato ottenuto, a parità di condizioni operative, con un catalizzatore commerciale fresco.

La reazione è stata condotta ad una temperatura di 270 °C, una pressione iniziale di 2 barg ed un tempo di reazione di 1 ora, durante la quale la rotazione della girante è stata posta a 400 rpm.

L'alimentazione è costituita da una miscela all'1%wt. di acido glicolico, su una base di 75 g di acqua distillata, con una quantità di catalizzatore pari a 100 mg.

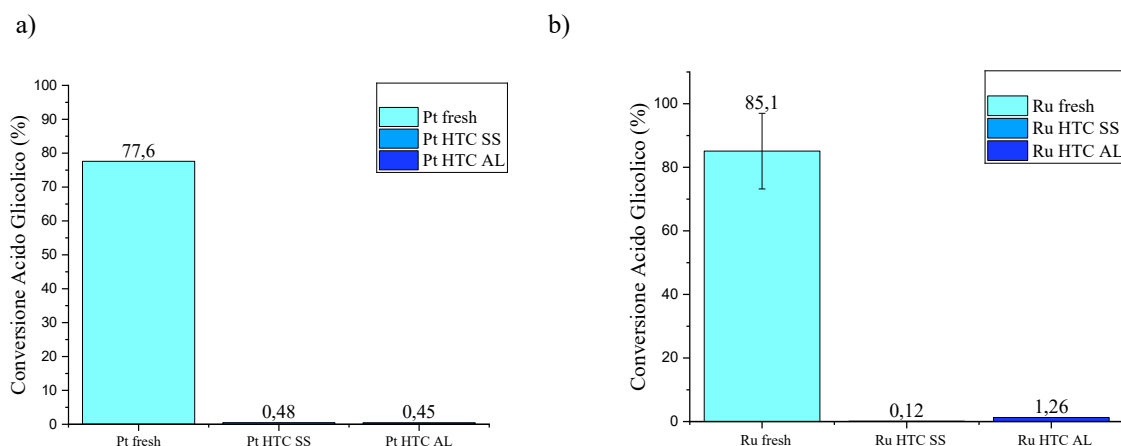


Figura 6.13 : Conversione di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore 'fresh' ed esausto, rispettivamente a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

Appare evidente (Fig. 6.13) come i catalizzatori esausti derivanti da reazioni di APR con acque reali si siano completamente disattivati durante tale reazione, comportando una conversione nulla di acido glicolico.

La fase liquida ottenuta, inoltre presenta un colorazione marrone scuro, nettamente differente dalla miscela incolore rilevata in seguito alla reazione con catalizzatore fresco (Fig. 6.14). Nonostante il colore ottenuto, dall'analisi HPLC di tali soluzioni post reazione, non è stata individuata la presenza di componenti rilevanti, ad eccezione di acido glicolico ed acetico.

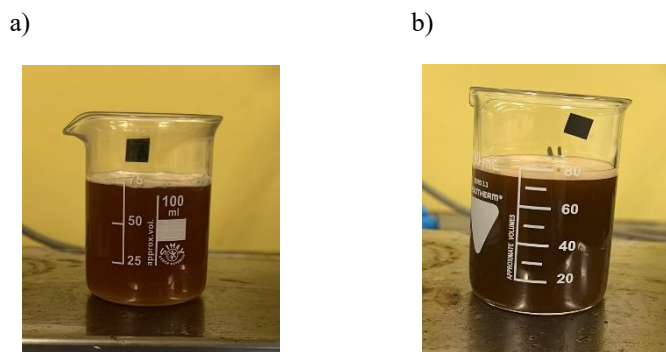


Figura 6.14 : Particolare delle soluzioni post reazione APR di acido glicolico all'1% wt., catalizzate da Pt esausto, recuperato da prove di APR di: a) HTC SS; b) HTC AL

La produzione di gas da tali reazioni, presente in Tab. 6.9, è stata estremamente bassa, rispecchiando i risultati di conversione del componente standard, ed ha ottenuto una composizione percentuale presente in Tab. 6.10.

Tabella 6.9: mmol di gas prodotti dalle reazioni APR di 1%wt di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC SS ed HTC AL, con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/ Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Gas prodotto (mmol)
Fresh	21,2
HTC SS	0,483
HTC AL	0,868

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Gas prodotto (mmol)
Fresh	24,3±2,98
HTC SS	0,525
HTC AL	0,439

Tabella 6.10 : Composizione gas prodotto dalle reazioni APR di 1%wt. di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC SS ed HTC AL, con: a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

a)

Test Pt/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Fresh	62,2	0,21	0,52	37,1	0	0,01	0	1,676
HTC SS	29,3	0	4,77	65,9	0	0	0	0,445
HTC AL	40,9	0	4,42	54,7	0	0	0	0,747

b)

Test Ru/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Fresh	49,7±2,6	6,48±0,41	1,99±0,02	41,5±2,6	0	0,12±0	0,02±0,01	1,211±0,13
HTC SS	44,2	0	6,2	49,6	0	0	0	0,891
HTC AL	35,2	0	4,67	60,1	0	0	0	0,586

La fase gas ottenuta con i catalizzatori esausti è costituita in maggior luogo da anidride carbonica, seguita da idrogeno ed infine monossido di carbonio ed, a differenza delle reazioni APR di una soluzione di acido glicolico, con catalizzatore commerciale fresco, non è stata caratterizzata dalla presenza di alcani, quali metano, etano e propano, condizione che si riflette in un valore di distribuzione gas ad idrogeno pari al 100% in suddetti test.

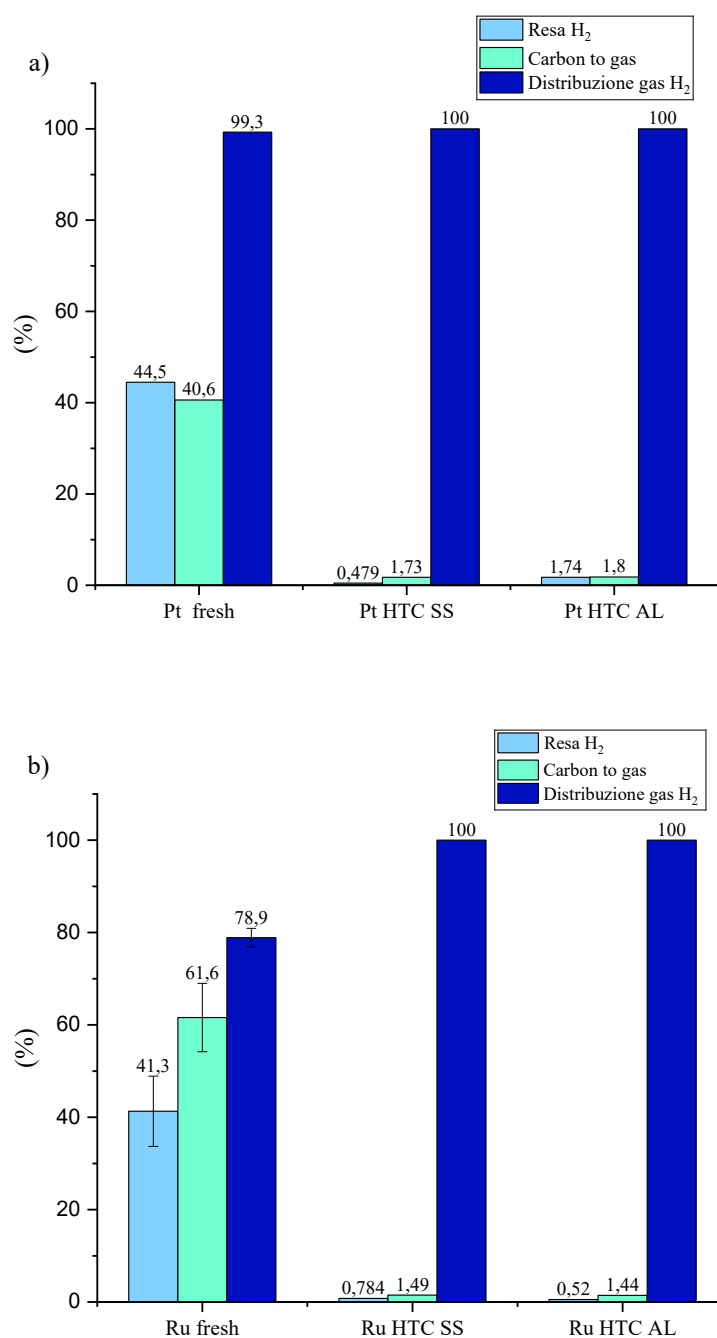


Figura 6.15 : Resa H₂, CtoG e distribuzione gas H₂ ottenuti dalle reazioni APR di 1%wt di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC SS ed HTC AL, con a) Pt/Al₂O₃; b) Ru/Al₂O₃

I parametri identificati in seguito sono stati: resa ad idrogeno, carbon to gas e distribuzione dell'idrogeno in fase gas, presenti in Fig. 6.15.

Così come i dati precedenti, anche quest'ultimi hanno confermato come la presenza del catalizzatore non abbia avuto alcun effetto sulla reazione desiderata, quale aqueous phase reforming.

Infine è stato valutato ed analizzato il check del carbonio tra alimentazione e prodotti, quali gas e liquidi. Questo parametro ha raggiunto, in tutti e 4 i test, un valore maggiore del 100%, e ciò ha fatto supporre ad una deposizione sul catalizzatore esausto di materiale organico.

Per cui la reazione di APR effettuata su acque reali, senza alcun pretrattamento, e la conseguente formazione di residui solidi hanno portato alla completa disattivazione del catalizzatore in esercizio.

I test effettuati successivamente hanno avuto come obiettivo anche quello di ridurre tale produzione di solidi, al fine di ridurre il processo di disattivazione dello stesso catalizzatore.

Tabella 6.11 : Solido raccolto in g durante le prove di APR HTC AL

Test Ru/Al ₂ O ₃	Solido raccolto (g)
HTC AL	0,2976
HTC AL (EtOH)	0,2234
HTC AL (230 °C 6h)	0,2963
HTC AL (3h)	0,2678
HTC AL RISC	0,2239
HTC AL 3 RISC	0,1868

In Tab. 6.11 sono presenti i valori in g dei solidi raccolti in seguito ad ogni prova.

In particolare, in una delle operazioni conseguite, è stato raccolto il catalizzatore esausto di un test di APR su HTC AL, senza alcun pretrattamento, ad una temperatura di 270 °C per un tempo di reazione di un'ora, e posto in stufa. Il solido recuperato, di massa pari a 0,2865 g, è stato posto in un becher con 30 ml di etanolo ed in agitazione per un tempo di 30 min (Fig. 6.16).

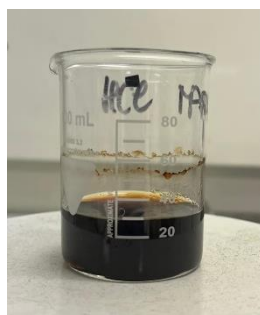


Figura 6.16: Particolare di residuo solido raccolto, immerso in etanolo e posto in agitazione

In seguito tale sistema è stato filtrato, lavato con acqua distillata ed il catalizzatore esausto è stato posto nuovamente in stufa. La massa raccolta in seguito all'azione di etanolo è di 0,2234 g, ottenendo una riduzione del peso iniziale del 22%.

Il raggiungimento di una temperatura di reazione inferiore (230 °C), non sembra avere avuto alcun effetto differente sulla formazione del solido durante il processo di reazione, contrariamente a quanto avvenuto nei test di APR condotti da Pipitone et al³⁷, in seguito ai quali, la produzione di solido è aumentata al diminuire della temperatura di reazione.

Anche i pretrattamenti termici hanno condotto alla formazione di residui solidi, la cui massa è stata individuata in sezione 6.2.1.

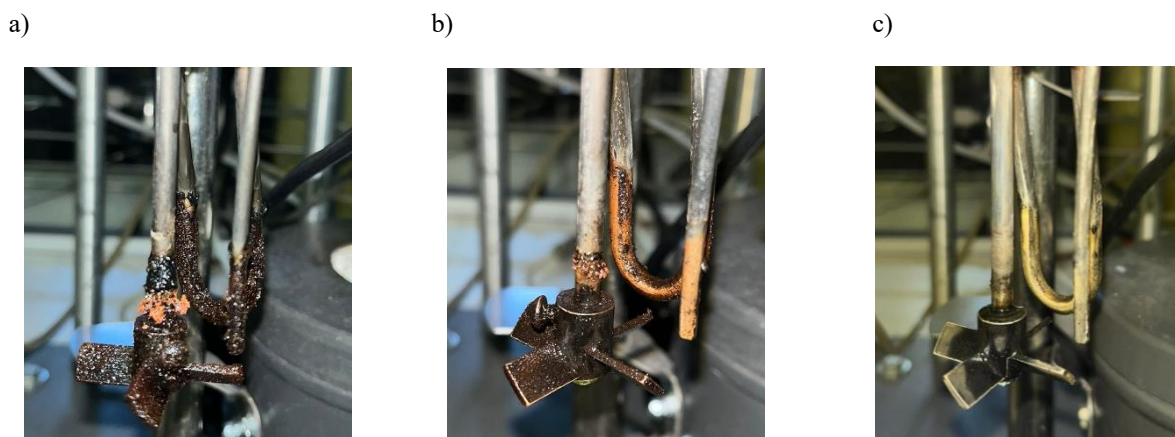


Figura 6.17: Girante post reazione catalizzata da Ru/Al₂O₃ di a) HTC AL (230°C 6h); b) HTC AL RISC; c) HTC AL 3 RISC

Dalla Fig. 6.17 si nota visivamente, dal grado di sporco della girante, come la quantità di solido formata ed aderita a quest'ultima, si sia ridotta, con l'azione dei preriscaldamenti. Difatti, in seguito alla prova *HTC AL 3 RISC*, il solido recuperato è stato unicamente quello presente in fase liquida, la cui massa è stata pari a 0,1868 g.

I catalizzatori recuperati da tali prove sono stati testati in reazioni di APR di soluzione all'1%wt. di acido glicolico, seguendo le condizioni operative viste nei casi precedenti.

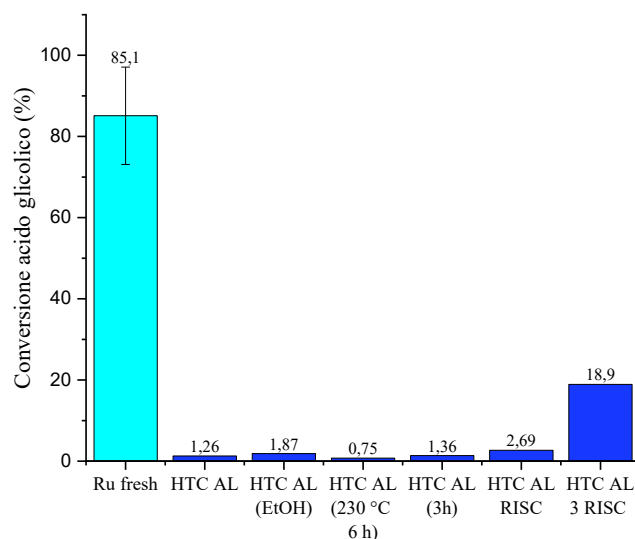


Figura 6.18 : Conversione di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore 'fresh' ed esausto, da test con HTC AL e Ru/Al₂O₃

Dai valori ottenuti di conversione di acido glicolico in Fig. 6.18 si può constatare come l'azione dell'etanolo non sia stata efficace nel processo di 'pulizia' del solido, in quanto il parametro analizzato è risultato estremamente basso, non discostandosi dai precedenti.

È stato individuato un miglioramento, caratterizzato da un valore di conversione di acido glicolico maggiore di un ordine di grandezza, con i test conseguenti i tre preriscaldamenti, in particolar modo il Ru recuperato dalla prova di 3 h, ha permesso di raggiungere una quantità percentuale del parametro analizzato del 19%.

Tali risultati si rispecchiano nel colore della fase liquida post reazione: per quanto riguarda il test conseguente i tre riscaldamenti ed una reazione da un'ora, la soluzione si è presentata con una colorazione più chiara delle precedenti ottenute (Fig 6.19c).

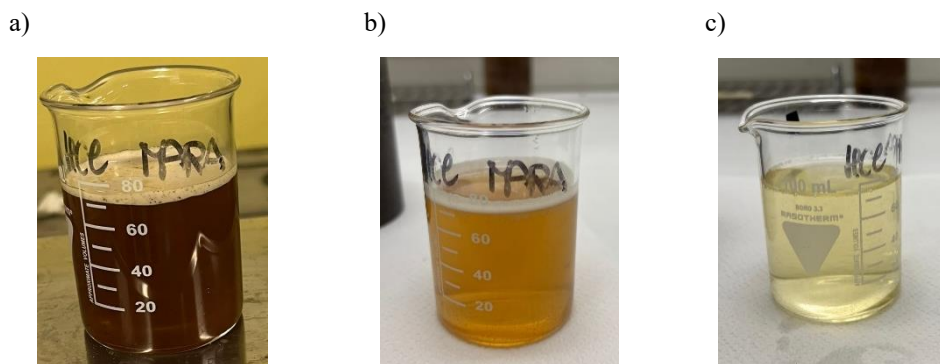


Figura 6.19 : Particolare delle soluzioni post reazione APR di acido glicolico all'1% wt., catalizzate da Ru esausto, recuperato da prove di APR da a) HTC AL (230°C 6h); b) HTC AL RISC; c) HTC AL 3 RISC

La fase gas ottenuta è risultata, in termini di mmol prodotti presenti in Tab. 6.12, minima nei primi test effettuati, aumentando il valore di un ordine di grandezza con i casi preceduti da trattamenti termici.

Tabella 6.12: mmol di gas prodotti dalle reazioni APR di 1%wt. di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC AL

Test Ru/Al ₂ O ₃	Gas prodotto (mmol)
Fresh	24,3±2,98
HTC AL	0,439
HTC AL (EtOH)	1,04
HTC AL (230 °C 6h)	0,495
HTC AL (3h)	0,696
HTC AL RISC	0,959
HTC AL 3 RISC	6,44

Le concentrazioni in percentuale dei componenti del gas prodotto sono presenti in Tab. 6.13. Esse, unica eccezione il test HTC AL, non si discostano in maniera decisiva dalla prova con Rutenio 'fresh'. La fase gas relativa alla prova in cui il catalizzatore esausto ha presentato prestazioni migliori, è stata caratterizzata da un rapporto H₂/CO₂ pari a 1,34, valore analogo a ciò che è stato ottenuto con il Rutenio fresco. Inoltre gli alcani, quali metano ed etano, assenti nelle prove precedenti, sono presenti comportando quindi, un valore di distribuzione gas ad idrogeno inferiore al 100% e pari al 94,6%.

I valori di resa e carbon to gas risultano prossimi all'unità per gran parte dei test, ad eccezione di HTC AL 3 RISC, prova che ha permesso il raggiungimento di un valore di resa pari a 12,2% e CtoG di 14,6% (Fig. 6.20).

Tabella 6.13: Composizione gas prodotto dalle reazioni APR di 1%wt di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR di HTC AL

Test Ru/Al ₂ O ₃	Concentrazione Gas (%)							H ₂ / CO ₂
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Fresh	49,7±2,6	6,48±0,41	1,99±0,02	41,5±2,6	0	0,12±0	0,02±0,01	1,211±0,13
HTC AL	35,2	0	4,67	60,1	0	0	0	0,586
HTC AL (EtOH)	48,4	0	2,61	48,9	0	0,03	0	0,988
HTC AL (230 °C 6h)	43,2	0	4,85	51,9	0	0	0	0,833
HTC AL (3h)	51,9	0	5,15	42,1	0,36	0,06	0,5	1,23
HTC AL RISC	50,2	0	3,38	46,4	0	0	0	1,082
HTC AL 3 RISC	55,3	1,54	2	41,2	0	0,03	0	1,342

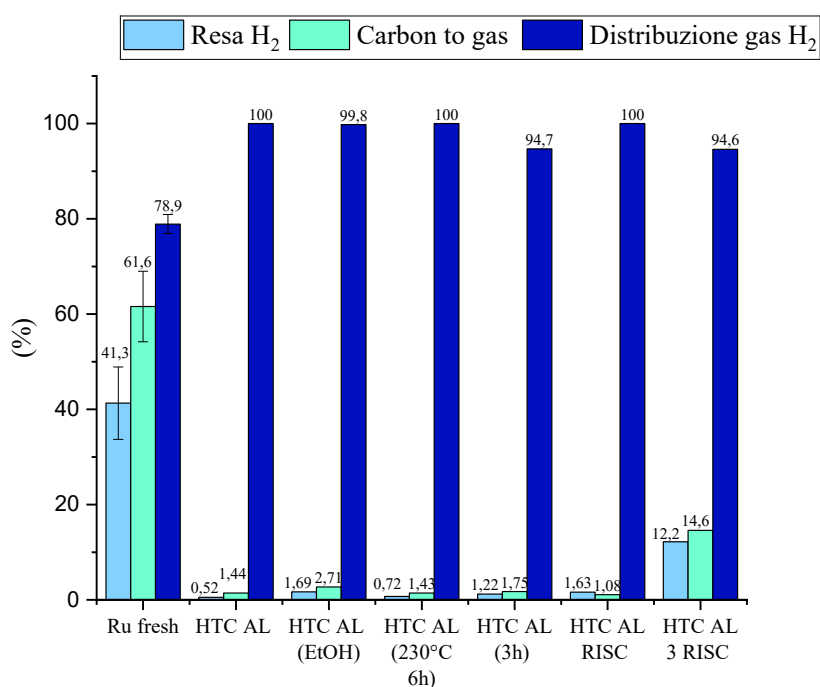


Figura 6.20 : Resa H₂, CtoG e distribuzione gas H₂ ottenuti dalle reazioni APR di 1%wt di acido glicolico in test effettuati con catalizzatore fresh ed esausto da APR HTC AL

7. Conclusioni

Le biomasse di scarto rappresentano un'alternativa potenzialmente sostenibile alla produzione di energia e combustibili, tramite processi termochimici. Tra quest'ultimi, la carbonizzazione idrotermale (HTC) permette di ottenere una fase solida (*hydrochar*), ricca in carbonio, una fase gassosa, principalmente CO₂, ed un sottoprodotto liquido acquoso, abbondante in componenti organiche.

Il presente lavoro ha avuto come obiettivo quello di studiare il trattamento di tale fase acquosa, prodotta da HTC di fanghi di depurazione e di microalghe, tramite *aqueous phase reforming* (APR), al fine di convertire i composti organici in H₂, CO₂ ed alcani.

Una fase preliminare dello studio è stata indirizzata alla caratterizzazione di queste acque, seguendo ricerche precedenti, con l'obiettivo di identificare i componenti principali e creare miscele sintetiche in grado di simulare il comportamento delle sostanze presenti nelle fasi acquose reali. I test iniziali su APR sono stati condotti utilizzando componenti sintetici, quali acido glicolico ed acido acetico all'1%wt., a 270 °C per un'ora, confrontando l'azione di due catalizzatori, 5% Pt/Al₂O₃ e 5% Ru/Al₂O₃. I risultati hanno evidenziato come il Ru sia più efficace nell'attivare l'acido acetico. Per quanto riguarda l'acido glicolico, le reazioni con entrambi i catalizzatori hanno avuto conversioni simili, circa del 78%, e rese di H₂ elevate (38,6% per Pt e 40,3% per Ru). Per quest'ultimo componente è stata valutata l'influenza, sulle prestazioni di APR, dell'aggiunta di NaCl in quantità pari all'0,1%wt. con Pt e 0,2%wt. con Ru, e di un composto azotato, quale glicina in quantità equimolare al glicolico. L'aggiunta di questi additivi ha portato a riduzioni nelle prestazioni di tale reazione: la conversione di acido glicolico ha raggiunto circa il 50% nei test con Pt, ed il 34% con Ru.

In una seconda fase del lavoro, sono state sottoposte alla reazione di APR, le acque derivanti da HTC di fanghi di depurazione e microalghe, riscontrando in quest'ultima l'alimentazione che ha consentito prestazioni maggiormente promettenti, ottenendo 14,2 mmol H₂/mol C_{feed}. Per tal motivo, sono state condotte delle prove di APR della soluzione da microalghe, catalizzate da Ru, a temperature e tempi di reazione diversi (230, 270 °C e 1,3,6 h rispettivamente), o con aggiunta di un adsorbente, quale carbone attivo, o con pretrattamenti termici. In particolare solo quest'ultima condizione, seguita da una reazione con tempo pari a 3 h, ha permesso di ottenere prestazioni maggiori, raggiungendo un valore di produttività ad H₂ pari a 58,7 mmol H₂/mol C_{feed}, ed una di metano di 7,88 mmol CH₄/mol C_{feed}. I preriscaldamenti, difatti hanno ridotto la produzione di un solido, che, depositandosi sul catalizzatore durante la fase di reazione, ne causa la disattivazione. Questo fenomeno è stato indagato con reazione APR di 1%wt. di acido glicolico, impiegando il Ru recuperato dalle prove precedentemente effettuate. I risultati hanno mostrato una conversione del composto e una resa ad idrogeno intorno all'1-2%, indicando una completa disattivazione della componente catalitica; l'unica eccezione è rappresentata dal Ru, recuperato dalla reazione APR di fase acquosa da HTC di microalghe, preceduta dai riscaldamenti, che ha portato ad una conversione del glicolico del 19%.

Per cui è stato mostrato come l'introduzione di trattamenti termici antecedenti la reazione APR, ne comporti un miglioramento nelle prestazioni.

I prossimi sviluppi saranno indirizzati verso una fase di caratterizzazione più accurata delle acque reali. Identificando i principali componenti, sarà possibile intraprendere studi specifici e mirati alla riduzione della formazione di fase solida, responsabile della disattivazione del catalizzatore.

Bibliografia

- ¹ UNFCCC (2008) Kyoto protocol reference manual on accounting of emissions and assigned amount. https://unfccc.int/resource/docs/publications/08_unfccc_kp_ref_manual.pdf. Accessed 22 Dec 2019
- ² Xi-Liu Y., Qing-Xian G., ‘Contributions of natural systems and human activity to greenhouse gas emissions’, *Climate Change Research* **9** (2018), 243-252
- ³ IPCC, 2023: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp.1-34
- ⁴ 2023 global summary (<https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202313>)
- ⁵ Crawford E., ‘Arrhenius’ 1896 Model of the Greenhouse Effect in Context’, *Royal Swedish Academy of Sciences* **26** (1997), 6-11
- ⁶ United Nations, UN-FCCC, 1998, Kyoto Protocol to The United Nations Framework Convention on Climate Change, Articolo 3 Paragrafo 1.
- ⁷ Fawzy S., Osman A. I., Doran J., Rooney D. W., ‘Strategies for mitigation of climate change: a review’, *Environmental Chemistry Letters* (2020) **18**:2069-2094
- ⁸ Nieto J., Carpintero O., Miguel L. J., Less than 2 °C? An economic environmental evaluation of the Paris Agreement. *Ecological Economy* (2018), 146:69–84.
- ⁹ Höök M., Tang X., ‘Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review’, *Energy Policy* **52** (2013), 797-809
- ¹⁰ Shafiee S., Topal E., ‘When will fossil fuel reserves be diminished?’, *Energy Policy* **37** (2009) 181–189
- ¹¹ McKendry P., ‘Energy production from biomass (part 1): overview of biomass’, *Bioresource Technology* **83** (2002), 37-46
- ¹² Oliveira I., Blöhse D., Ramke H.G., ‘Hydrothermal carbonization of agricultural residues’, *Bioresource Technology* **142** (2013), 138-146
- ¹³ Funke A., Ziegler F., ‘Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanism for process engineering’, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* (2010) **4**:160-177
- ¹⁴ Nguyen T.A.H., Bui T.H, Guo W.S., Ngo H.H., ‘Valorization of the aqueous phase from hydrothermal carbonization of different feedstock: Challenges and perspectives’, *Chemical Engineering Journal* **472** (2023), 144802
- ¹⁵ Celletti S., Lanz M., Bergamo A., Benedetti V., Basso D., Baratieri M., Cesco S., Mimmo T., ‘Evaluating the Aqueous Phase From Hydrthermal Carbonization of Cow Manure Digestate as Possible fertilizer Solution for Plant Growth’, *Front. Plant Sci.* (2021), **12**:687434
- ¹⁶ Lucian M., Fiori L., ‘Hydrothermal carbonization of waste biomass: process design, modeling, energy efficiency and cost analysis’, *Energies* (2017), **10**:211
- ¹⁷ Elaigwu S., Rocher V., Kyriakou G., Greenway G. M., ‘Removal of Pb⁺ and Cd⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell’, *J. Ind. Eng. Chem.* **20** (2014), 3467-3473
- ¹⁸ Maniscalco M. P., Volpe M., Messineo A., ‘Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review’, *Energies* (2020), **13**:4098
- ¹⁹ R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumestic, A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of

oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **56** (2005), 171-186

²⁰ Coronado I., Stekrova M., Reinikainen M., Simell P., Lefferts L., Lehtonen J., 'A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions', *International Journal of Hydrogen Energy* **41** (2016), 11003-11032

²¹ Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D., Dumestic J.A., 'Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental* **43** (2003), 13-26

²² Lehnert K., Claus P., 'Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol', *Catalysis Communications* **9** (2008) 2543-2546

²³ Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A., Lercher J.A., 'Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol', *Journal of Catalysis* **269** (2010), 411-420

²⁴ SHIMADZU ON-LINE TOC-VCSH. [Online]. Available:

<https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/tocv-csh.html>, consulted on 12/09/2020

²⁵ Wilk M., 'A novel method of sewage sludge pre-treatment-HTC', *E3S Web of Conferences*, **10** (2016), 00103

²⁶ Meisel K., Clemens A., Fühner C., Breulmann M., Majer S., Thrän D., 'Comparative Life Cycle Assessment of HTC Concepts Valorizing Sewage Sludge for Energetic and Agricultural Use', *Energies* **12** (2019), 786

²⁷ Xu Z.-X., Ma X.-Q., Zhou J., Duan P.-G., Zhou W.-Y., Ahmad A., Luque R., 'The influence of key reactions during hydrothermal carbonization of sewage sludge on aqueous phase properties: A review', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **167** (2022), 105678

²⁸ Xu Z.-X., Song H., Li P.-J., He Z.-X., Wang Q., Duan P.-G., 'Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effect of aqueous phase recycling', *Chemical Engineering Journal*, **387** (2020), 123410

²⁹ U.S. DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Biomass Program. *National Algal Biofuels Technology Roadmap*, U.S. DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Biomass Program: Washington, DC, USA, 2010; pp. 1-140

³⁰ Algaebase.org

³¹ Yew G.Y., Lee S.Y., Show P.L., Tao Y., Law C.L., Nguyen T.T.C., Chang J.S., 'Recent advances in algae biodiesel production: From upstream cultivation to downstream processing', *Bioresource Technology Reports* **7** (2019), 100227

³² Broch A., Jena U., Hoekman S.K., Langford J., 'Analysis of Solid and Aqueous Phase Products from Hydrothermal Carbonization of Whole and Lipid-Extracted Algae', *Energies* **7** (2014), 62-79

³³ Khoo C.G., Lam M.K., Mohamed A.R., Lee K.T., 'Hydrochar production from high-ash low-lipid microalgal biomass via hydrothermal carbonization: Effects of operational parameters and products characterization', *Environmental Research* **188** (2020), 109828

³⁴ Tsarpali M., Arora N., Kuhn J. N., Philippidis G. P., 'Beneficial use of the aqueous phase generated during hydrothermal carbonization of algae as nutrient source for algae cultivation', *Algal Research* **60** (2021), 102485

³⁵ Broch A., Jena U., Hoekman S., Langford J., 'Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae', *Energies* **7** (2012) 62-79

³⁶ Levine R.B., Samboli Sierra C.O., Hockstad R., Obeid W., Hatcher P.G., Savage P.E., 'The Use of Hydrothermal Carbonization to Recycle Nutrients in Algal Biofuel Production', *Environmental Progress & Sustainable Energy* **32** (2013), 4

³⁷ Watson J., Wang T., Si B., Chen W.T., Aierzhati A., Zhang Y., 'Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: pathways towards commercial viability', *Progress in Energy and Combustion Science* **77** (2020) 100819

-
- ³⁸ Gai C., Zhang Y., Chen W.T., Zhou Y., Schideman L., Zhang P., Tommaso G., Kuo C.T., Dong Y., 'Characterization of aqueous phase from the hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa*', *Bioresource Technology* **184** (2015) 328-335
- ³⁹ Maddi B., Panisko E., Wietsma T., Lemmon T., Swita M., Albrecht K., Howe D., 'Quantitative Characterization of the aqueous phase fraction from hydrothermal liquefaction of algae', *Biomass and Bioenergy* **93** (2016) 122-130
- ⁴⁰ Costanzo W., Jena U., Hilten R., Das K.C., Kastner J.R., 'Low temperature hydrothermal pretreatment of algae to reduce nitrogen heteroatoms and generate nutrient recycle streams', *Algal Research* **12** (2015), 377-387
- ⁴¹ Tommaso G., Chen W.T., Li P., Schideman L., Zhang Y., 'Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae', *Bioresource Technology* **178** (2015), 139-146
- ⁴² Barreiro D.L., Riede S., Hornung U., Kruse A., Prins W., 'Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil', *Algal Research* **12** (2015), 206-212
- ⁴³ Zoppi G., Pipitone G., Galletti C., Rizzo A.M., Chiaramonti D., Pirone R., Bensaid S., 'Aqueous phase reforming of lignin-rich hydrothermal liquefaction by-products: A study on catalyst deactivation', *Catalysis Today* **365** (2021) 206-213
- ⁴⁴ Lehnert K., Claus P., 'Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol', *Catalysis Communications* **9** (2008) 2543-2546
- ⁴⁵ Pipitone G., Hensley A.J.R., Omoniyi A., Zoppi G., Pirone R., Bensaid S., 'Unravelling competitive adsorption phenomena in the aqueous phase reforming of carboxylic acids on Pt catalysts: An experimental and theoretical study', *Chemical Engineering Journal* **482** (2024) 148902
- ⁴⁶ De Vlieger D.J.M., Mojet B.L., Lefferts L., Seshan K., 'Aqueous Phase Reforming of ethylene glycol – Role of intermediates in catalyst performance', *Journal of Catalysis* **292** (2012) 239-245
- ⁴⁷ Nozawa T., Mizukoshi Y., Yoshida A., Naito S., 'Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO₂ supported Ru catalysts', *Applied catalysis B: Environmental* **146** (2014) 221-226
- ⁴⁸ Kalekar V.N., Vaidya P.D., 'Hydrogen production from aqueous-phase reforming of glycerol, sorbitol, and glycine over Pt/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed reactor', *International Journal of Chemical Kinetics*, (2024), 1-13
- ⁴⁹ Oliveira A.S., Sarrión A., Baeza J.A., Diaz E., Calvo L., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., 'Integration of hydrothermal carbonization and aqueous phase reforming for energy recovery from sewage sludge', *Chemical Engineering Journal* **442** (2022), 136301
- ⁵⁰ Pipitone G., Zoppi G., Frattini A., Bocchini S., Pirone R., Bensaid S., 'Aqueous phase reforming of sugar-based biorefinery streams: from the simplicity of model compounds to the complexity of real feeds', *Catalysis Today* **345** (2020), 267-279

Ringraziamenti

A conclusione di questi cinque anni, vorrei ringraziare i professori Samir Bensaid e Raffaele Pirone per avermi dato la possibilità di prendere parte a questo lavoro, riponendo in me fiducia, esprimendo rispetto e comprensione.

Un sincero ringraziamento va rivolto all'ingegnere Giuseppe Pipitone, per avermi guidato con grande disponibilità e presenza durante l'intero progetto, mostrando e trasmettendo, nonostante le numerose difficoltà, il suo entusiasmo per la ricerca scientifica.

Un grazie ad i miei amici e compagni di corso, senza i quali questo percorso non sarebbe stato lo stesso.

Un immenso ringraziamento va alla mia famiglia. Grazie per avermi supportato ed aiutato in ogni momento di difficoltà, per aver condiviso e gioito con me per ogni traguardo raggiunto.