

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Liquefazione idrotermale di biomasse per la produzione di bio-olio



Relatore/i

prof. Samir Bensaïd

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

prof. Raffaele Pirone

Candidato

Leandro Leucci

Marzo 2022

Indice

1	Introduzione.....	5
1.1	Stato dell'arte.....	6
1.1.1	La biomassa.....	6
1.1.2	Le Bioraffinerie.....	10
1.1.3	Processo idrotermale e liquefazione.....	12
1.1.4	Proprietà dell'acqua.....	14
1.1.5	Parametri determinanti nell'HTL.....	16
2	Materiali e metodi.....	19
2.1	Materiali utilizzati e preparazione dei reagenti.....	19
2.2	Reattore batch Parr e inizio della reazione.....	19
2.3	Procedimento di separazione delle fasi prodotte.....	21
2.4	Sistema di analisi.....	25
2.5	Metodo di calcolo.....	29
2.5.1	Calcolo rese massiche e composizione del gas.....	29
2.5.2	Calcolo del bilancio elementare.....	31
3	Risultati sperimentali e discussione.....	35
3.1	Risultati HTL con 5% glucosio.....	35
3.2	Risultati HTL con 5% glicina.....	43
3.3	Risultati HTL con 5% glucosio-5% glicina.....	47
3.4	Risultati HTL da fasi intermedie con 5% glucosio.....	62
3.5	Risultati HTL da fasi intermedie con 5% glucosio - 5% glicina.....	68
3.6	Risultati analisi FTIR.....	74
4	Conclusioni.....	81
	Bibliografia.....	83

1 Introduzione

A partire dalla crisi energetica degli Stati Uniti negli anni 70', dovuta all'esaurimento dei giacimenti di petrolio, l'umanità è stata per la prima volta messa di fronte alle conseguenze delle spregiudicate azioni di modifica del territorio e alterazione degli equilibri fisico-chimici dell'ambiente circostante. Il surriscaldamento globale, il depauperamento delle risorse non rinnovabili quali acqua e combustibili fossili, l'aumento della percentuale di CO₂ in atmosfera, passata da 280 ppm del secolo scorso ai 420 ppm, rilevati dallo studio condotto mensilmente dall'agenzia statunitense NOAA, sono alcuni dei grossi problemi che l'umanità dovrà affrontare nell'immediato, sia dal punto di vista climatico che energetico, attraverso azioni di monitoraggio continuo dell'operato dei vari stati, e fissando obiettivi periodici, nell'ottica del raggiungimento della sostenibilità energetica.

Il REN21 è l'organismo internazionale istituito dalle Nazioni Unite per incentivare le rinnovabili e rappresenta un punto di vista affidabile, basandosi sui dati raccolti da centinaia di contributori in ambito industriale, dalle ONG, dai governi e dal mondo accademico. Nell'ultimo rapporto (GSR 2021), sono state evidenziate alcune considerazioni importanti. Si è registrato un aumento dell'uso delle energie rinnovabili, che passa dal 8.7% del 2009 al 11.2% del 2019, risultando però minoritario nel bilancio globale, poiché l'80.2% della produzione energetica mondiale è ancora legata al trattamento di combustibili fossili, portando ad un record di utilizzo, in quanto la produzione energetica globale è anch'essa aumentata, ormai prossima ai 400 EJ. Gli incentivi economici promessi da aziende e governi per investire nell'economia verde hanno disatteso le aspettative, poiché si continua ad avere investimenti sei volte superiori per i combustibili fossili rispetto a fonti energetiche alternative. Nel rapporto si sottolinea anche come sia conveniente passare alle energie rinnovabili, poiché in diverse regioni del mondo, in particolare aree della Cina, dell'UE, dell'India e degli Stati Uniti, è ora più economico costruire impianti eolici o fotovoltaici piuttosto che mantenere in funzione le centrali elettriche a carbone esistenti. Il REN21 propone inoltre di monitorare le prestazioni dei vari stati, attraverso la quota di energia rinnovabile prodotta, nell'ottica del raggiungimento della neutralità climatica [1].

Un altro punto di vista sulla situazione climatica ed energetica odierna è espresso dall'Agenzia internazionale dell'Energia (IEA), nel rapporto speciale "Net Zero by 2050: a Roadmap for the Global Energy Sector", rilasciato nel maggio 2021 e richiesto dalla Presidenza britannica della Conferenza delle Parti (COP26) della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC). Tale rapporto costituisce uno studio sulle modalità di passaggio a un sistema di energia netta zero entro il 2050, garantendo forniture energetiche accessibili, e consentendo una crescita economica, incentivando un'economia energetica dominata dal rinnovabile. Il percorso proposto dall'IEA prevede un livello di energia prodotta da solare ed eolica entro il 2030, quattro volte superiore al dato del 2020. Le crescenti sfide evidenziate dal rapporto riguardano temi quali la variabilità dell'offerta di alcune fonti rinnovabili, la crescente dipendenza da minerali quali rame, litio, zinco, nickel, manganese, cobalto, le quali comporterebbero l'interruzione dell'approvvigionamento di fonti energetiche, ostacolando il processo di transizione [2].

Riguardo alle differenti fonti alternative per la produzione sostenibile di energia, l'IEA considera le biomasse come uno dei principali protagonisti, in quanto il suo contributo odierno alla domanda di energia globale è cinque volte superiore rispetto al complessivo tra eolico e fotovoltaico, escludendo le tecnologie tradizionali quali ad esempio la combustione, ritenute eccessivamente impattanti sulla salute umana e sull'ambiente. Secondo le stime dell'IEA, nonostante un anomalo declino nel 2020 a causa della pandemia di Covid-19, la

richiesta di biofuel tenderà ad aumentare del 28% nei prossimi cinque anni, e per poter soddisfare tale fabbisogno energetico sono necessarie risorse materiali alternative, quali ad esempio le biomasse, ritenute promettenti in quanto possono essere costituite da materiale di scarto, evitando quindi il contrasto con la catena di alimentazione umana relativo all'utilizzo di fonti di prima generazione, usate nel processo di trattamento dei HVO (Hydrotreated vegetable oil), quest'ultimi ritenuti promettenti precursori per composti ad alto valore energetico come propano, bioetanolo o per composti interessanti dal punto di vista industriale come la nafta [3]. Altro punto a favore dell'utilizzo delle biomasse è l'essere una tecnologia "CO₂ neutral", poiché vi è la re-immissione dello stesso quantitativo di anidride carbonica che è stato assorbito durante il ciclo vita della pianta [4].

L'obiettivo del lavoro di tesi è studiare i meccanismi di reazione relativi al processo di produzione di bio-combustibile tramite sfruttamento delle biomasse, partendo però da una situazione ideale, in cui cioè all'interno del trattamento ci sia un composto modello, ovvero il monomero che compone i bio-polimeri presenti nella biomassa reale, in particolare soffermandosi sull'interazione tra glucosio e glicina. Tale studio viene condotto attraverso l'identificazione dei composti presenti nei vari prodotti di reazione, il tracciamento del carbonio e azoto, l'analisi delle rese massiche e la composizione elementare dei prodotti di reazione.

1.1 Stato dell'arte

1.1.1 La biomassa

Con il termine "biomassa" si identificano diverse forme di materia organica, tutte derivanti da processi di fotosintesi, le quali includono:

- Alberi derivanti da azioni di diradamento e disboscamento;
- Scarti dell'industria del legno, quali segatura, corteccia;
- Colture per fini energetici dette "energy crops", con la distinzione fra colture arabili (per es. cerealicole, oleaginose) e colture lignocellulosiche perenni sia legnose che erbose;
- Scarti agricoli, quali paglia, letame, frutteti, potatura dei vigneti;
- Biomassa da correnti di scarto, come ad esempio la frazione organica dei rifiuti urbani;
- Scarti dell'industria agro-alimentare, per es. gusci di noce, bucce di semi, noccioli delle olive;
- Biomassa acquatica, cioè le alghe;

Una classificazione più generale considera tre tipologie di biomassa, dividendola in biomassa legnosa, biomassa agricola, e biomasse di scarto, le quali danno un diverso contributo alla produzione energetica, come si può vedere dal grafico sottostante (Figura 1.1.1), riguardante lo sfruttamento delle biomasse a fini energetici in Europa nel 2018 [5]:

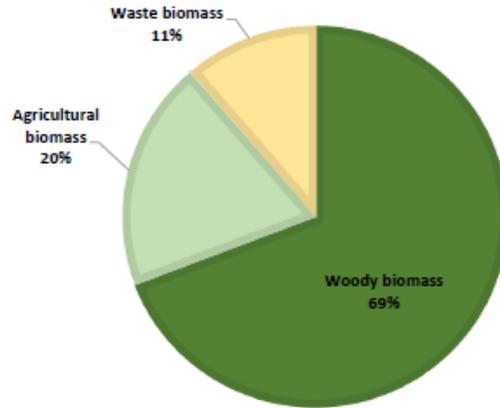


Figura 1.1.1 tratta da [5], tipologia di biomassa sfruttata per fini energetici nel 2018 in Europa.

Dal punto di vista della composizione elementare massica su base secca, le biomasse sono costituite mediamente per il 30-40% di ossigeno, 30-60% di carbonio, 5-6% di idrogeno e per la restante parte (< 1%) da composti inorganici (ceneri), azoto, zolfo e cloro [4]. Il carbonio risulta quindi essere il maggior costituente, derivando dalla fotosintesi della CO₂ atmosferica, e fornisce anche il maggior contributo al potere calorifico della biomassa. La maggiore o minore presenza della lignina contribuisce significativamente alla percentuale di carbonio, e comporta una distinzione fra biomasse erbose e biomasse legnose, come ad esempio i noccioli delle olive, con quest'ultime composte per oltre il 50% di carbonio. Altro costituente importante è l'ossigeno, essendo però un limite nell'utilizzo diretto del bio-olio ottenuto da biomasse, essendo eccessivamente ossigenato rispetto al corrispettivo derivante dai combustibili fossili. Il terzo elemento presente è l'idrogeno, che si manifesta largamente nelle strutture dei carboidrati e dei composti fenolici, maggiormente rilevato nella biomassa legnosa (6-8% d.b). Per quanto riguarda il contenuto di azoto nella biomassa, è necessario considerare il fatto per cui l'impiego massiccio di fertilizzanti nelle colture, ha comportato un aumento della percentuale di nitrati nel suolo, con conseguente maggiore percentuale di azoto nella biomassa erbosa (0.4-1% d.b.). Lo zolfo è anch'esso un importante nutriente per il terreno, ma può essere responsabile di fenomeni di corrosione, inquinamento del syngas prodotto ed emissioni gassose indesiderate [6].

La struttura chimica delle biomasse è caratterizzata dalla presenza principale dei carboidrati in particolare cellulosa (c.a. il 50% su base secca), emicellulosa (c.a. il 10-30% per biomassa legnosa e il 20-40% per biomassa erbosa su base secca) e amido, e dalla lignina (c.a. il 20-40% per biomassa legnosa e il 10-40% per biomassa erbosa su base secca) [7].

La cellulosa (Figura 1.1.2) è il polimero del glucosio, con il legame beta-glicosidico tra il carbonio 1 e 4 di due monomeri contigui. Tale struttura si presenta lineare, non permettendo la formazione di legami ad idrogeno intermolecolari e intramolecolari, con un conseguente alto grado di cristallinità [8], comportando quindi una sua maggiore manifestazione nello stato cristallino. La formula generale è (C₆H₁₀O₅)_n con un peso molecolare compreso fra 300'000 e 500'000, e l'esempio di cellulosa pura è il cotone [9].

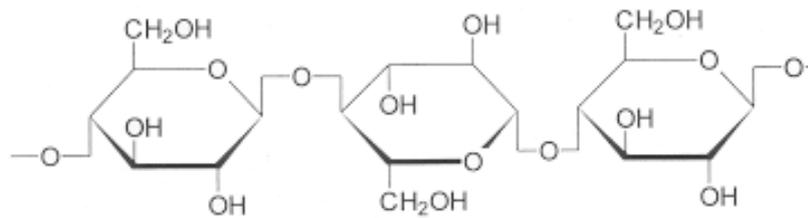


Figura 1.1.2, struttura chimica della cellulosa.

L'emicellulosa (Figura 1.1.3) è un polisaccaride complesso e ramificato composto da diversi monosaccaridi quali xylosio, glucosio, mannosio e galattosio, e presenta un grado di cristallinità più basso della cellulosa [8]. Tra questi il più abbondante è lo xylosio, con una percentuale massica su base secca tra il 10-30%. La formula generale dell'emicellulosa è $(C_5H_8O_4)_n$, organizzandosi come catena monomerica lunga dalle 50 alle 200 unità [9].

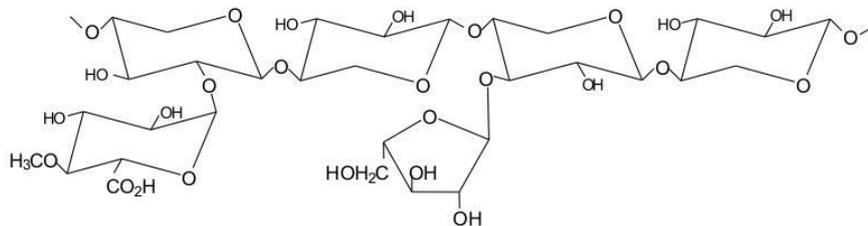


Figura 1.1.3, struttura chimica dell'emicellulosa.

L'amido (Figura 1.1.4) è una catena polimerica costituita dalle 300 alle 600 unità di glucosio, collegate fra loro da legami beta (1-4) e alfa (1-6) glicosidici, non risultando lineare come l'alfa-cellulosa con conseguente maggiore capacità di essere idrolizzata [8].

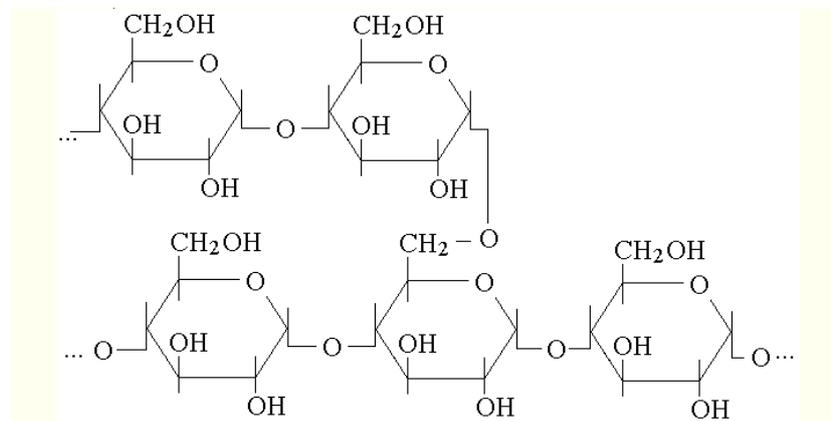


Figura 1.1.4, struttura chimica dell'amido.

La lignina (Figura 1.1.5) è invece un composto altamente ramificato e complesso, costituito da unità fenoliche con numerose sostituzioni, ed è maggiormente presente nella parete cellulare vegetale, manifestandosi spesso in forma lignocellulosica, legandosi con le adiacenti molecole di cellulosa. È estremamente resistente alla conversione biologica e all'azione di diversi agenti chimici, ma è possibile intaccarne la struttura tramite trattamento con acido solforico [9].

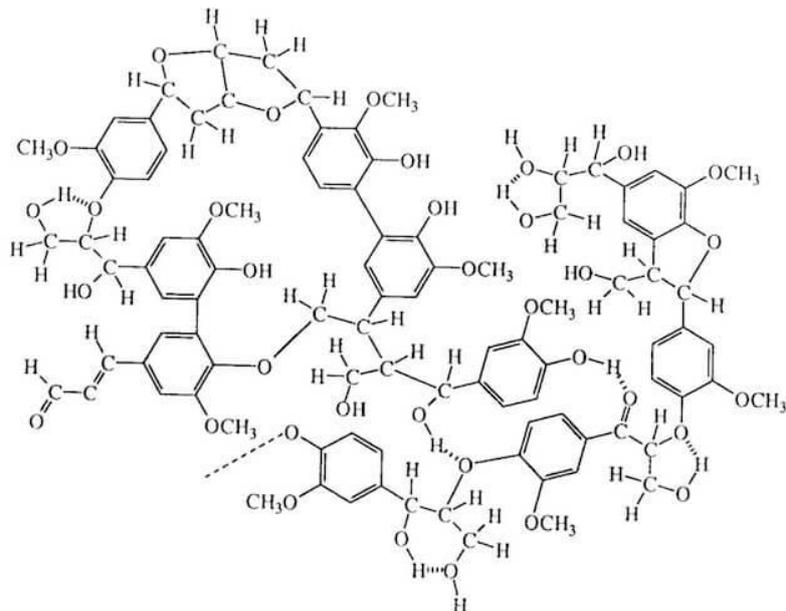


Figura 1.1.5, struttura chimica della lignina.

La presenza lipidica non è da trascurare, poiché risulta essere una frazione consistente nel caso delle microalghe (20%-50% su base secca). In natura i lipidi si presentano come catene alifatiche nella forma di acil-gliceridi, includendo trigliceridi (TAG) (Figura 1.1.6), digliceridi e monogliceridi, e in particolare la frazione lipidica delle piante terrestri presenta il contributo maggiore da parte dei trigliceridi [10]. Biomasse ricche di frazione lipidica, comportano una produzione elevata di fase oleosa, in quanto la prima degradazione dei TAG produce acidi grassi apolari e glicerolo. I primi, grazie alle proprietà dell'acqua nelle condizioni subcritiche della liquefazione, tendono a solubilizzarsi nella fase acquosa, stabilizzandosi e rendendosi disponibili per processi successivi sulla fase oleosa, quale ad esempio la trans-esterificazione per la produzione di bio-diesel [6].

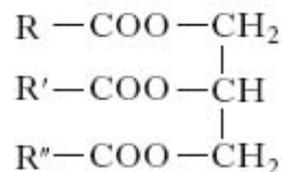


Figura 1.1.6, struttura chimica di un trigliceride.

Altri componenti rintracciabili nella biomassa sono divisibili in “estrattivi”, includendo molecole organiche più piccole quali proteine, acidi e sali, e in “minerali”, cioè la componente inorganica composta da metalli alcalini principalmente potassio, calcio, sodio, magnesio, silicone, fosforo e anche cloro nel caso di biomasse erbose. Il contenuto di inorganici varia da meno del 1% nel legno, al 15% per biomassa erbosa, fino al 25% nel caso di biomassa di scarto, quali residui agricoli e boschivi [7].

Le proteine possono essere caratterizzanti nella definizione di una biomassa, ad esempio per i fanghi di depurazione (facenti parte della più ampia classificazione detta FORSU), potendo essere estratte da processi in cui contaminerebbero il prodotto finale, come nel caso della denitrificazione nel processo produttivo del bioetanolo [11], e utilizzate come fonte

alimentare umana e animale, tramite processi estrattivi presentati in alcuni casi rese del 40-60% rispetto alla concentrazione iniziale [12].

La biomassa presenta quindi una serie di differenze rispetto all'olio estratto da giacimenti fossili, in quanto rappresenta una classe di materiali abbastanza eterogenea, e può essere reperita potenzialmente in qualsiasi area geografica, presentando però una stagionalità nella sua fornitura. Inoltre, presenta una percentuale di ossigeno molto più elevata delle impurità ritrovabili nell'olio grezzo estratto, necessita di una depolimerizzazione prima di poter sfruttare composti quali zuccheri, lipidi, amminoacidi [13].

1.1.2 Le Bioraffinerie

Le raffinerie hanno costituito le fondamenta dell'industria chimica per oltre 70 anni, e ancora oggi l'85% della massa di olio che viene trattata è destinata a fini energetici (combustibili), mentre la restante parte è impiegata nella produzione di 'chemicals' ad alto valore aggiunto. Negli ultimi decenni il settore industriale estrattivo ha subito l'influenza dell'instabilità del prezzo dell'olio, dell'innalzamento dei livelli di inquinamento dovuti alla produzione di gas serra [7] e della prospettiva dell'esaurimento delle fonti di petrolio, a quale si stima possa avvenire tra i 50 e i 70 anni a partire da oggi. Questo scenario ha portato alla ricerca di fonti alternative, nell'ottica del raggiungimento di una "bio-based economy" (BBE), definita dall'IEA come economia basata su fonti non alimentari, a differenza della "bioeconomy" (BE), per la produzione di prodotti chimici, materiali, ed energia, includendo l'industria cartaria e della lavorazione del legno. La crescita della BBE è alimentata da cause di carattere ambientale come la perdita di biodiversità e il depauperamento delle risorse, oltre al problema del conflitto etico nell'utilizzo di aree agricole a scopo energetico e non alimentare, come nel caso della BE. Le bioraffinerie rappresentano la base per la costituzione di una BBE poiché possono fornire sostentamento a tutti i settori economici. Inoltre, presentano dei vantaggi rispetto alle raffinerie tradizionali, in quanto hanno una maggiore capacità e una configurazione più flessibile, permettendo la scelta della linea produttiva in base alla composizione del feedstock, alla capacità dell'impianto e alla domanda del mercato. La produzione può essere cambiata, in funzione della disponibilità stagionale delle biomasse, e una corretta progettazione dell'impianto può portare ad un'influenza positiva sul cambiamento climatico, sulla sicurezza energetica e sullo sviluppo delle aree rurali del pianeta [13].

La classificazione delle bioraffinerie segue differenti criteri: sistemi o modelli, stato di implementazione tecnologica, dimensioni, e alimentazioni, piattaforme, processi e prodotti.

La classificazione per sistemi o modelli definisce [13]:

- Bioraffinerie convenzionali (CBR): bioraffinerie basate su impianti e settori industriali esistenti quali trattamento dello zucchero, dell'amido, degli oli vegetali, del settore alimentare, industria cartaria e della lavorazione del legno, e dell'industria petrolchimica;
- Bioraffinerie "verdi" (GBR): alimentate da biomassa umida ed erbosa;
- Bioraffinerie "whole-crop" (WCBR): alimentata da biomassa secca o macinata, come cereali, mais e grano;
- Bioraffinerie con feedstock lignocellulosico (LCFBR): impianti basati sulla biomassa lignocellulosica, costituita da biopolimeri quali cellulosa, emicellulosa e lignina;
- Bioraffinerie marine (MBR): alimentate da alghe e microalghe;
- Bioraffinerie "two platform concept" (TPCBR): impianti basati su due processi produttivi per il syngas e carboidrati, dove questi ultimi sono ottenuti dalla cellulosa e dall'emicellulosa e il syngas da processi termochimici della lignina;

- Bioraffinerie termochimiche (TCBR): basata su processi quali gassificazione, pirolisi ecc.;

Lo stato di implementazione tecnologica viene applicato come elemento determinante di un'altra possibile classificazione delle bioraffinerie in [13]:

- Bioraffinerie di prima generazione: sfruttano le biomasse derivanti dall'ambiente agricolo e boschivo, quindi zucchero, amido, oli vegetali o grassi animali. In tale categoria sono inclusi gli impianti di conversione delle biomasse zuccherine in bioetanolo, e il processo di transesterificazione da biomasse oleose verso i biodiesel. L'impianto presenta una bassa flessibilità e un basso grado di integrazione, con conseguenti alti costi e alto consumo di fonti destinate all'alimentazione, riproponendo il conflitto etico già precedentemente citato, e impoverendo ulteriormente il suolo;
- Bioraffinerie di seconda generazione: alimentate da biomassa lignocellulosica derivante da residui agricoli, boschivi o da apposite colture, attuano processi di produzione di biocombustibili di seconda generazione quali biodiesel, bioetanolo seguendo le reazioni di Fisher-Tropsch. Gli impianti si presentano con un livello di flessibilità e integrazione intermedio, riducendo la dipendenza da colture alimentari, con miglioramenti quali minori costi di produzione e maggiore efficienza nell'utilizzo del terreno, rispetto alle corrispettive di prima generazione;
- Bioraffinerie di terza generazione: il feedstock prevede scarti agricoli organici e alghe, con processi ad alta flessibilità e grado di integrazione, destinati a una vasta gamma di forme di energia pulita e prodotti. Trattando scarti, presentano il grande vantaggio di valorizzare i rifiuti organici;

La classificazione per dimensioni dell'impianto suddivide le bioraffinerie in piccole-medie, quando la loro influenza è relativa solo ad aree rurali e le interessa localmente; grandi, quando si presenta anche una connessione tra le parti dell'impianto di trattamento primario delocalizzate; molto grandi se sono allocate nei pressi di un porto e sfruttano diversi tipi di biomassa [13].

Un'ulteriore classificazione, proposta dalla IEA segue quattro caratteristiche: tipo di alimentazione, connessione fra alimentazione e prodotto, tipologia di prodotto e processo di conversione [13].

Le bioraffinerie sono divise per tipo di alimentazione in due categorie: alimentate da colture destinate alla produzione energetica, e gli impianti che sfruttano i residui della lavorazione delle biomasse con potenzialità energetiche interessanti. Seguendo il criterio del prodotto invece, si distinguono gli impianti destinati alla produzione di energia e calore direttamente o attraverso un vettore energetico, includendo biocombustibili gassosi (biogas, syngas, idrogeno, biometano), biocombustibili solidi (pellet, lignina, carbone), biocombustibili liquidi (biodiesel, bioetanolo), e impianti progettati per ottenere prodotti chimici di base, acidi organici, resine e polimeri, biomateriali, cibo e alimentazione animale e fertilizzanti [13].

Utilizzando come discriminante il processo di conversione, è possibile distinguere quattro categorie di trattamenti: termochimici, biochimici, chimici e meccanici [13]. I primi richiedono condizioni di temperatura e pressione severe [6], e includono combustione, gassificazione, pirolisi e trattamenti idrotermali. I processi biochimici sono invece gestiti da enzimi e microrganismi tramite azioni di degradazione aerobica e anaerobica, fermentazione e

idrolisi enzimatica [4], comportando però una maggiore sensibilità a possibili variazioni di temperatura e pH, necessitando inoltre di volumi elevati per ottimizzare il contatto fra i vari reagenti e i microrganismi impiegati. Per trattamento chimico si considerano per es. processi catalitici, transesterificazione, idrogenazione e idrolisi. Nella categoria dei trattamenti meccanici sono inclusi quei processi fisici di modifica della biomassa, quali pretrattamenti per il condizionamento del feedstock, separazione, distillazione, macinatura, estrazioni con fluido supercritico [13].

1.1.3 Processo idrotermale e liquefazione

Annoverati tra i processi termochimici di sfruttamento delle biomasse, i trattamenti idrotermali hanno il grosso vantaggio di valorizzare l'umidità propria della biomassa, con l'acqua che funge da reagente, poiché viene utilizzata come agente idrolizzante, e in condizioni subcritiche garantisce una maggiore costante di dissociazione, con un conseguente incremento della concentrazione di ioni H^+ , favorendo le reazioni acido catalizzate e manifestando inoltre un abbassamento della viscosità ad alte temperature e pressioni. Inoltre, si evitano i consumi energetici relativi all'essiccamento, con una biomassa in genere composta per il 30% di acqua. In termini quantitativi, tenendo conto che i processi idrotermali implicano temperature prossime al punto critico dell'acqua (374 °C, 22.064 MPa), il salto di entalpia necessario a riscaldare l'acqua da 25 a 300 °C è di circa 1240 kJ/kg, mentre il corrispettivo per essiccare la biomassa, ottenendo un feedstock al 10% di umidità, è 2520 kJ/kg, rendendo più appetibile il percorso di trattamento idrotermale. Inoltre, vi è la possibilità di valorizzare l'acqua a 300 °C tramite integrazione termica, al contrario dell'essiccamento, dove il potere termico è basso, risultando solo come dissipazione [10]. Un altro esempio citato da Peterson et al. [14], mostra la quantità di energia spesa nel trattamento di essiccazione e distillazione nel processo di produzione di etanolo dal mais. Nella **Error! Reference source not found.** Figura 1.1.7 infatti, l'apporto energetico necessario alla produzione del mais, termine che include la coltivazione, l'irrigazione e il trasporto, è solo 1/3 dell'energia totale disponibile della biomassa, mentre la restante parte è impiegata per i processi di trasformazione del mais in etanolo. È però significativo il fatto per cui circa il 50% dell'energia totale è impiegato nell'essiccazione e distillazione, dimostrandosi quindi due step energeticamente inefficienti.

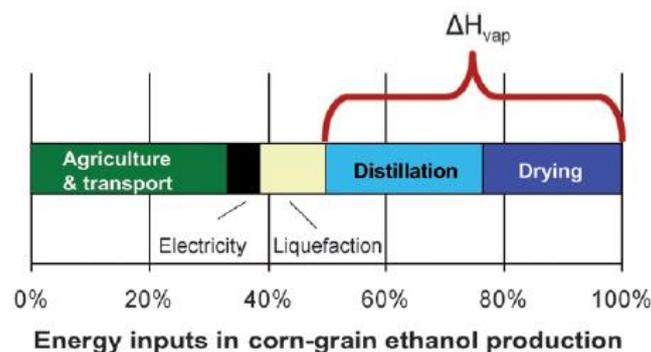


Figura 1.1.7 tratta da [14], energia necessaria nei vari trattamenti per la produzione di etanolo dal mais.

Le condizioni operative sono comprese tra i 280-370 °C e 10-25 MPa, rendendo il processo abbastanza complesso nel raggiungimento di uno scale-up a livello industriale, data l'insorgenza di problemi legati alla corrosione e alle alte pressioni, con costi impiantistici non trascurabili. I prodotti ottenuti sono un bio-olio (liquido), char (solido), una fase acquosa e gas e in base al prodotto voluto possiamo distinguere una liquefazione idrotermale da una gassificazione idrotermale, quest'ultima ottenuta andando oltre il punto critico dell'acqua in termini di temperatura e pressione (Figura 1.1.8) [8].

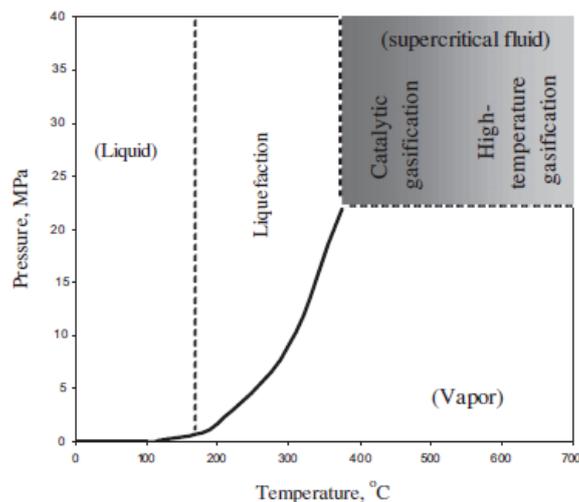


Figura 1.1.8 tratta da [8], diagramma di stato dell'acqua.

La liquefazione idrotermale (“Hydrothermal liquefaction”, HTL) è il trattamento improntato alla produzione di una fase oleosa, utilizzabile come punto fonte energetica o fonte materiale per successivi processi di raffinamento. Sfrutta l’azione combinata dell’energia termica, della pressione elevata, la quale permette inoltre di evitare l’evaporazione dell’acqua con i conseguenti costi energetici, a favore del rendimento energetico. Sono state condotte, ad esempio, diverse LCA su processi idrotermali alimentati con biomassa marina (alghe), e hanno dato esito positivo a patto che vengano sfruttati tutti prodotti ottenuti [4].

Le condizioni di processo si diversificano tra la regione subcritica e supercritica. Infatti, in quest’ultima ($T > 374\text{ °C}$) si enfatizza la resa in gas, mentre al di sotto del punto critico si punta alla formazione di olio. Gli step del processo sono i seguenti [4]:

- $T = 100\text{-}150\text{ °C}$: i composti polari solubilizzano in acqua, l’idrolisi inizia ad agire sulle molecole polimeriche, quali zuccheri, proteine, lipidi, liberando nella fase acquosa le loro unità monomeriche;
- $T = 200\text{-}300\text{ °C}$, $P = 1\text{ MPa}$: la biomassa solida ha subito modifiche tali da avere un passaggio di fase ad uno stato semi-solido, solubilità dell’acqua prossima ai solventi organici;
- $T > 300\text{ °C}$, $P = 10\text{ MPa}$: si ottiene la fase oleosa, con un quantitativo di ossigeno ridotto e un’alta densità energetica;

L’olio prodotto con HTL è stato confrontato con il corrispettivo derivante dal processo di pirolisi entrambi con alimentazione lignocellulosica, con differenze rilevanti sulla percentuale massica di carbonio (73% per HTL, 58% per la pirolisi), di ossigeno (16% HTL, 36% pirolisi), di zolfo ($< 45\text{ ppm}$ per HTL, 29 ppm per pirolisi), ma anche sulla viscosità (15’000 cPs per HTL, 59 cPs per pirolisi) e soprattutto sul potere calorifico superiore, maggiore nell’olio idrotermale (35.7 MJ/kg) rispetto alla fase oleosa da pirolisi (22.6 MJ/kg) [6]. Il differente contributo di ossigeno è riconducibile invece, alla presenza di reazioni quali disidratazione e decarbossilazione, tra le più comuni fra i meccanismi di conversione della biomassa con HTL [4], mentre lo zolfo dipende dal quantitativo presente nella biomassa, comportando processi di pulizia del bio-olio prima di poter essere utilizzato.

Il processo di liquefazione può essere suddiviso in base alla tipologia di biomassa che lo alimenta, distinguendo un trattamento per sostanze lignocellulosiche (“dry feedstock”) e per le alghe (“wet feedstock”). In generale le condizioni operative sono 350 °C , 15 MPa , con un tempo di permanenza di 15 minuti. La fase acquosa può essere riciclata per aumentare la resa

in bio-olio. Inoltre, l'acqua prodotta dalla liquefazione può essere sfruttata per la produzione di idrogeno tramite "aqueous phase reforming" (APR), o trattata attraverso gassificazione anaerobica idrotermale per ottenere metano. La possibilità di una digestione anaerobica è da considerarsi sconsigliata poiché la presenza di composti quali i fenoli e furfurali nel mezzo acquoso inibiscono il processo digestivo. Il solido ottenuto è potenzialmente sia un combustibile solido che un fertilizzante, mentre la fase oleosa necessita di ulteriori trattamenti, presentando comunque umidità praticamente nulla e in alcuni casi, un basso tenore di ossigeno, rendendola di buona qualità ai fini di successivi processi di raffinazione [6]. Di seguito sono rappresentati i diagrammi di flusso dei processi di liquefazione idrotermale da biomassa secca e umida (Figura 1.1.9 e Figura 1.1.10) [6]:

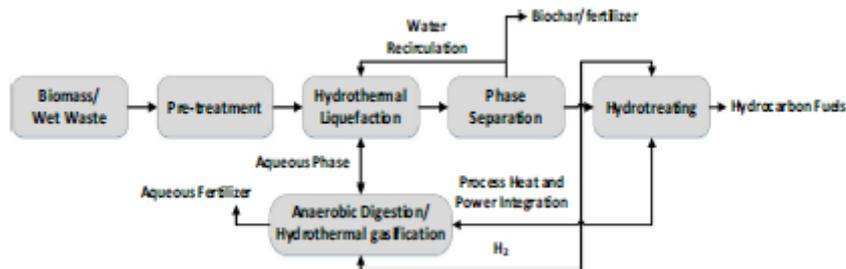


Figura 1.1.9 tratta da [6], processo di HTL da biomassa secca.

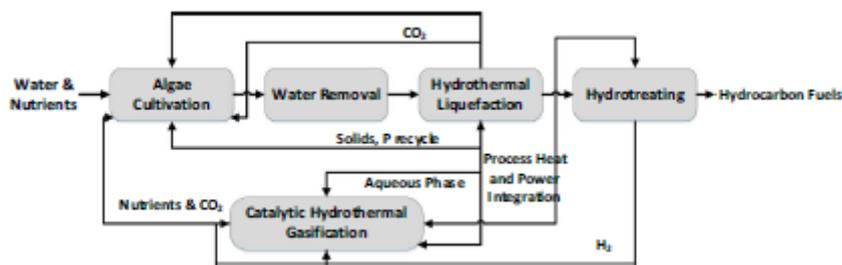


Figura 1.1.10 tratta da [6], processo di HTL da biomassa umida.

Utilizzare una biomassa marina come le alghe presenta il grosso vantaggio di poter riciclare i nutrienti per la coltivazione, attraverso il ricircolo della fase acquosa e dell'anidride carbonica rilasciata, la quale viene impiegata nella fotosintesi delle alghe. La differenza sostanziale nel trattamento delle due tipologie di biomassa è nella fase di pretrattamento, dove le particelle derivanti da una biomassa secca devono essere rese tali da non comportare problemi fluidodinamici al sistema, mentre ciò che è a valle della coltivazione delle alghe non comporta problemi di dimensione delle particelle. Secondo lo studio condotto da Gollakota et al. [6], l'economia di un processo di liquefazione idrotermale è messa a dura prova dalle condizioni severe di temperatura e pressione e dalla necessità di notevoli quantità di acqua, ma al tempo stesso è possibile consumare solo il 10-15% dell'energia potenzialmente contenuta nella biomassa, con un rendimento energetico che si attesta quindi al 85-90%.

1.1.4 Proprietà dell'acqua

Nelle condizioni di punto critico l'acqua presenta delle particolari proprietà dovuto al riscaldamento delle molecole in un ambiente pressurizzato, causando un maggior movimento molecolare e la conseguente rottura dei legami idrogeno [10]. La fase acquosa presenterà quindi un abbassamento della viscosità e una maggiore solubilità delle sostanze organiche, caratteristiche che la rendono un eccellente ambiente per reazioni veloci in fase omogenea. L'acqua subcritica differisce sia da quella a temperatura ambiente, sia da quella in ambiente

supercritico [8]. Le principali caratteristiche fisico-chimiche sono espresse nella tabella seguente (**Error! Reference source not found.**):

	Normal water	Subcritical water		Supercritical water	
Temp. (°C)	25	250	350	400	400
Pressure (MPa)	0.1	5	25	25	50
Density, ρ (g cm ⁻³)	1	0.80	0.6	0.17	0.58
Dielectric constant, ϵ (F m ⁻¹)	78.5	27.1	14.07	5.9	10.5
Ionic product, pK _w	14.0	11.2	12	19.4	11.9
Heat capacity C _p (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	4.22	4.86	10.1	13.0	6.8
Dynamic viscosity, η (mPa s)	0.89	0.11	0.064	0.03	0.07

Tabella 1.1 tratta da [8], caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua in condizioni normali, subcritiche e supercritiche.

Il responsabile della maggiore affinità che l'acqua presenta con i composti organici, è l'abbassamento della costante dielettrica (**Error! Reference source not found.**) in particolare per temperature al di sopra dei 200 °C, comportando al tempo stesso una diminuzione della solubilità dei sali disciolti nella fase acquosa. È necessario distinguere due tipi di sali: tipo 1, come il cloruro di sodio, i quali mantengono un'alta solubilità anche in condizioni subcritiche, e di tipo 2, come il solfato di sodio, i quali hanno una bassa solubilità nella regione subcritica, comportando l'eventuale formazione di una fase salina di precipitazione che si attacca alle pareti del reattore formando delle incrostazioni o nei casi peggiori, causando il bloccaggio. Una possibile soluzione potrebbe arrivare dall'utilizzo di pareti del reattore porose alla fase liquida, garantendo il continuo ricircolo dell'acqua, limitando la precipitazione dei sali [8].

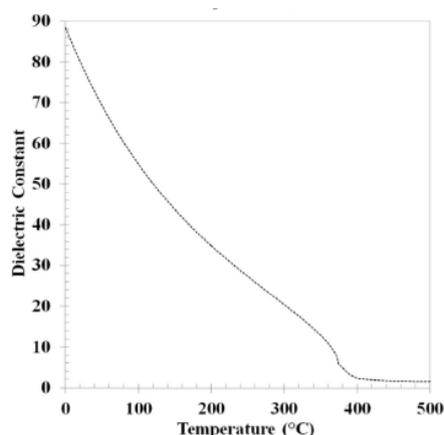


Figura 1.1.11 tratta da [8], costante dielettrica dell'acqua in relazione alla temperatura.

Nelle condizioni subcritiche, il prodotto ionico dell'acqua aumenta (**Error! Reference source not found.**), portando ad un aumento della concentrazione di ioni H⁺ e OH⁻, accelerando le reazioni catalizzate da acidi o basi, quali l'idrolisi della biomassa [8]. La concentrazione di tali ioni subisce un crollo oltre i 300 °C, con un conseguente abbassamento del prodotto ionico, verso valori inferiori rispetto all'acqua a temperatura ambiente. Di conseguenza l'acqua supercritica non è considerabile come un buon mezzo per processi di liquefazione, poiché saranno preponderanti le reazioni di tipo radicalico rispetto alle ioniche, comportando una maggiore produzione di gas [10].

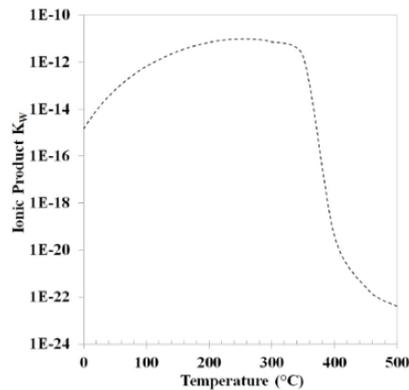


Figura 1.1.12 tratta da [8], andamento del prodotto ionico dell'acqua rispetto alla temperatura.

La densità dell'acqua si abbassa (**Error! Reference source not found.**), risultando però ancora troppo alta nella regione subcritica ($800-500 \text{ kg/m}^3$), manifestando una bassa comprimibilità. Ciò, insieme al già citato prodotto ionico alto ($10^{-10} - 10^{-12}$) favoriscono le reazioni ioniche in ambiente subcritico, quali la disidratazione dei carboidrati e alcoli e la scissione aldolica, reazioni largamente presenti nei meccanismi degradativi della liquefazione idrotermale [8].

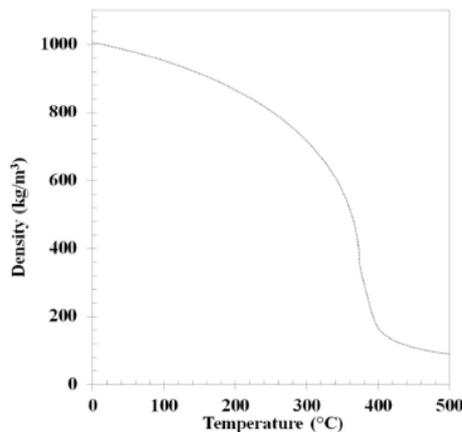


Figura 1.1.13 tratta da [8], andamento della densità dell'acqua rispetto alla temperatura

1.1.5 Parametri determinanti nell'HTL

I parametri cardine che regolano la distribuzione e la tipologia dei prodotti sono la composizione della biomassa, temperatura, pressione, tempo di permanenza ed eventuali additivi o catalizzatori. Riguardo la temperatura e la pressione, come si è già detto in precedenza, si indica una regione subcritica ($T < 370 \text{ °C}$ e pressioni oltre la tensione di vapore dell'acqua) dove si ottiene una buona resa in fase oleosa, e una regione supercritica ($T > 370 \text{ °C}$) dove si attua un processo di gassificazione idrotermale indipendentemente dalla pressione applicata. In generale l'aumento della temperatura di reazione comporta una completa depolimerizzazione, incentivando la frammentazione e la condensazione dei composti chimici, producendo una fase oleosa pesante. La resa in olio ha però generalmente un massimo, per poi decrescere a favore della fase solida e gassosa, in quanto le reazioni radicaliche diventano predominanti ad alte temperature, con il conseguente manifestarsi delle catene polimeriche ritrovabili nel solido e delle catene carboniose più corte in fase gassosa. Anche il tempo di permanenza, se è maggiore, comporta maggiori rese in gas e solido [15].

La composizione della biomassa alimentata al processo è un altro parametro determinante per la caratterizzazione dei vari prodotti. Il quantitativo di solido residuo è strettamente correlato

al tenore di lignina della biomassa, in particolare maggiore è la percentuale di lignina, maggiore sarà la resa in solido e ciò è dovuto alla natura chimica recalcitrante della lignina ed alle reazioni di condensazione fra gli intermedi instabili derivanti dalle strutture poli aromatiche. Una maggiore presenza di cellulosa ed emicellulosa invece comporta una maggioranza di prodotti nella forma solida e in fase acquosa, contenenti derivati di zuccheri, acidi, chetoni, aldeidi, furani e fenoli. La presenza preponderante di lipidi e proteine, come nelle biomasse marine, influenza positivamente la produzione di bio-olio, poiché enfatizza i cammini di reazione che portano alla formazione di molecole alifatiche a catena lunga, ad es. acidi grassi e derivati con esteri e amidi, e composti azotati eterociclici [15].

La presenza o meno di un catalizzatore può comportare un diverso cammino di reazione o anche evitare l'insorgere di reazioni secondarie. Riguardo a quest'ultimo problema, nel lavoro di Dèniel et al. [15] si fa presente come l'utilizzo di catalizzatori alcalini e di specie riducenti possa stabilizzare gli intermedi di reazione, e sfavorire le reazioni di condensazione secondarie responsabili dell'aumento della resa del solido. A riprova di ciò, nel lavoro condotto da Minowa et al. [16] vengono posti a confronto due trattamenti idrotermali, con e senza catalisi alcalina (con carbonato di sodio), per un'alimentazione di cellulosa, e temperatura tra i 200 e i 400 °C e pressione di 3 MPa mantenuta attraverso immissione di azoto. Per quanto riguarda la reazione non catalizzata, la decomposizione della cellulosa si manifesta al di sopra dei 200 °C, registrando a 240 °C solo prodotti zuccherini, con il primo step di reazione che risulta essere l'idrolisi. Successivamente, a partire dall'intervallo tra 240-270 °C inizia una seconda decomposizione verso la produzione di composti non zuccherini e la formazione della fase oleosa, solida e gassosa. Infatti, dopo i 280 °C non viene più registrata la presenza della cellulosa, con la resa massica della fase acquosa che presenta un massimo a 260 °C per poi subire un decremento all'aumentare della temperatura. L'olio invece ha la resa maggiore a 280 °C e le rese di gas e fase solida presentano un andamento di crescita oltre i 280 °C. Secondo tale studio, la fase oleosa e le componenti carboniose ancora in fase acquosa sarebbero intermedi di reazione, con lo stadio finale in cui si presenta solo fase solida e gas. La presenza di un catalizzatore alcalino quale il carbonato di sodio inibisce le reazioni di decomposizione dell'olio, il quale non risulta più un intermedio di reazione, ma mantiene una certa costanza nella resa massica all'aumentare della temperatura [16]. Altro esempio è portato da Yang et al. [17], documentando l'effetto del carbonato di sodio nel processo di liquefazione di microalghe (*Spirulina platensis*), il quale permette di incentivare la resa in bio-olio, passando da 29.2% a 51.6%.

È stato valutato anche l'effetto di sali quali il cloruro di sodio (NaCl) e il carbonato di sodio (CaCO₃) sulla resa in biocrude da liquefazione idrotermale. In particolare, la scelta dello studio del primo è dettata dall'idea di poter utilizzare l'acqua marina per l'HTL, in quanto tenendo conto delle condizioni di "solid loading" da mantenere (0-20% in massa) per evitare problemi di pompaggio, un fattore critico in un'ottica di sostenibilità del processo è il grande contenuto d'acqua da garantire al processo. Lo studio è stato condotto da Yang et al. [17] con una concentrazione di NaCl prossima a quella relativa all'acqua marina (30-35 ppm). Il processo è stato implementato a partire da segatura, divisibile in cellulosa per il 49.4%, emicellulosa per il 21.2 %, lignina per il 24.8%, 2% di proteine, 0.2% di lipidi, 0.1 % di ceneri, con una umidità del 2.2%. Sono stati valutati i prodotti attraverso il calcolo della resa in fase solida (SR) e in olio rispetto all'alimentazione, mentre il termine di complemento a cento rappresenta la resa in fase acquosa e gassosa (AG). Le varie prove sono state effettuate in un ambiente acquoso con salinità nulla, salinità intermedia (15ppm), salinità prossima alle acque marine reali (30 ppm). I risultati della liquefazione a 270 °C e 320 °C, con acqua dolce, mostrano una resa in bio-olio, SR e AG rispettivamente del 21%, 26% e 53%. Incrementando la salinità si attesta un abbassamento della resa in olio a favore del solido per entrambe le

temperature di reazione. Inoltre, a temperatura maggiore corrisponde un aumento maggiore di resa in AG, deducendo quindi che la salinità tende a favorire la re-polimerizzazione dei composti in fase oleosa, rendendoli più affini allo stato solido e che un aumento della temperatura porta ad una decomposizione degli intermedi di reazione, incentivando la presenza di composti solubili in acqua e gassosi. In conclusione, si è compreso che per una alimentazione di tipo lignocellulosico come la segatura l'utilizzo di acqua marina comporta un peggioramento nelle prestazioni della liquefazione idrotermale. Gli effetti negativi della presenza del cloruro di sodio sono dovuti alle interazioni indesiderate fra i componenti della biomassa di partenza, in particolare sono tre le possibili combinazioni: emicellulosa-cellulosa, emicellulosa-lignina, cellulosa-lignina. Yang et al. [17] affermano che è quest'ultima relazione ad avere l'effetto negativo preponderante in presenza di NaCl sulla resa in olio, testando inoltre anche un additivo alcalino come il carbonato di sodio, il qual ha comportato un minor peggioramento delle prestazioni. Usando un modello computazionale per valutare l'energia di attivazione degli ioni solubili in acqua dei due sali, è stata avvalorata la conclusione precedente, in quanto l'energia necessaria allo ione del carbonato (CO_3^{2-}) per far avvenire la reazione di condensazione e re-polimerizzazione è 101.60 kcal/mol, mentre per lo ione del cloruro (Cl^-) è intorno alle 41.53 kcal/mol, rendendo più facile per quest'ultimo intaccare la fase oleosa [17].

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali utilizzati e preparazione dei reagenti

I reagenti chimici utilizzati nelle prove sperimentali sono D-(+)-glucosio e glicina, entrambi acquistati da Sigma Aldrich, con un tenore superiore rispettivamente al 99.5% e al 99%. La fornitura di acqua distillata proviene dal laboratorio. La soluzione alimentata al reattore è posta in un becker da 250 ml, con un peso fisso di 200 g e una percentuale di solido del 5%, nel caso di prova con singolo composto, 10% nel caso di prova con alimentazione mista, equamente ripartito fra i due composti (5%GLU-5%GLY). L'omogeneità della soluzione viene garantita dall'utilizzo di un sonificatore a onde ultrasoniche ed a temperatura ambiente, evitando la formazione di un corpo di fondo presente al momento del versamento dei 10 g previsti per i reagenti nella fase acquosa.

Le condizioni di pressione necessarie allo svolgimento della prova sono mantenute tramite immissione di elio.

Ogni sostanza chimica è stata utilizzata senza modifiche rispetto a come è stata ricevuta.

2.2 Reattore batch Parr e inizio della reazione

Le prove di liquefazione idrotermale sono state effettuate in un reattore Parr 4575A HP/HT da 500 ml, con vessel in Hastelloy-C e dotato di un controllore Parr modello 4848 (Figura 2.2.1). Il volume totale del reattore, includendo anche lo spazio di testa ed eventuali volumi morti è di circa 567 ml.



Figura 2.2.1, immagine sistemazione del reattore

La misurazione della temperatura avviene tramite una termocoppia di tipo J, mentre la pressione è rilevata tramite trasduttore Ashcroft type G2 con intervallo 0-5000 psig. Il reattore è dotato di una girante per l'agitazione a flusso assiale, e si imposta il valore della velocità di miscelazione a 510 rpm (corrispondenti a due tacche sul controllore) e di una serpentina interna di raffreddamento. I valori di temperatura e pressione sono monitorati nel tempo tramite software fornito dall'azienda Parr, e visionabili tramite PC posto nei pressi del reattore (Figura 2.2.2).



Figura 2.2.2, sistemazione monitor e controllore al di sotto del reattore

Il processo di inertizzazione avviene immettendo elio per tre volte consecutive ad una pressione di 7 bar e spurgando fino alla pressione atmosferica tra un'immissione e l'altra. Successivamente si iniettano i 3 bar scelti come condizione iniziale di temperatura e si verifica la tenuta del reattore. Quindi viene posta la camicia riscaldante intorno al vessel, si imposta il valore di set point per la temperatura, in generale 200, 250, 300 o 350 °C e il valore massimo accettabile di pressione (180-200 barg, che se superati comportano il blocco automatico del riscaldamento), viene azionato il controllore PID, si accende il riscaldamento e si avvia l'agitazione. I tempi di reazione scelti sono 0 h, 1 h e 6 h, a partire dal raggiungimento della temperatura di set point. Terminato il tempo di reazione si attiva il circuito di raffreddamento, permettendo all'acqua corrente proveniente da una linea collegata al sistema idrico del laboratorio, di deviare parzialmente verso la serpentina. La linea dell'acqua proveniente dalla serpentina si conclude con la presenza di uno scambiatore di calore a spirale (Figura 2.2.3), necessario per la totale condensazione dell'acqua nella linea, evitando di rilasciare nell'ambiente vapore acqueo ad alta temperatura. Inoltre, vi è una linea parallela di acqua per il raffreddamento continuo del motore della girante.



Figura 2.2.3, immagine serpentina della linea di raffreddamento del reattore

2.3 Procedimento di separazione delle fasi prodotte

Dopo lo svolgimento della reazione, allo stabilizzarsi nel tempo dei valori di temperatura e pressione e avendo registrato il valore di pressione e temperatura finale, avviene il prelievo del gas prodotto utilizzando una siringa di 60 ml, la quale verrà successivamente inviata all'analisi tramite μ -GC. Si spegne la girante, si pressurizza a 2 bar con elio, e si depressurizza definitivamente aprendo la valvola collegata alla linea del gas, sfogando la pressione nel condotto di aspirazione posto sopra l'ambiente del reattore. A quel punto avviene l'apertura del reattore.

Il procedimento della separazione delle fasi avviene dapprima versando il contenuto del vessel in un becker (250 ml), tarando il filtro necessario per la separazione solido-liquido. La filtrazione avviene tramite pompa di vuoto con valore di set point fissato prossimo ai 900-950 millibar per evitare un'aspirazione eccessiva che comporterebbe la perdita dei composti più volatili. La fase acquosa post-filtrazione viene versata in un becker "AP" (250 ml) precedentemente tarato, e ne viene misurata la massa.

Durante la filtrazione della fase acquosa post-reazione, si procede alla pulizia del reattore tramite solvente organico, quale etilacetato, per estrarre l'eventuale componente oleosa e solida residua nel vessel e sulle pareti della girante e della serpentina di raffreddamento. Tale procedimento si attua con un'azione meccanica tramite spatola, immersione di girante e serpentina di raffreddamento in etilacetato e sonificazione della girante sempre in etilacetato. Il solvente con la fase oleosa e solida estratta subisce un'ulteriore sonificazione, in modo da garantire la distinzione tra fase oleosa e solida, e successivamente si filtra nel medesimo mezzo filtrante usato per la fase acquosa. Il filtro viene infine inserito in stufa per almeno una notte a 105 °C per disidratare il solido prodotto.

Le fasi ottenute a questo punto della procedura sono:

- Fase acquosa detta “AP tale”, in cui è presente una componente oleosa più leggera da estrarre;
- Fase solida “CHAR”;
- Fase oleosa derivante dal lavaggio del reattore con etilacetato, considerabile come più pesante e definita “B-S” o “CRUDE-S”;
- Fase gassosa, inviata all’analisi del gas cromatografo;

Il protocollo operativo continua attuando le procedure di trattamento della fase acquosa e di quella oleosa.

Per la fase acquosa:

1. Si misura il pH della soluzione;
2. Si riempie una vial da 2 ml per l’analisi all’ HPLC dell’”AP tale”;
3. Si fa entrare in contatto l’”AP tale” con dietil-etere, solvente organico scelto per la sua caratteristica di immiscibilità con l’acqua. Tale procedimento viene svolto tramite l’utilizzo di un imbuto separatore (Figura 2.3.1) e viene ripetuto più volte (almeno tre) con un quantitativo di etere intorno ai 75 ml, arrivando approssimativamente ad una proporzione 1:1 di dietil-etere su “AP tale”, generalmente coincidente uno schiarimento della fase oleosa leggera estratta;

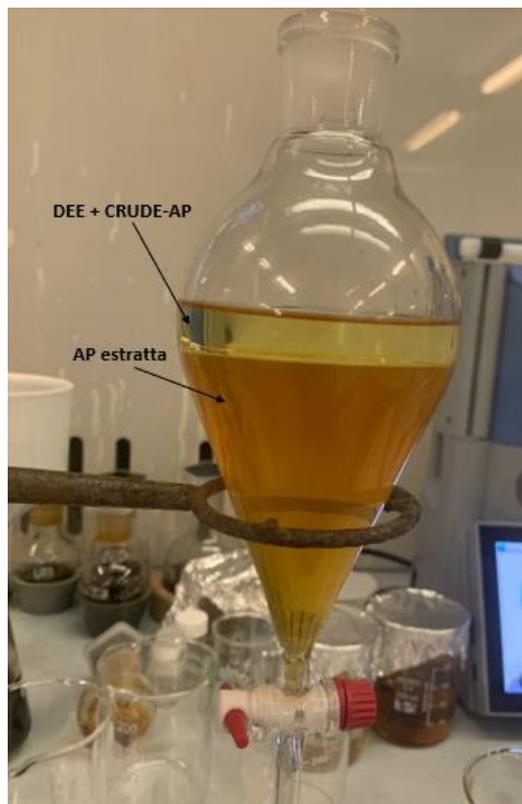


Figura 2.3.1, imbuto separatore durante l’estrazione del CRUDE-AP

4. Separazione della componente oleosa leggera in dietil-etere dalla fase acquosa. La prima viene nominata “B-AP” o “CRUDE-AP” (Figura 2.3.2B), la seconda “AP raffinata” (Figura 2.3.2A). Entrambe sono poste in becker da 250 ml;

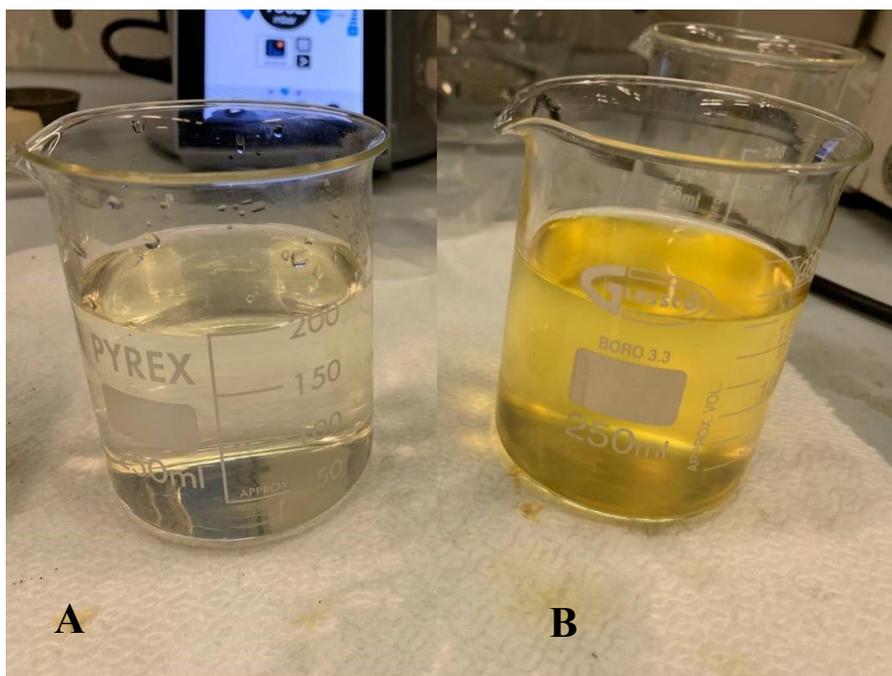


Figura 2.3.2, A) AP estratta, B) dietil-etero e CRUDE-AP.

5. L' "AP raffinata" così ottenuto viene campionato nelle vial da 2 ml per l'analisi all'HPLC con eventuale diluizione se il pH risulta essere maggiore di 8;

Per la fase oleosa "CRUDE-AP":

1. Si disidrata con solfato di sodio, per evitare residui di acqua che intaccherebbero l'analisi del campione oleoso al GC-massa. Lo sversamento di tale composto avviene fino a coprire il fondo del becker;
2. Si separa il liquido dal solfato con l'utilizzo di un imbuto e di un filtro in cotone, raccogliendo il filtrato in un becker;
3. Si pulisce il solfato di sodio con sversamento di dietil-etero fresco fino a quando il solfato non risulta bianco, e si ripete lo step 2;
4. Smaltimento del solfato di sodio utilizzato;
5. Ripetizione dei punti 1, 2, 3, 4 fino a quando il solfato non tenderà più ad agglomerarsi, prova dell'assenza di acqua;
6. Trasferimento dell'etero con CRUDE-AP in un pallone da 250 ml previa taratura, e rotovaporazione con riscaldamento a 40 °C e pressione della pompa tra 500-550 millibar, fino a completa separazione dell'etero dalla fase oleosa;
7. Si registra la massa di CRUDE-AP prodotta, e si campiona in una vial da 2 ml, dopo diluizione in etilacetato (10 ml di etilacetato per ogni grammo di olio e ulteriore diluizione 1:10 in etilacetato fresco tramite matraccio);

Per la fase oleosa "CRUDE-S":

1. Sversamento del CRUDE-S in un pallone da 250 ml previa taratura;
2. Rotovaporazione a 40 °C e 160 millibar per ottenere etilacetato da riutilizzare successivamente, e sversamento della soluzione etilacetato-olio in un becker da 250 ml;
3. Si disidrata con solfato di sodio, per evitare residui di acqua che intaccherebbero l'analisi del campione oleoso al GC-massa. Lo sversamento di tale composto avviene fino a coprire il fondo del becker;

4. Si separa il liquido dal solfato con l'utilizzo di un imbuto e di un filtro in cotone, raccogliendo il filtrato in un becker;
5. Si pulisce il solfato di sodio con sversamento di etilacetato ottenuto dal punto 2 fino a quando il solfato non risulta bianco e si ripete il punto 4;
6. Smaltimento del solfato di sodio utilizzato;
7. Ripetizione dei punti 3, 4, 5, 6 fino a quando il solfato non tenderà più ad agglomerarsi, prova dell'assenza di acqua;
8. Trasferimento dell'etilacetato con CRUDE-S in un pallone da 250 ml previa taratura, e rotovaporazione con riscaldamento a 40 °C e pressione della pompa tra 150-155 millibar, fino a completa separazione dell'acetato dalla fase oleosa;
9. Si registra la massa di CRUDE-S prodotta, e si campiona in una vial da 2 ml, dopo diluizione in etilacetato (10 ml di etilacetato per ogni grammo di olio e ulteriore diluizione 1:10 in etilacetato fresco tramite matraccio);

La scelta della pressione da impostare sulla pompa da vuoto necessario per il processo di separazione del solvente è avvenuta per tentativi, fissandola quando nel tempo non si modifica la massa dell'olio.

Il protocollo operativo è riassunto nel diagramma di flusso in Figura 2.3.3:

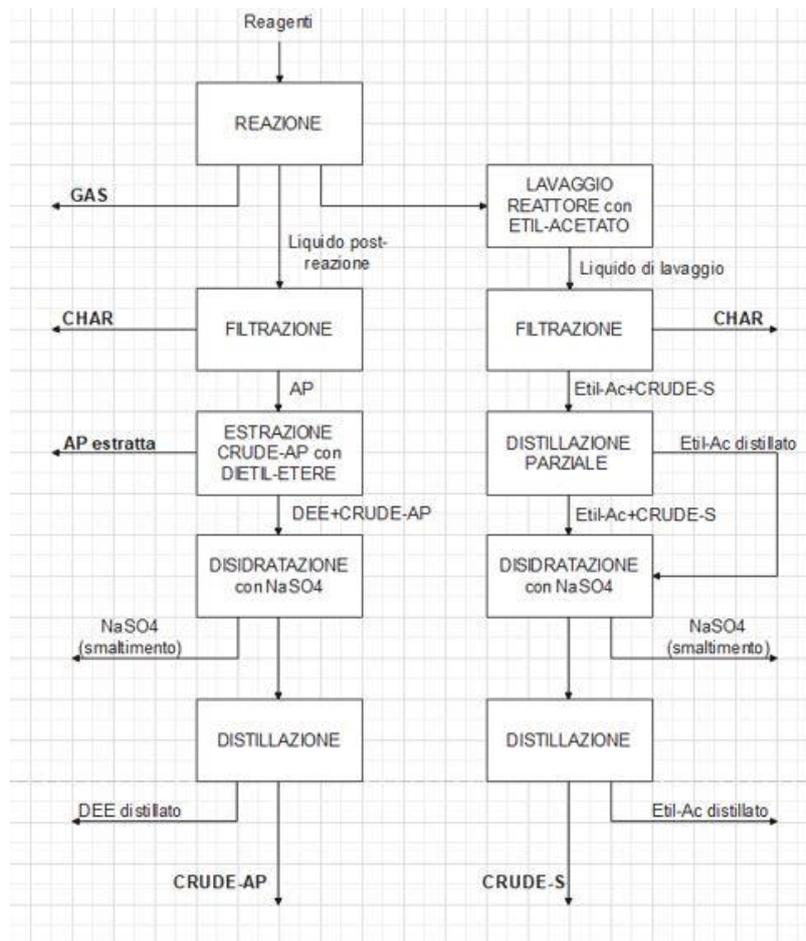


Figura 2.3.3, schema del protocollo operativo utilizzato nelle prove

I sottoprodotti quali dietil etere da distillazione e solfato di sodio sono smaltiti in laboratorio, mentre l'etilacetato viene raccolto per essere utilizzato come solvente per il lavaggio della vetreria.

2.4 Sistema di analisi

L'analisi della fase gassosa prodotta dalla reazione di HTL è effettuata utilizzando un SRA Micro-GC. È composto da due colonne differenti:

- Colonna Molsieve 5 A: utilizza argon come carrier per l'identificazione di H₂, N₂, O₂, CO e CH₄ (con temperatura di iniezione di 100 °C, temperatura della colonna 85 °C e pressione in testa alla colonna pari a 1,93 bar);
- Colonna Pora PLOT U: come carrier usa elio per l'analisi di CO₂, C₂H₄, C₂H₂, H₂O, C₂H₆ e C₃H₈ (con temperatura di iniezione di 90 °C, temperatura della colonna 80 °C e pressione in testa alla colonna pari a 2,07 bar);

Il segnale in uscita è dato da un TCD, cioè “thermal conductivity detector”, usato principalmente per aria, idrogeno, anidride carbonica, azoto, ossidi di zolfo e gas inorganici. Il principio su cui si basa è la misura della conducibilità termica correlata alla composizione del gas analizzato in quanto nel canale di misura passa il campione gassoso e il carrier, mentre in un secondo canale di riferimento, fluisce solo il carrier. Entrambi i canali sono riscaldati tramite resistenza elettrica, e la differenza di conducibilità termica fra canale di misura e di riferimento è misurata tramite un segnale proporzionale alla discrepanza. Il TCD lavora nelle condizioni ottimali se vi è una differenza sostanziale in termini di conducibilità termica tra il gas scelto come carrier e il campione da analizzare.

Sperimentalmente si collega una siringa da 60 ml, precedentemente riempita con la fase gassosa prodotta dall' HTL, alla linea di ingresso del micro-GC. Si seleziona il metodo di analisi e il numero di prove che si vuole svolgere (almeno cinque, poiché la linea alle prime analisi risulta essere contaminata dalle prove precedenti). L'identificazione e l'integrazione dei picchi viene condotta con parametri quali:

- Per colonna Molsieve 5 A, “Absolute slope” = 2, “Absolute peak width” = 0.5;
- Per la colonna Pora PLOT U, “Absolute slope” = 0.3, “Absolute peak width” = 0.5;

Il software restituisce un file testo dove sono presenti le percentuali molari dei composti gassosi analizzati.

Il corretto svolgimento delle analisi effettuate sul gas può essere monitorato secondo tre modalità:

- 1- Conoscendo la quantità di gas inerte immesso nel reattore in termini di pressione (3 bar), e la pressione in uscita, si può verificare la percentuale di inerte rilevata dal micro-GC:

$$\frac{P_{in}}{P_{fin}} \approx y_{He,\mu-GC}$$

(2.4.1)

È un controllo approssimativo, ma può dare già indicazioni sulla corretta integrazione e sulla buona riuscita dell'analisi senza perdite;

- 2- Durante l'acquisizione dei dati, si valuta la presenza di aria nel canale di analisi, osservando i picchi relativi a ossigeno e azoto. Generalmente il limite massimo ammissibile di azoto è intorno ai 7-10%;

- 3- Si valuta l'errore relativo tra il numero di moli totali di gas ideale ($mol_{gas,ideal}$), cioè calcolato a partire dalla lettura della pressione finale misurata dal trasduttore, e il numero di moli totali derivanti dai risultati del micro-GC ($mol_{gas,GC}$):

$$mol_{gas,ideal} = \frac{P_{fin,trasd} * (V_{reatt,tot} - V_{fase liq.})}{T_{fin} * R} [mol] \quad (2.4.2)$$

con $V_{reatt,tot} = 56.6$ cL, $R = 8.314$ bar*cL/K*mol;

$$err.rel = \frac{mol_{gas,GC} - mol_{gas,ideal}}{mol_{gas,ideal}} * 100 [\%] \quad (2.4.3)$$

Se l'errore relativo è minore in valore assoluto al 10% la prova può essere considerata come accettabile. Se ciò non accade, e si verifica un errore positivo, vuol dire che c'è stato un problema nella lettura della pressione da parte del trasduttore, o più probabilmente una perdita. In caso di errore negativo considerevole, lo step di analisi sarà stato il punto critico, poiché il micro-GC non ha identificato quantitativamente tutto il contenuto della fase gassosa prodotta;

I campioni di liquido derivanti dalla fase acquosa (AP) sono invece sottoposti ad analisi HPLC, utilizzando un'apparecchiatura dell'azienda Shimadzu, caratterizzata da una colonna Rezex ROA Organic Acid H+ (8%) di diametro 7.8 mm e altezza di 300 mm. La fase mobile è una soluzione 5 mM di H₂SO₄. Le caratteristiche tecniche del metodo usato sono le seguenti:

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

I detector utilizzati sono due, e si distinguono in:

- PDA (photodiode array detector) con un range di lavoro dai 190 ai 380 nm, nel quale la luce attraversa prima la "flow cell", cioè il campione, passando solo successivamente attraverso il filtro, necessario alla diffusione dello spettro sui fotodiodi;
- RID (refractive index detector) dove la misurazione si basa sulla differenza di rifrazione fra la fase mobile e il campione. La luce proviene da una lampada in tungsteno, ed è canalizzata sulle due celle, una di riferimento, l'altra relativa al campione. Il vantaggio che presenta è il non dover avere nel campione sostanza cromofore, potendo quindi adoperare tale detector per rilevare in fase acquosa composti quali zuccheri, acidi organici e trigliceridi.

L'analisi dei campioni di fase oleosa (CRUDE-S e CRUDE-AP) viene effettuata attraverso il gas cromatografo con rilevatore massa 5975C Series GC/MSD System fornito dalla Agilent Technologies. Lo strumento presenta una colonna capillare J&W 122-5532 di dimensioni 30 m x 250 µm x 0.25 µm. Il flusso di He nella colonna è di 0.487 mL/min, con un volume di campione iniettato pari a 0.5 µm. Con il metodo utilizzato per le analisi, inizialmente la

colonna è a 40 °C e viene mantenuta a tale temperatura per 2 min. Successivamente subisce un riscaldamento di 15 °C/min fino ai 180 °C, assestandosi per 10 min. Avviene quindi un ulteriore riscaldamento della colonna con una velocità di 3 °C/min fino a 230 °C, poi nuovamente uno stallo per 5 minuti e infine un riscaldamento a 15 °C/min fino ai 300 °C, mantenuti per 2 min. Il tempo totale di analisi si attesta intorno ai 50 min.

Un'ulteriore possibile analisi sulla fase solida e le fasi oleose è stata condotta utilizzando la spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR), basata sul fenomeno di assorbimento dei fotoni nell'intervallo dell'infrarosso da parte delle molecole, le quali passano dallo stato vibrazionale fondamentale a quello eccitato. La differenza con una spettroscopia IR semplice è che un'analisi FTIR acquisisce un segnale nel dominio del tempo, e tramite l'operazione di trasformata di Fourier è possibile ricavarlo nel dominio di frequenza. L'apparecchiatura combina al fenomeno precedentemente citato, la riflettanza totale attenuata (ATR), definendosi quindi ATR-FTIR. Quest'ultimo consiste nell'utilizzo di un cristallo a elevato indice di rifrazione, il quale viene attraversato dal fascio di luce prima del campione, e nel momento in cui l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico, si ha il fenomeno di "riflessione totale" tale per cui l'onda risultante si estende sul campione. Il segnale in uscita si presenta come uno spettro infrarosso, dove si trova la lunghezza d'onda del fotone incidente (cm^{-1}) in ascissa, e in ordinata la trasmittanza, espressa come il rapporto tra l'onda trasmessa e quella incidente. Un esempio di tale spettro è riportato in seguito nella Figura 2.4.1, e rappresenta il risultato di una ATR-FTIR eseguita su campioni di solido derivanti da liquefazione idrotermale di biomassa legnosa [4]:

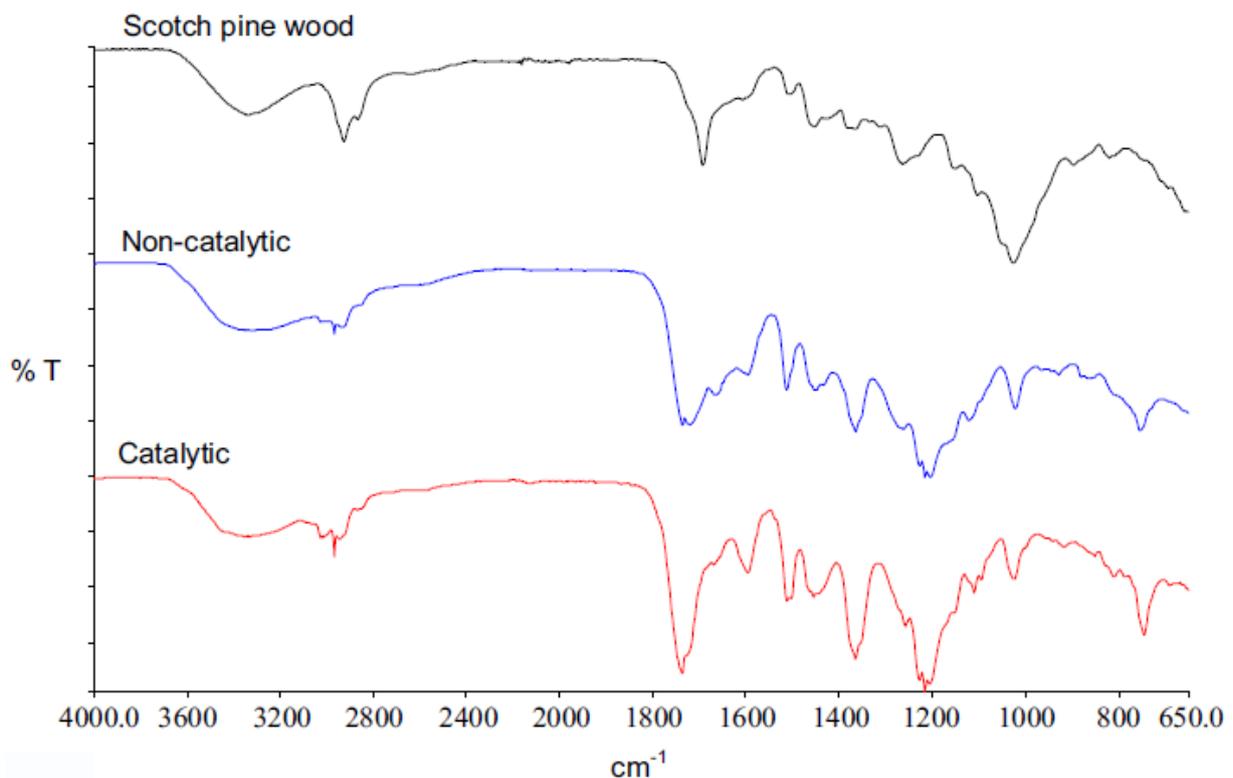


Figura 2.4.1 tratta da [4], esempio di grafico di trasmittanza derivante da analisi ATR-FTIR

Si possono distinguere due diverse regioni [18]:

- Zona dei gruppi funzionali: si estende da 3800 a 1300 cm^{-1} e comprende le bande dovute a stiramenti e deformazioni di gruppi funzionali quali ad esempio N-H, O-H, C-H ecc.;

- Zona delle impronte digitali (“fingerprint”): definibile tra 1300 e 650 cm^{-1} , e rappresenta la regione dello spettro in cui le bande sono caratteristiche di ciascuna molecola, poiché originate da vibrazioni dell’intero scheletro molecolare;

L’analisi del campione avviene, previa taratura del sistema tramite il comando “Background channel”, ponendo una quantità di solido o fase oleosa tale da ricoprire perfettamente l’interferometro, e successivamente mettendo in contatto il cristallo con il campione, si fa partire l’analisi. L’apparecchiatura utilizzata è lo spettrometro Tensor 27 fornito da Bruker. Il numero di scansioni effettuate è 32, in un intervallo di lunghezze d’onda tra 7500 e 370 cm^{-1} e risoluzione pari a 1 cm^{-1} .

È stata anche condotta l’analisi termogravimetrica (TGA) sui CRUDE-S, CRUDE-AP e CHAR prodotti, utilizzando l’apparecchiatura TGA/SDTA851 fornita dalla Mettler Toledo, senza fluire aria ma solo inerte quale Argon con una corrente di 50 mL/min. Il riscaldamento avviene a partire da una temperatura iniziale di 25 °C fino a 800 °C, con una rampa di 10 °C/min, e mantenendo tale temperatura per 30 min.

Per comprendere la composizione elementare in termini di carbonio, idrogeno, azoto idrogeno e ossigeno (quest’ultimo valutato come complemento a cento) di tutte le fasi prodotte ad esclusione di quella gassosa, è stata compiuta un’analisi elementare con l’apparecchiatura Elementar analyzer, con i campioni posti in navicelle di stagno, chiuse e compattate, nel caso del CHAR e dei CRUDE, o inertizzate con azoto durante la chiusura, per la fase AP tale e AP raffinata, con l’obiettivo di evitare la presenza di aria che comporterebbe un’alterazione dei risultati. Le navicelle in stagno giungono in un tubo di combustione, dove la temperatura è di circa 1150 °C. Ciò che è stato bruciato è in forma gassosa, mentre l’eventuale frazione inorganica è raccolta in un crogiolo. Il gas post-combustione attraversa una colonna di riduzione, la quale permette la conversione di tutto il carbonio in CO_2 , dell’idrogeno in H_2O , dell’azoto in N_2 e dello zolfo in SO_2 . Dopodiché l’azoto molecolare esce subito dalla linea principale e ne viene valutata la percentuale attraverso un detector TCD, mentre la restante parte del gas attraversa diverse trappole, separando tra di loro anidride carbonica, acqua e anidride solforosa. La percentuale di questi composti è sempre valutata tramite TCD. L’analisi effettiva si compie dopo aver inviato nel tubo di combustione tre prove con sulfanilammide, composto necessario per valutare il fattore di correzione. Inoltre, prima di ogni analisi si inserisce nel software la massa del campione da analizzare, e nella navicella in stagno si aggiunge anche un additivo, quale l’ossido di tungsteno.

La quantità di ammoniaca presente nell’AP viene valutata tramite l’utilizzo del kit di analisi AMMONIA ASSAY KIT (RAPID) fornito da Megazyme, insieme ad uno spettrometro UV a 340 nm. Tale strumento di analisi sfrutta l’azione dell’enzima “glutammato deidrogenasi” sugli ioni ammonio, valutandone la variazione di concentrazione prima e dopo aver reagito con l’ammoniaca presente nel campione di fase acquosa da analizzare. Preventivamente, si valuta la diluizione da attuare alla soluzione acquosa da HTL, in base ad una previsione approssimativa della quantità di ammoniaca presente. Nel nostro caso la fase acquosa è diluita in acqua 1:100 attraverso matraccio. L’analisi effettiva comprende due fasi:

1. Analisi di una soluzione “BLANK”: in una cuvetta di base 1x1 cm, previa taratura dello spettroscopio con inserimento della cuvetta vuota, sono iniettate 2.10 mL di acqua distillata, 0.30 mL di una “soluzione 1” detta “buffer” presente nel kit e 0.20 mL di “soluzione 2” (NADPH). Si chiude superiormente la cuvetta con del parafilm e si scuote la soluzione, inserendola dopo circa due minuti nello spettroscopio, e si registra il valore di assorbanza misurato. Successivamente si inietta nella cuvetta la “sospensione 3” dove è presente l’enzima. Si scuote nuovamente la cuvetta per permettere l’azione dell’enzima, e dopo circa 5 min si attua la lettura dell’assorbanza,

registrando tale valore. Infine, si calcola la differenza tra l'assorbanza prima e dopo la presenza dell'enzima nella cuvetta, considerando tale valore come una sorta di fondo scala;

2. Analisi della soluzione del campione: in una cuvetta di base 1x1 cm, previa taratura dello spettroscopio con inserimento della cuvetta vuota, sono iniettate 2 mL di acqua distillata, 0.10 mL di soluzione da analizzare già diluita, 0.30 mL di soluzione buffer e 0.20 mL di NADPH. Si compiono quindi le stesse azioni della fase precedente;

Ogni fase viene condotta due volte, ricavando il valore medio tra i duplicati per ogni fase, e infine si ricava il valore della differenza di assorbanza per singolo campione calcolando la differenza tra i valori medi delle fasi ottenuti precedentemente.

2.5 Metodo di calcolo

2.5.1 Calcolo rese massiche e composizione del gas

Una prima analisi dei risultati avviene tramite il calcolo delle rese massiche rispetto al quantitativo di reagenti immesso, individuando le percentuali di alimentazione che si trovano nelle varie fasi quali GAS dall'equazione (2.5.1), AP dall'equazione (2.5.5), CRUDE-S dall'equazione (2.5.2), CRUDE-AP dall'equazione (2.5.3) e CHAR (solido) dall'equazione (2.5.4)

$$resa_{GAS} = \frac{massa_{GAS\ PRODOTTO}}{massa_{reag}} * 100 \quad [\%] \quad (2.5.1)$$

$$resa_{CRUDE-S} = \frac{massa_{CRUDE-S}}{massa_{reag}} * 100 \quad [\%] \quad (2.5.2)$$

$$resa_{CRUDE-AP} = \frac{massa_{CRUDE-AP}}{massa_{reag}} * 100 \quad [\%] \quad (2.5.3)$$

$$resa_{CHAR} = \frac{massa_{CHAR}}{massa_{reag}} * 100 \quad [\%] \quad (2.5.4)$$

$$resa_{AP} = (1 - resa_{GAS} - resa_{CRUDE-S} - resa_{CRUDE-AP} - resa_{CHAR}) * 100 \quad [\%] \quad (2.5.5)$$

La massa dei prodotti deriva dalla misura diretta tramite bilancia, ma nel caso del gas si considera il valore ottenuto dall'analisi dei risultati del μ -GC, partendo per ogni componente rilevato, dalla media aritmetica tra le "N" misurazioni compiute, di solito maggiori o uguali a 3, ottenendo quindi la composizione del componente j-esimo in volume (y) di tutto il gas presente nello spazio di testa del reattore a fine reazione:

$$y_j = \frac{\sum_{i=1}^N y_{j,i}}{N} \quad [\%] \quad (2.5.6)$$

Avendo “n” componenti, si valuta poi la composizione normalizzata \bar{y} come media delle varie misurazioni normalizzate (Y), e successivamente si elimina l’eventuale presenza di infiltrazioni di aria misurate, scalando le frazioni in volume (\bar{Y}), il tutto per ogni componente j-esimo:

$$\bar{y}_j = \frac{y_j}{\sum_{j=1}^n y_j} \quad [\%] \quad (2.5.7)$$

$$Y_j = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{N} \quad [\%] \quad (2.5.8)$$

$$\bar{Y}_j = \frac{Y_j}{100 - \bar{y}_{O_2} - \bar{y}_{N_2}} \quad [\%] \quad (2.5.9)$$

Le moli di gas corrispondenti alle percentuali in volume derivano dal tenere conto della presenza del gas inerte, la cui quantità in volume, e quindi anche molare, non varia prima e dopo la reazione.

$$mol_{inerte} = \frac{P_{in,trasd} * (V_{reatt,tot} - V_{fase liq.})}{T_{in} * 8.314} \quad [mol] \quad (2.5.10)$$

$$mol_{GAS\ TOTALE} = \frac{mol_{inerte}}{\bar{Y}_{inerte}/100} \quad [mol] \quad (2.5.11)$$

Per ogni componente gassoso j-esimo si calcola il numero di moli:

$$mol_j = \frac{\bar{Y}_j}{100} * mol_{GAS\ TOTALE} \quad [mol] \quad (2.5.12)$$

La massa di gas prodotto è quindi valutata sottraendo alla quantità di gas totale rilevata a fine reazione, il contributo del gas inerte, e dell’acqua evaporata durante il processo:

$$massa_{GAS\ PRODOTTO} = \sum_{j=1}^n (mol_j * MM_j) - mol_{inerte} * MM_{inerte} - mol_{H_2O} * MM_{H_2O} \quad [g] \quad (2.5.13)$$

La composizione del gas prodotto è invece data dalle frazioni molari scalate rispetto al totale senza inerte e senza vapore acqueo:

$$\bar{Y}_{j,prodotto} = \frac{mol_j}{mol_{GAS\ TOTALE} - mol_{inerte} - mol_{H_2O}} * 100 \quad [\%] \quad (2.5.14)$$

Conseguentemente si valuta anche la pressione parziale dei vari composti gassosi:

$$P_j = (P_{fin,trasd} - P_{in,trasd}) * \frac{\bar{Y}_{j,prodotto}}{100} \text{ [bar]} \quad (2.5.15)$$

2.5.2 Calcolo del bilancio elementare

L'osservazione del bilancio elementare tra reagenti e prodotti viene eseguita controllando la distribuzione massica del carbonio e dell'azoto fra i prodotti, interpretando i dati provenienti dall'analizzatore elementare. Quest'ultimo, come detto in precedenza, permette di conoscere la percentuale massica degli elementi quali carbonio, azoto, zolfo, idrogeno e ossigeno (complemento a 100). I campioni analizzati derivano dalla fase solida, acquosa (dopo l'estrazione) e da CRUDE-S e CRUDE-AP, e per ogni campione si compiono al massimo tre misurazioni, da cui poi deriva una composizione media e il calcolo della deviazione standard. Di seguito sono riportate la composizione media in massa di azoto e carbonio, rispettivamente equazioni (2.5.16) e (2.5.17):

$$\bar{x}_N = \frac{\sum_{i=1}^3 x_{N,i}}{3} \text{ [%]} \quad (2.5.16)$$

$$\bar{x}_C = \frac{\sum_{i=1}^3 x_{C,i}}{3} \text{ [%]} \quad (2.5.17)$$

Entrambe sono applicate alle varie fasi, ottenendo quindi i termini dei prodotti nel bilancio elementare. In particolare, per quanto riguarda la massa di carbonio in ingresso al processo, è valutata tramite l'equazione (2.5.18), dove "n" è il numero di reagenti (massimo due nelle prove effettuate) e A_C è il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola di reagente. MM_C è invece la massa molare del carbonio espressa in g/mol.

$$m_{C,in} = \left(\sum_{j=1}^n mol_{reag,j} * A_{C,j} \right) * MM_C * 1000 \text{ [mg]} \quad (2.5.18)$$

Per i prodotti si valuta la massa di carbonio nella fase gassosa dall'equazione (2.5.19)

$$m_{C,GAS} = \left(\sum_{j=1}^n mol_j * A_{C,j} \right) * MM_C * 1000 \text{ [mg]} \quad (2.5.19)$$

la massa di carbonio nella fase solida:

$$m_{C,CHAR} = \bar{x}_{C,CHAR} * massa_{CHAR} * 1000 \text{ [mg]} \quad (2.5.20)$$

la massa di carbonio nelle due fasi oleose, CRUDE-AP e CRUDE-S:

$$m_{C,CRUDE-S} = \bar{x}_{C,CRUDE-S} * massa_{CRUDE-S} * 1000 \text{ [mg]} \quad (2.5.21)$$

$$m_{C,CRUDE-AP} = \bar{x}_{C,CRUDE-AP} * massa_{CRUDE-AP} * 1000 [mg] \quad (2.5.22)$$

e infine, l'ultimo termine relativo alla massa di carbonio in fase acquosa:

$$m_{C,AP} = \bar{x}_{C,AP} * massa_{AP} * 1000 [mg] \quad (2.5.23)$$

Successivamente si valuta per ogni prodotto la percentuale di carbonio in esso contenuta rispetto alla quantità immessa nella reazione di liquefazione:

$$X_{fase} = \frac{m_{C,fase}}{m_{C,in}} * 100 [\%] \quad (2.5.24)$$

Valutandone la somma si verificano le performance della reazione, ritendendole accettabili entro un certo range tra il 90-110 %.

Analogamente per l'azoto si valutano gli stessi termini descritti per il carbonio, ma in più si deve tenere conto della quantità di azoto in fase acquosa nella forma ammoniacale, ottenibile dai risultati derivanti dall'analisi con il kit precedentemente descritto. Ciò che ricaviamo dalle analisi sono delle differenze di assorbanza, per ogni campione. È quindi possibile ricavare la concentrazione di ammoniaca grazie alle seguenti equazioni, espresse nel manuale di istruzioni del kit utilizzato:

$$c_{NH3,AP} = \frac{V * MM_{NH3}}{\epsilon * d * v} * \Delta A_{AP} * F \left[\frac{g}{L} \right] \quad (2.5.25)$$

con $V = 2.62$ mL, cioè il volume di liquido nella cuvetta, MM_{NH3} è la massa molare dell'ammoniaca, "ε" è il coefficiente di estinzione di NADPH a 340 nm, pari a 6300 L/(mol*cm), "d" rappresenta il "light path" ed è uguale a 1 cm, "v" è il volume del campione, pari a 0.10 mL come descritto in precedenza, ΔA_{AP} è il dato ottenuto dalle analisi sul campione e infine F è l'eventuale fattore di diluizione applicato alla soluzione. Il contenuto di azoto in forma ammoniacale nella fase acquosa è:

$$m_{N-NH3,AP} = c_{NH3,AP} * 1000 * \frac{massa_{AP}}{\rho_{AP}} * \frac{MM_N}{MM_{NH3}} [mg] \quad (2.5.26)$$

con $\rho_{AP} \approx 1000$ g/L.

I risultati ottenuti dall'integrazione dei picchi rilevati dall'analisi al GC-MS delle fasi oleose sono organizzati tenendo conto della categorizzazione di un composto in classi primarie, se la struttura generale del composto da rilevare rientra nella natura di una certa classe di molecole (benzene, fenoli, furani, aldeidi, chetoni, poliaromatici, pirroli, pirazine, piridine ecc.) e in classi secondarie, se invece è una struttura secondaria ad essere riconducibile ad una certa classe di molecole. Di conseguenza una stessa molecola può essere identificata come la composizione di una struttura primaria appartenente ad una certa classe di composti (definita perciò primaria) e di una secondaria. Un esempio possono essere le benzenammine, in quanto quest'ultime verranno considerate come aventi una struttura chimica principale riconducibile al benzene, con catene secondarie amminiche. Di conseguenza l'area relativa a tale molecola

contribuisce al calcolo della percentuale sia dei composti benzenici, sia delle ammine, con una differente rappresentazione grafica nell'istogramma (riempimento senza righe per classe primaria e riempimento con righe per secondaria). La somma totale (100%) deriva dalla somma delle percentuali delle famiglie primarie e delle famiglie secondarie.

3 Risultati sperimentali e discussione

Le prove sono state effettuate con reagenti quali glucosio e glicina, e di seguito verranno presentati i risultati suddivisi in base ad una alimentazione di solo glucosio, sola glicina ed entrambi.

3.1 Risultati HTL con 5% glucosio

I risultati relativi al seguente set di prove derivano dalla liquefazione idrotermale con alimentazione di 200 g al 5% di glucosio, a diverse temperature quali 150, 200, 250, 300, 350 °C, e il mantenimento della temperatura di set point per 60 minuti. Le rese massiche sono mostrate in Figura 3.1.1, rese massiche da HTL con feed di 5% glucosio, evidenziando l'effettiva reattività del glucosio solo per temperature superiori a 150 °C, in quanto a partire da 200 °C la distribuzione dei prodotti nelle varie fasi si dimostra significativa. A riprova di ciò, l'analisi HPLC dell'AP a 150 °C mostra che la quasi totalità del carbonio in fase acquosa è costituita dal glucosio non reagito (92%), insieme ad altri composti, quali principalmente fruttosio e 5-HMF (Figura 3.1.2, analisi HPLC dell'AP a 150 °C dell'HTL con 5% glucosio). La presenza del fruttosio è giustificata in quanto il glucosio tende a trasformarsi nel suo isomero, maggiormente reattivo, come è evidenziato dal lavoro di Kabyemela et al. [19]. La presenza del 5-HMF è attestata anche da diversi studi sulla decomposizione del glucosio condotti sempre da Kabyemela et al [20], e da Minowa et al. [16], dove in entrambi viene considerato come prodotto della disidratazione diretta sia del glucosio che del fruttosio. La somma delle rese molari di carbonio rispetto al feed presenti nei composti rilevati dall'HPLC si attesta al 97.7%, dimostrando come si siano identificati la quasi totalità dei composti nel quale il carbonio si è distribuito in fase acquosa.

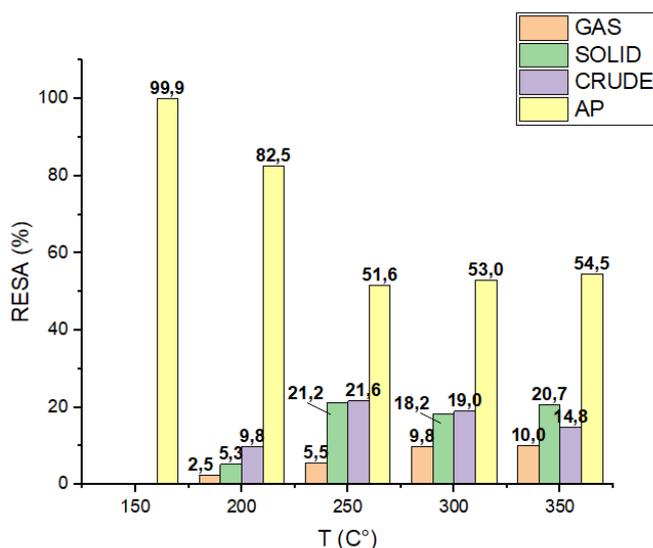


Figura 3.1.1, rese massiche da HTL con feed di 5% glucosio

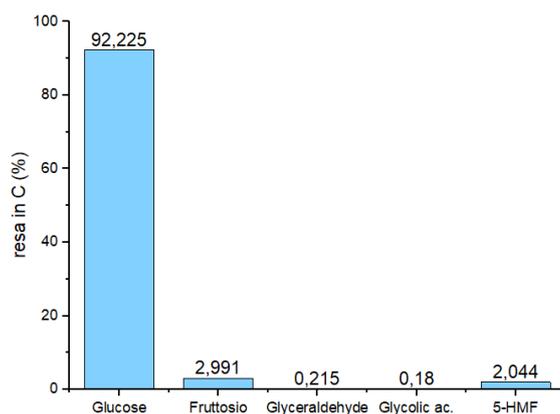


Figura 3.1.2, analisi HPLC dell'AP a 150 °C dell'HTL con 5% glucosio

Per quanto riguarda la fase gassosa, si misura un aumento fino ad una temperatura di reazione di 300 °C, oltre il quale la resa in GAS si mantiene costante. La maggior parte del gas prodotto è composto da CO₂, ma all'aumentare della temperatura si registra un abbassamento percentuale dell'anidride carbonica, a favore di un aumento di CO, CH₄, H₂ e composti gassosi con più di due atomi di carbonio (C₂+) come si può vedere in Figura 3.1.3. Figura 3.1.3, composizione molare gas per HTL da 5% glucosio, mentre in termini di pressione parziale tutte le specie gassose presentano un andamento crescente, conseguenza dell'aumento generale di gas prodotto con la temperatura (Figura 3.1.4). L'aumento della resa percentuale in GAS per temperature maggiori è rilevato anche da Minowa et al. [16] ed è ritenuto la conseguenza dell'incentivo con l'aumento di temperatura delle reazioni di tipo radicalico, responsabili della produzione gassosa [8]. Gli errori relativi sono -9% (250 °C), -3% (300 °C) e -12% (350 °C). I dati relativi al gas prodotto a 200 °C sono stati omessi perché la quantità assoluta di gas è molto bassa, rendendo poco significativa la sua composizione.

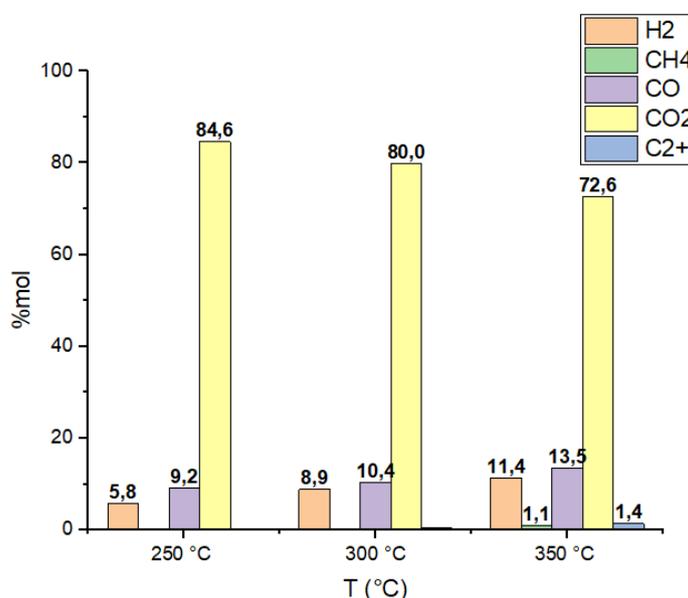


Figura 3.1.3, composizione molare gas per HTL da 5% glucosio

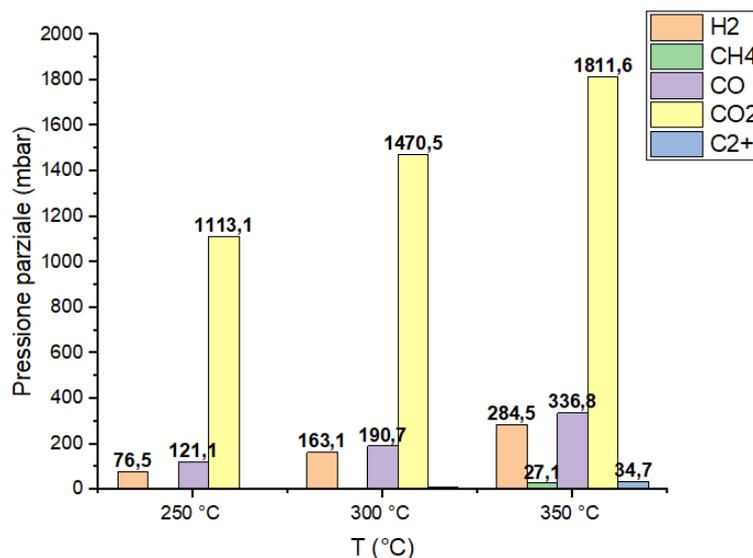


Figura 3.1.4, pressioni parziali del gas da HTL con 5% glucosio

Osservando la fase solida, ci si aspetta che la resa aumenti senza stabilizzarsi, come viene evidenziato in Figura 3.1.5 da Minowa et al. [16], in quanto considerata come prodotto ultimo delle reazioni di degradazione, insieme al gas. Ciò però non sembra accadere, portando verso l'ipotesi di una reattività del CHAR dopo i 250 °C, avvalorata anche dal lavoro condotto da Biller et al. [21]. La maggiore resa in solido espressa in letteratura può essere giustificata dalla differente concentrazione di glucosio nella corrente di alimentazione, poiché per Minowa et al. il glucosio è al 14%. Nel caso di Biller et al. il solido immesso è al 10%, ma anche nel caso di Zhang et al. [22], nonostante il carico di solido sia sempre 10 %, il quantitativo di solido è maggiore per temperature più basse, andando oltre il 30% per liquefazione a 160 °C. La formazione dello stato solido a partire dalla degradazione del glucosio è probabilmente il risultato della formazione di composti intermedi definiti "humine" (Figura 3.1.6) derivanti dall'interazione fra il 5-HMF con il glucosio e/o con una molecola idratata di 5-HMF (2,5-diosso-6-idrossi-esanale) [23]. Inoltre, le humine sono insolubili in acqua indipendentemente dal pH e si possono decomporre per generare fase oleosa [23].

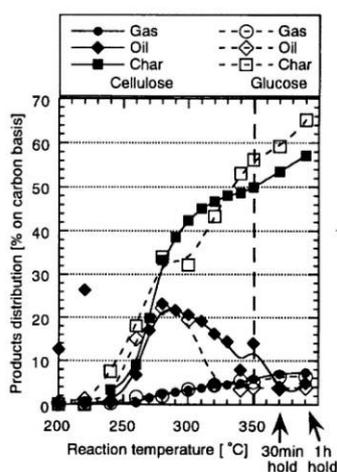


Figura 3.1.5 tratta da [16], distribuzione prodotti per HTL da cellulosa e glucosio rispetto alla temperatura.

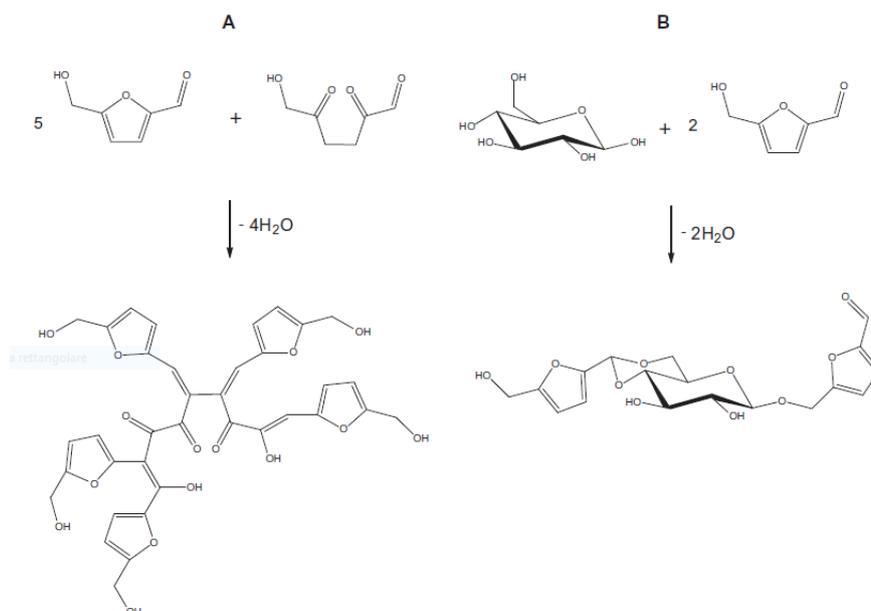
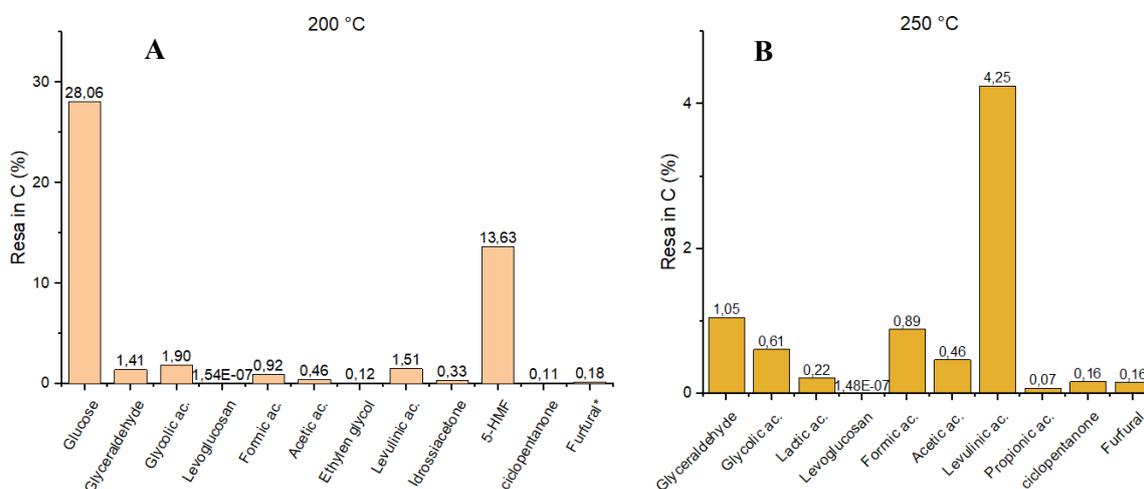


Figura 3.1.6 tratta da [23], formazione delle humine. A) da 5-HMF e 5-HMF idratato. B) da glucosio e 5-HMF.

La presenza di un massimo nel caso di resa della fase oleosa a 250 °C (21.6%) è riscontrato anche nelle prove effettuate da Minowa et al. [16] (fig. 3.1.5), dove raggiunge poco più del 20% nell'intervallo di temperatura 250-300 °C per poi, secondo la loro ipotesi, reagire per formare solido e gas, e da Yin et al. [24], dove il massimo è per temperature leggermente maggiori (290-300 °C) e si attesta su valori di poco superiori al 30 %. Il confronto è scelto con le prove in ambiente acido, poiché la presenza dei prodotti di degradazione del glucosio, tra cui acidi organici, rende la fase acquosa acida, con un pH misurato per l'AP post reazione nelle varie prove tra 2 e 3. Inoltre, le rese massiche relative alla prova a 250 °C derivano dalla media dei valori delle rese delle varie ribattute, con una deviazione standard per il GAS del 1%, per il SOLID dello 0.13%, per il CRUDE dello 0.22% e per la fase acquosa AP dello 0.23%.

L'analisi HPLC dei composti carboniosi in fase acquosa evidenzia la presenza di molecole derivanti dal primo step di degradazione del glucosio e del fruttosio, quali 5-HMF, gliceraldeide e idrossiacetone, principalmente per temperature più basse, come a 200 °C (Figura 3.1.7A), dove si rileva ancora una presenza di glucosio non reagito, e un aumento sostanziale di 5-HMF e gliceraldeide rispetto all'analisi a 150 °C (Figura 3.1.2).



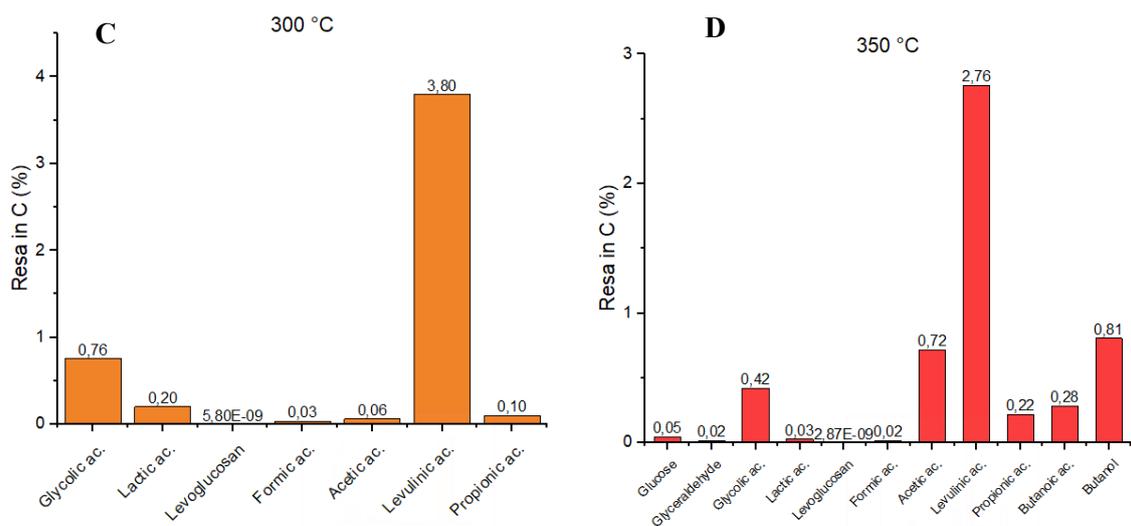


Figura 3.1.7, analisi HPLC dell'AP da HTL con 5% glucosio a A)200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

Il glucosio è rilevato solo in tracce per temperature superiori, e al tempo stesso il 5-HMF risulta essere reattivo e promotore di altri composti, considerati come derivanti da una degradazione secondaria, in quanto a partire da 250 °C (Figura 3.1.7B), non si rileva più il furfurale ma i composti derivanti da una sua ulteriore disidratazione quali acido formico e levulinico [25]. In particolare, quest'ultimo tende ad aumentare in concentrazione nelle fasi acquose a 300 e 350 °C (rispettivamente Figura 3.1.7C e Figura 3.1.7D), avvalorando l'ipotesi di essere un prodotto finale nel processo di degradazione del glucosio. Inoltre, i composti riscontrati nelle seguenti analisi sono ritrovati anche da Aida et al. [25] e riassunti in figura 3.1.8, evidenziando ulteriormente la presenza dell'acido levulinico e formico a partire dal 5-HMF.

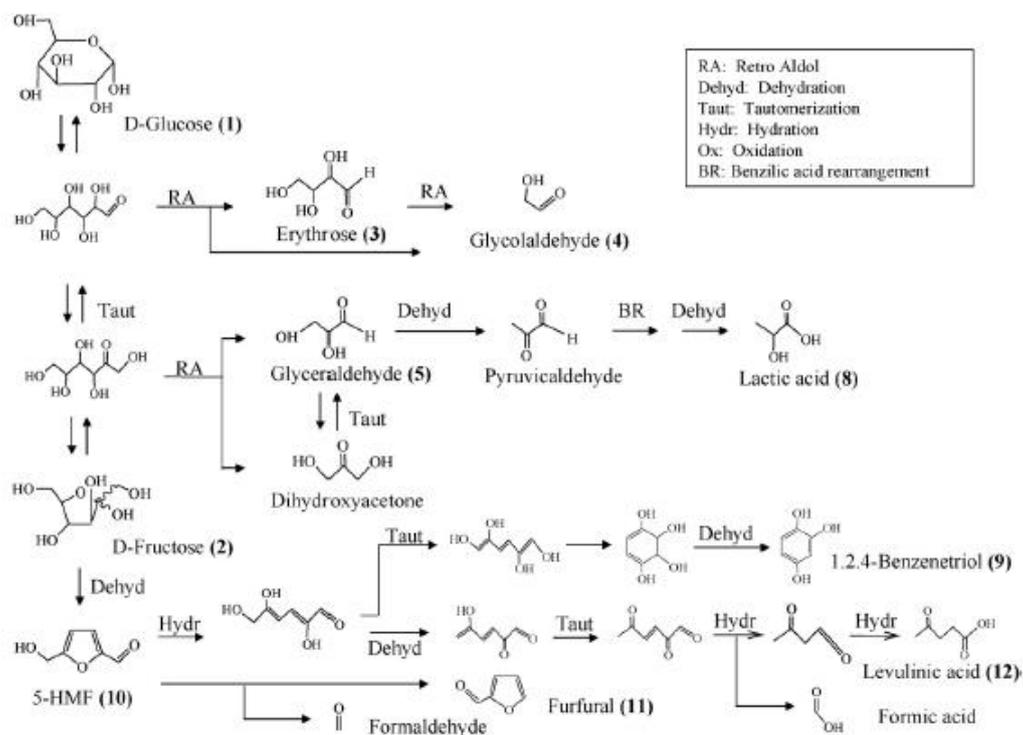


Figura 3.1.8 tratta da [25], meccanismi di reazione per la degradazione del glucosio ad alta temperatura e alta pressione

La formazione di acido levulinico e acido formico è equimolare a partire dal 5-HMF, ma ciò che viene rilevato in fase acquosa per temperature maggiori di 250 °C è una netta disparità tra i due, con una concentrazione molare di acido formico notevolmente inferiore (Figura 3.1.9). Una possibile spiegazione deriva dalla possibilità dell'acido formico di decomporsi liberando idrogeno gassoso, il quale effettivamente mostra un aumento per temperature maggiori, così come il monossido di carbonio, anch'esso probabilmente derivante da degradazione del formico.

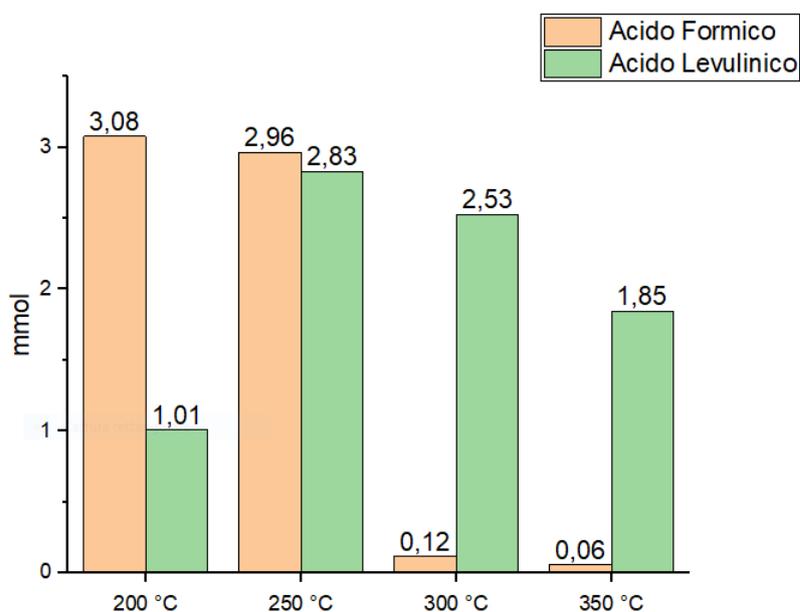


Figura 3.1.9, confronto tra acido formico e levulinico in AP per HTL con 5% glucosio

Un altro composto rilevato in letteratura da Minowa et al. [16], è il levoglucosano, poco rintracciato nelle seguenti analisi. La differenza è nel tempo di reazione, in quanto per Minowa et al. la prova è svolta arrivando in temperatura e poi raffreddando immediatamente, con un tempo di reazione nullo, mentre nel caso in esame il reattore è tenuto alla temperatura di reazione per 60 minuti, comportando la reattività del levoglucosano, in quanto è un primo prodotto della disidratazione del glucosio.

Altri composti derivanti dalla degradazione del glucosio si ritrovano nei cromatogrammi delle fasi oleose alle varie temperature. Alla temperatura di 200 °C il CRUDE-AP (Figura 3.1.10A) è composto principalmente da derivati dei furani con catene secondarie aldeidiche (circa il 90% dell'area totale integrata). Tale divisione è necessaria a causa della complessità delle molecole identificate durante l'analisi, con la possibilità che queste appartengano a diverse famiglie di composti. Nel CRUDE-AP a 200 °C ci sono anche tracce di fenoli. Anche la fase oleosa pesante a 200 °C (Figura 3.1.10B) presenta una maggioranza di composti identificati come furani (96.32% dell'area integrata), con tracce di alcoli (3.38% dell'area integrata).

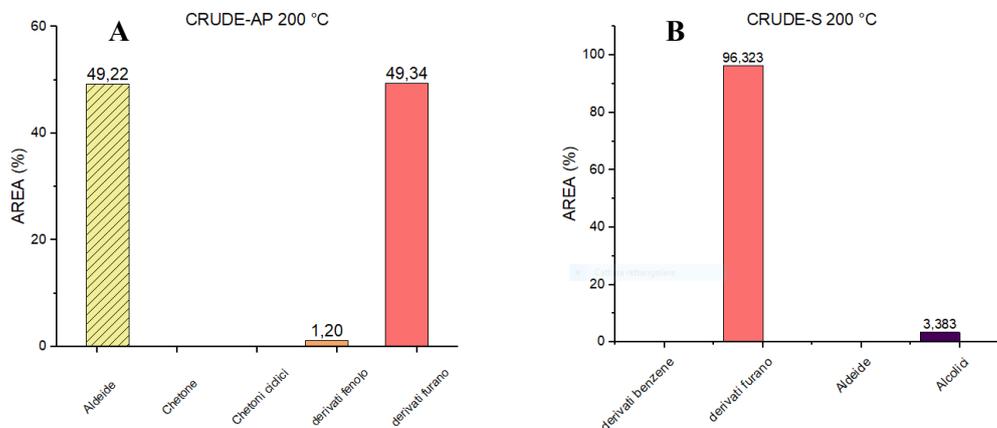
All'aumentare della temperatura, a 250 °C le due fasi oleose si arricchiscono di nuovi composti, in particolare il CRUDE-AP (Figura 3.1.10C) presenta ancora una maggioranza di fenoli (40.1% dell'area integrata), con una diminuzione sostanziale di furani rispetto alla stessa fase prodotta a 200°C, in quanto la struttura chimica del fenolo, e più in generale dei composti aromatici, manifesta una maggiore stabilità rispetto ai furani. Sono rilevati anche derivati del benzene (circa 6% dell'area integrata), chetoni ciclici (circa 7%), composti con

catene secondarie riconducibili alle aldeidi (circa il 9.8%), chetoni e una percentuale considerevole di acidi organici (13.52%). Il CRUDE-S alla stessa temperatura (Figura 3.1.10D) presenta generalmente gli stessi composti della fase oleosa leggera, con una differenza sostanziale per i derivati del benzene (circa il 18.6% dell'area integrata), più presenti nel CRUDE-S rispetto al CRUDE-AP, e per la presenza di composti furanici, apparentemente maggiori in totale (25.3% dell'area totale, considerando strutture primarie e secondarie), rispetto agli stessi rilevati nel CRUDE-AP, ma il rapporto fra composti furanici e composti con catene furaniche secondarie è decisamente inferiore nel caso del CRUDE-S. La presenza di acidi organici è sostanziale sia nel CRUDE-AP (13.5%) che CRUDE-S (20.2%), ed è dovuta all'acido levulinico.

I derivati del fenolo contribuiscono maggiormente alla natura chimica di entrambe le fasi oleose per la reazione svolta a 300 °C, come è visibile nella Figura 3.1.10E-F costituendo il 68.7% per il CRUDE-AP e il 37.56% per il CRUDE-S, mentre l'apporto dei furani si limita in entrambi i casi generalmente alle catene secondarie dei composti analizzati. Interessante notare come la presenza del benzene si attesti principalmente per la fase pesante (22.7%) e che in entrambi i casi si ricavano acidi organici, sempre derivanti dalla presenza del levulinico.

Alla temperatura più alta presa in esame, 350 °C, il CRUDE-AP (Figura 3.1.10G) presenta, come accade già per temperature inferiori, una maggioranza di fenoli e derivati (75.2%), manifestando però anche la comparsa di composti riconducibili alla famiglia dei poliaromatici (7.1%), ai chetoni ciclici (14.8 %) e tracce di chetoni. Nel CRUDE-S (Figura 3.1.10H) sono stati riconosciuti più composti, tra i quali spicca la presenza di derivati del benzene (25.5%), acidi organici primari e per la prima volta secondari (rispettivamente 20.9% e 5.1%), derivati del fenolo (12.5%), chetoni ciclici (15.5%), e aldeidi secondarie (14.4%), mostrando quindi una certa diversificazione nella struttura chimica.

In generale l'aumento di temperatura comporta nei prodotti oleosi l'aumento di composti di natura aromatica, dell'acido levulinico e di chetoni ciclici e con una netta diminuzione dei furani, quest'ultima dovuta a effetti degradativi su composti quali ad esempio il 5-HMF, promotori della fase solida. Inoltre, è visibile che la distinzione fra le due fasi oleose è legata alla presenza nel CRUDE-AP di composti maggiormente polari come fenoli, rispetto ai derivati del benzene maggiormente presenti nei CRUDE-S. In letteratura è documentata la presenza nell'olio prodotto da liquefazione del glucosio dei composti precedentemente elencati, come ad esempio chetoni e furani (Lu et al. [26]), derivanti da disidratazione e isomerizzazione del glucosio, e i fenoli, in particolare la molecola del 1,2,4-benzotriolo (rilevata nei CRUDE-AP a 250 °C e 300 °C), derivante dalla degradazione del 5-HMF [8].



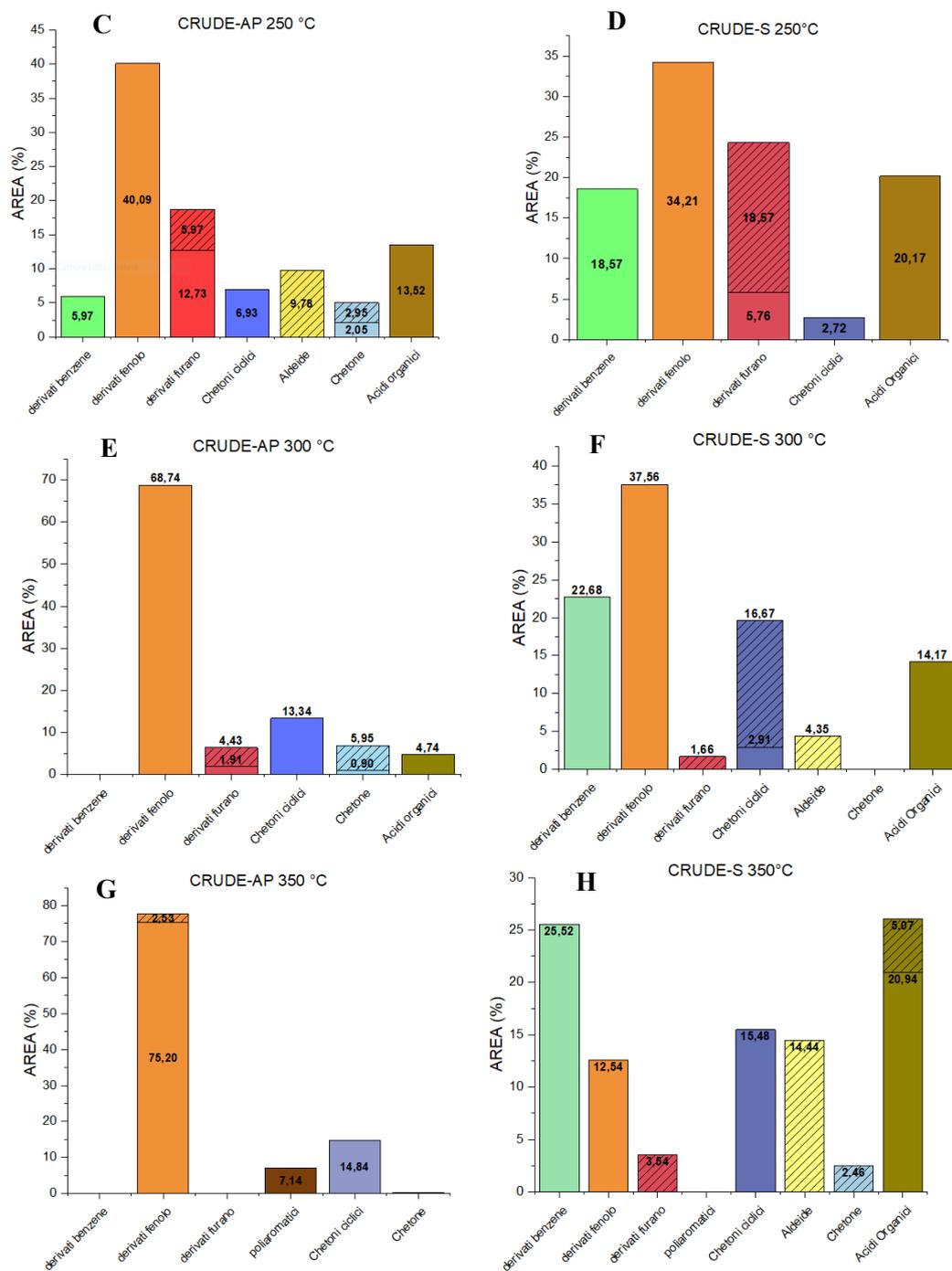


Figura 3.1.10, risultati analisi GC-MS fasi oleose da 5% glucosio (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria): A)-B) CRUDE-AP e CRUDE-S a 200 °C, C)-D) CRUDE-AP e CRUDE-S a 250 °C, E)-F) CRUDE-AP e CRUDE-S a 300 °C, G)-H) CRUDE-AP e CRUDE-S a 350 °C.

3.2 Risultati HTL con 5% glicina

La glicina è il più semplice degli amminoacidi, e per questo scelto come modello semplificato per analizzare i composti presenti nelle varie fasi prodotte. I risultati relativi al seguente set di prove derivano dalla liquefazione idrotermale con alimentazione di 200 g al 5% di glicina, alle stesse condizioni di reazione delle prove con glucosio. I primi dati che offrono una visione globale della reattività della glicina nella liquefazione idrotermale sono espressi dalle rese massiche nei prodotti per le varie temperature (Figura 3.2.1), notando la differenza una distribuzione di prodotti più limitata rispetto alle prove con glucosio, in quanto per le varie temperature, oltre il 90% del reagente si ritrova nella fase acquosa post-reazione. La fase solida è praticamente nulla, registrando solo una resa in solido a 300 °C del 0.35%. La fase oleosa prodotta deriva solo dall'estrazione dalla fase acquosa, misurando una resa nulla per 200 °C, il massimo a 250 °C con 1.94%, 0.40% a 300 °C e 1% nella prova a 350 °C. La diminuzione di resa nella prova a 300 °C è documentata anche con un feed al 25% di glicina nelle prove condotte da Dote et al. [27], dove la resa in olio è del 0.2%. Il CRUDE-S non è rilevato in nessuna prova, poiché nessun residuo risulta essere depositato sulle superfici interne del reattore successivamente alla reazione.

Le possibili reazioni che avvengono nella liquefazione idrotermale della glicina sono principalmente la decarbossilazione, con produzione di metilammina e anidride carbonica, e la deaminazione, che ha come prodotti ammoniaca e acido acetico, come evidenziato nei lavori di Qiu et al. [28] e Abdelmoez et al. [29]. La presenza della prima è attestata dalla maggioranza nel gas prodotto della CO₂, come è mostrato nella Figura 3.2.2 e nella Figura 3.2.3. Altri prodotti gassosi che sono rilevati sono il metano, l'idrogeno, e monossido di carbonio. Le rese massiche del gas mostrano un massimo per la temperatura maggiore (8.4% a 350 °C), confermando ciò che era stato già rilevato con il glucosio.

La reazione di decarbossilazione produce come già accennato anidride carbonica, che non costituisce un intermedio poiché in essa il carbonio è nel suo stato più ossidato, e le ammine. Quest'ultime, secondo Qiu et al. [28], possono interagire con eventuali prodotti di decomposizione da zuccheri per produrre piridine ritrovabili nella fase oleosa. Inoltre, un altro possibile meccanismo di reazione sempre proposto da Qiu et al. [28] è la ciclizzazione dell'amminoacido stesso, che però in questo caso risulta poco influente, data la semplicità dell'amminoacido preso in esame. Diversamente da quanto affermato da Biller et al. [21], cioè che le rese in olio sono massime per liquefazione idrotermale da lipidi, seguiti da amminoacidi e da carboidrati, la resa in CRUDE ottenuta è ridotta rispetto alla stessa da glucosio, a causa dei gruppi sostituenti più complessi e da meccanismi di degradazione. Infatti, confrontando le rese a parità di temperatura, dalla glicina si produce molta meno fase oleosa (massimo del 2% a 250 °C) rispetto al glucosio (massimo del 20% a 250 °C).

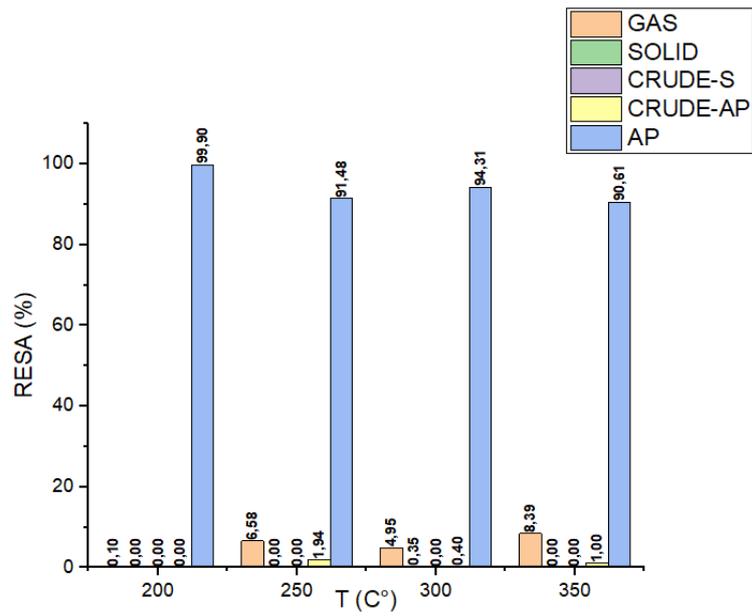


Figura 3.2.1, rese massiche da HTL con feed di 5% glicina

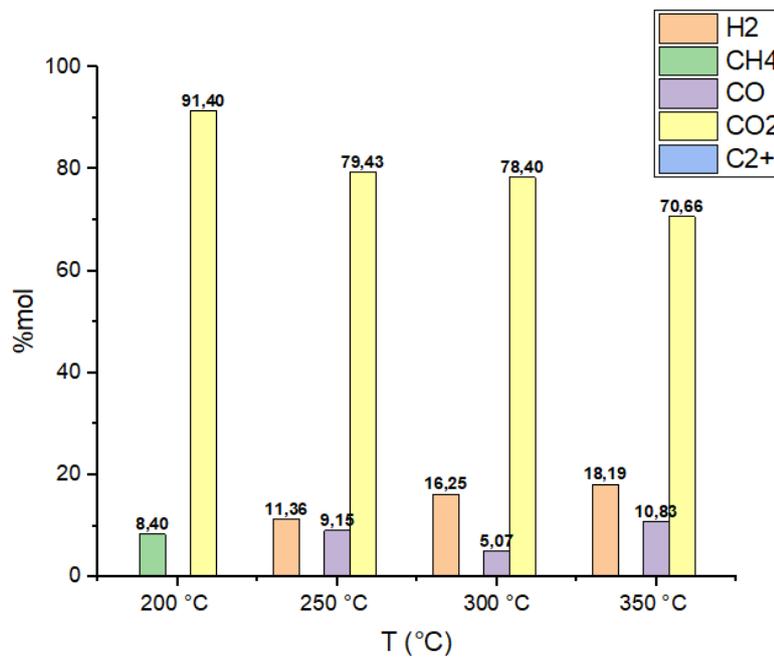


Figura 3.2.2, composizione molare gas per HTL da 5% glicina

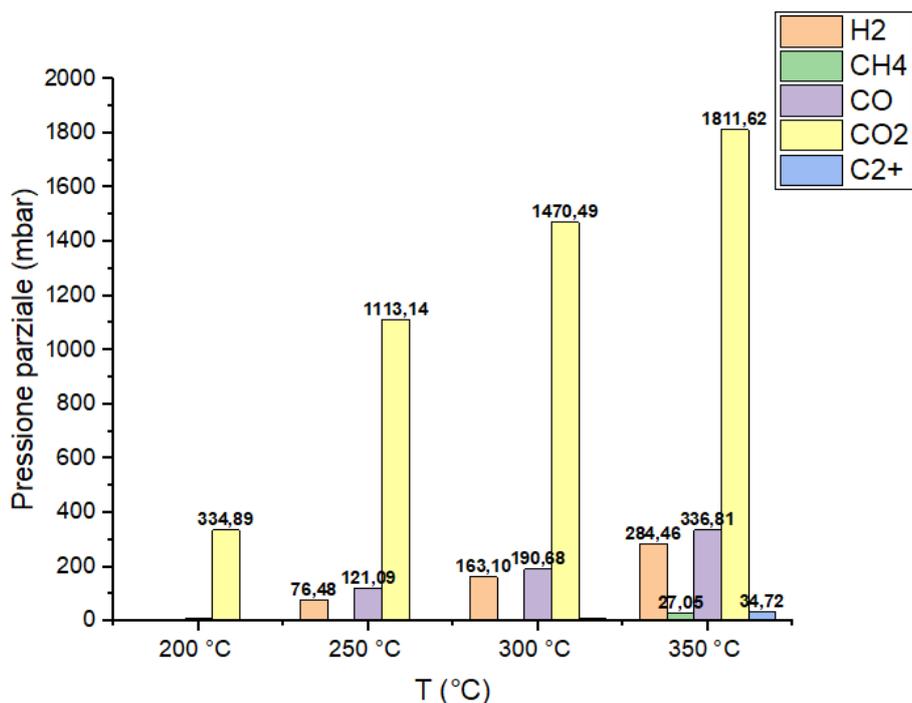


Figura 3.2.3, pressioni parziali del gas da HTL con 5% glicina

I risultati delle analisi sulle fasi oleosa da glicina mostrano che i composti maggiormente costituenti il CRUDE-AP per le varie temperature sono piridine, raggiungendo il 77.6% a 250 °C (Figura 3.2.4A), l'88.10% a 300 °C (Figura 3.2.4B) e l'86.61% (Figura 3.2.4C). In particolare, il composto più presente è la piridina 5-etil-2-metil per il CRUDE-AP prodotto a 250 e 350 °C, con percentuali rispettivamente del 35% e del 33% rispetto all'area totale integrata, mentre nel caso del CRUDE-AP da HTL a 300 °C il composto maggiormente rilevato è la piridina 2-etil-5-metil (29% dell'area totale). La presenza di composti di natura piridinica sembrerebbe far intendere l'attuarsi di meccanismi che, seppur in misura limitata data la scarsa resa in olio, potrebbero generarsi dalla reazione tra ammine e ulteriori residui della decomposizione della glicina. In maniera opposta, invece, i meccanismi di ciclizzazione risultano essere non presenti in quanto la presenza di pirazine non è registrata.

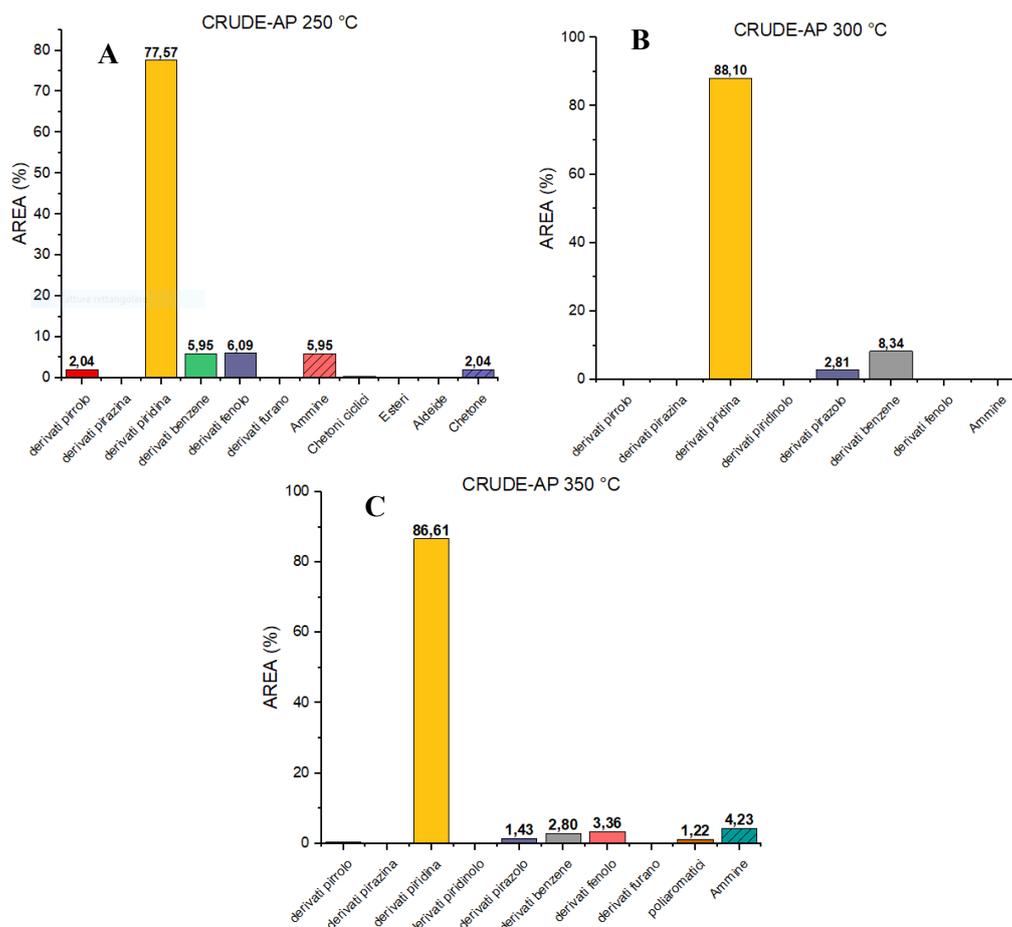


Figura 3.2.4, A) analisi al GC-MS del CRUDE-AP da 5% glicina a 250 °C, B) analisi al GC-MS del CRUDE-AP da 5% glicina a 300 °C, C) analisi al GC-MS del CRUDE-AP da 5% glicina a 350 °C, (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria)

Un prodotto significativo della liquefazione idrotermale da glicina è l'ammoniaca, conseguenza delle reazioni di deaminazione. La concentrazione di ammoniaca (g/L) è stata rilevata per la fase AP estratta alle varie temperature e i risultati sono evidenziati in Figura 3.2.5.

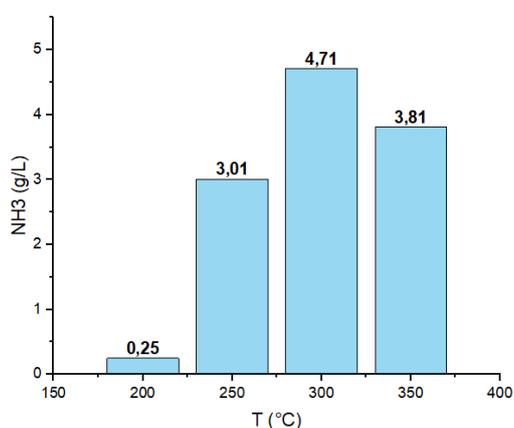


Figura 3.2.5, concentrazione NH₃ in AP raffinata da HTL con 5% glicina

L'andamento di crescita della concentrazione di ammoniaca rispetto alla temperatura è evidenziato anche da letteratura, dove secondo Fan et al. [30] la liquefazione idrotermale di proteine comporta per basse temperature una maggioranza di composti azotati solubili in acqua rispetto all'ammoniaca. Con l'aumentare della temperatura la reazione di deaminazione inizia ad essere significativa, mostrando un aumento dell'ammoniaca prodotta. Inoltre, la concentrazione di ammoniaca massima a partire da 10 g di glicina in 190 g di acqua è di 12 g/L, mentre sperimentalmente se ne rileva meno di un terzo. L'azoto disponibile dalla glicina non è quindi ritrovato solo nell'ammoniaca, ma probabilmente segue un altro meccanismo di reazione oltre alla deaminazione, qual è la decarbossilazione, con l'azoto che viene ritrovato in fase acquosa come ammine, e in fase oleosa principalmente nelle strutture aromatiche delle piridine.

3.3 Risultati HTL con 5% glucosio-5% glicina

L'interazione fra carboidrati e amminoacidi è uno dei meccanismi fondamentali nella degradazione delle biomasse durante il processo di liquefazione idrotermale, ed è rappresentata dalla reazione fra i gruppi carbonilici degli zuccheri riducenti e i gruppi amminici liberi delle proteine. Tale meccanismo è detto reazione di Maillard, responsabile del ritrovamento nei prodotti di composti eterociclici azotati, passando da intermedi di reazione quali complesse catene polimeriche azotate dette "melanoidine". Quest'ultime sono state spesso ritrovate dopo prove di HTL con glucosio e glicina, generando per temperature al di sotto dei 200 °C, una emulsione stabile di colore marrone.

Le rese sperimentali per il set di prove con glucosio e glicina sono mostrate in Figura 3.3.1. La resa nella fase gassosa risulta essere costante rispetto alla temperatura, con l'8.9% a 200 °C, il 9.9% a 250 °C, 9.8% a 300 °C e 9.2% a 350 °C. La composizione del gas è prevalentemente composta da CO₂ (Figura 3.3.2) probabilmente derivante dalla degradazione di Strecker, come è espresso da Fang et al. [34], dove è stata documentata la reazione fra glucosio e glicina (ognuno 0.056 M), a 100 °C per una settimana. Il risultato sul tracciamento del carbonio in fase gas è che il 25% del carbonio della glicina è liberato sottoforma di anidride carbonica, passando per la degradazione di Strecker [34]. Altri composti quali H₂, CO e CH₄, si intravedono solo a 350 °C, ma sono comunque poco significativi (in totale costituiscono appena il 6% in moli del gas). Le reazioni di Maillard comportano la presenza di composti definiti "free radicals scavengers", tra i quali si annoverano anche pirroli e piridine [35] indicando la loro azione di limitanti nella circolazione dei radicali liberi, i quali sono responsabili della formazione della fase gassosa [30]. Ciò spiegherebbe la diminuzione della quantità di gas assoluta prodotta dopo i 250 °C, come si può notare nella Figura 3.3.3, poiché probabilmente le reazioni di Maillard iniziano ad essere preponderanti a livello cinetico per reazioni di liquefazione a temperature maggiori dei 250 °C, mentre al contrario la reazione responsabile della produzione di anidride carbonica, e cioè la degradazione di Strecker è maggiormente influente sulla produzione gassosa al di sotto dei 250 °C.

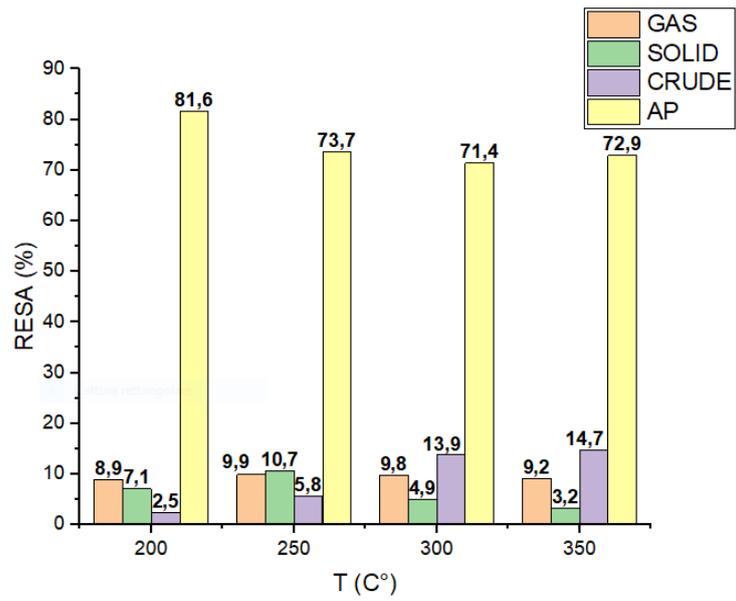


Figura 3.3.1, rese massiche da HTL con feed di 5% glucosio.

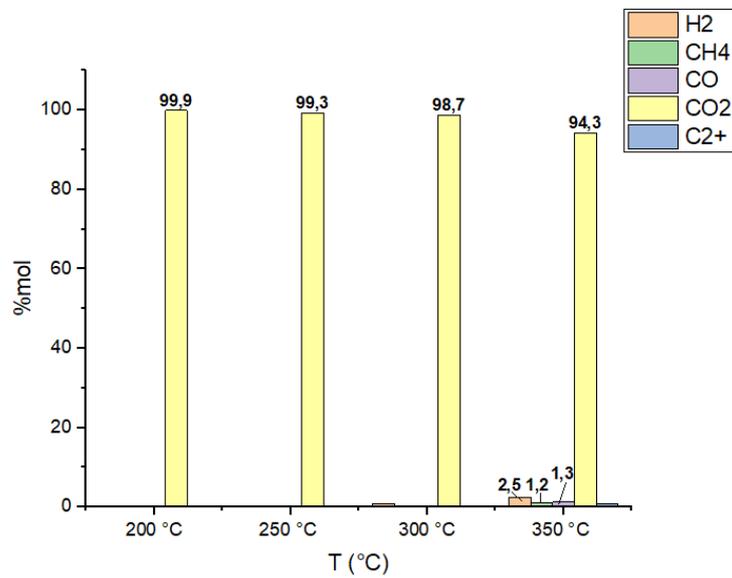


Figura 3.3.2, composizione molare gas per HTL da 5% glucosio - 5% glicina.

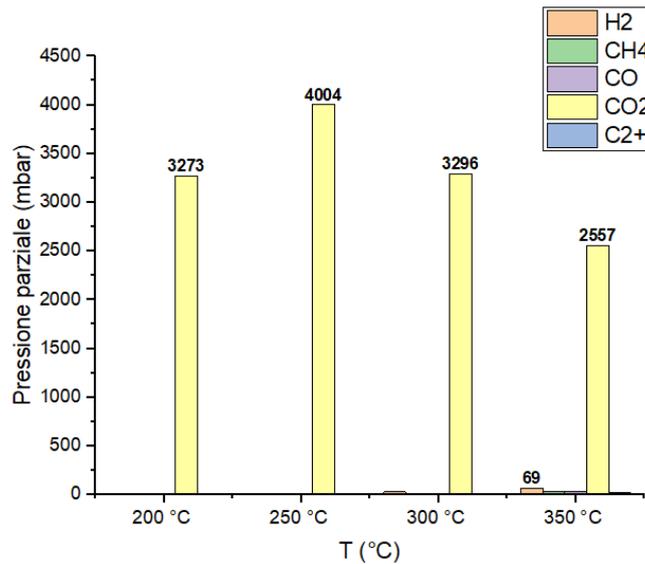


Figura 3.3.3, pressioni parziali del gas da HTL con 5% glucosio - 5% glicina.

Per la fase solida si registra un massimo a 250 °C (10.7%), poiché la presenza della frazione di melanoidine insolubili in acqua comporta la formazione di CHAR fino a 250 °C. Dopo tale temperatura si ipotizza avvenga la degradazione della componente delle melanoidine insolubile in acqua, la quale sembrerebbe comportare la formazione di CRUDE, aumentandone la resa all'aumentare della temperatura, passando da 5.8% a 250 °C ad 13.9% a 300 °C e 14.7% a 350 °C. Inoltre, l'aumento della fase oleosa con la temperatura potrebbe derivare anche dall'apporto delle melanoidine in fase acquosa. La correlazione tra la presenza di melanoidine idrosolubili a basse temperature (150-200 °C) e la formazione di solido e gas è documentata anche da Minowa et al. [31], affermando inoltre che il passaggio da CRUDE a CHAR non è significativo, poiché la fase solida deriva direttamente dalle melanoidine, si forma a basse temperature, e tende a diminuire, probabilmente in favore della fase oleosa.

Compiendo prove al di sopra dei 200 °C, le melanoidine si decompongono producendo gas, ammoniaca, e composti solubili in acqua. Superando i 250 °C le melanoidine iniziano a fornire un contributo alla fase oleosa, attraverso la produzione di pirazine, piridine, pirroli e indoli [31]. La formazione delle melanoidine passa attraverso composti ancor più complessi definiti "composti di Amadori", come è possibile notare in Figura 3.3.4 tratta da Fan et al. [30], dove è riassunto il meccanismo di reazione fra glucosio e lisina.

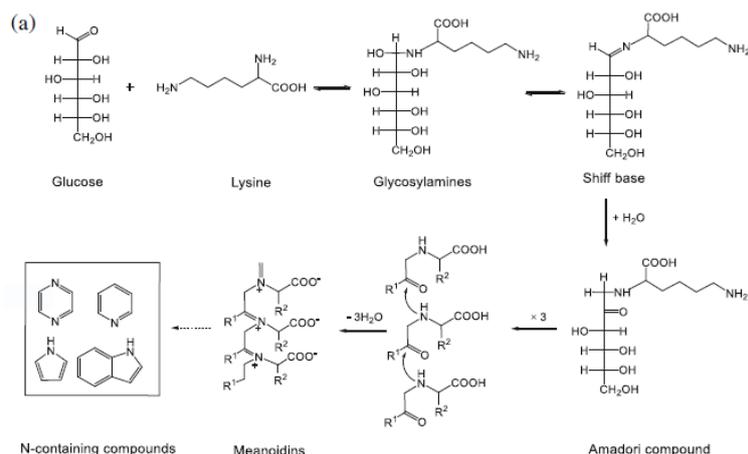


Figura 3.3.4 tratta da [30], sintesi del possibile cammino di reazione di glucosio e lisina nella reazione di Maillard.

Un altro possibile meccanismo di reazione nella formazione delle melanoidine, alternativo al passaggio dai composti di “Amadori” è la già precedentemente citata “degradazione di Strecker”, proposta da Yaylayan et al. [32]. Osservando Figura 3.3.5, si può comprendere che tale meccanismo reattivo comporta, come nel caso dei composti di Amadori, un’amminazione riduttiva, ma partendo da frammenti di zuccheri differenti. Infatti, per la degradazione di Strecker si parte dall’ α -dicarbonile, rispetto all’ α -idrossicarbonile, punto di partenza dei composti di Amadori. Inoltre, il gruppo amminico primario della struttura 3 (Figura 3.3.5) permette la dimerizzazione e altri tipi di reazione con aldeidi e chetoni per formare composti aromatici eterociclici azotati come pirazine, pirroli, ossazoli (furani con un azoto al posto del C3 o C4), mentre il gruppo amminico secondario del composto 4 (Figura 3.3.5), tramite reazioni di tipo ammino-carbonile, forma frammenti aromatici stabili o anche instabili come cationi radicalici della pirazina, i quali sono considerati essere i precursori delle melanoidine [32].

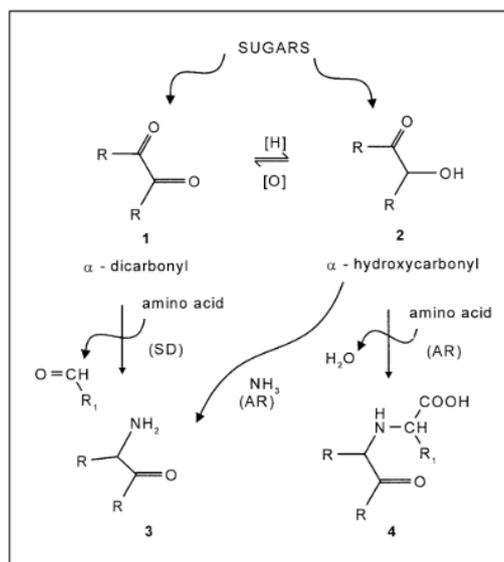


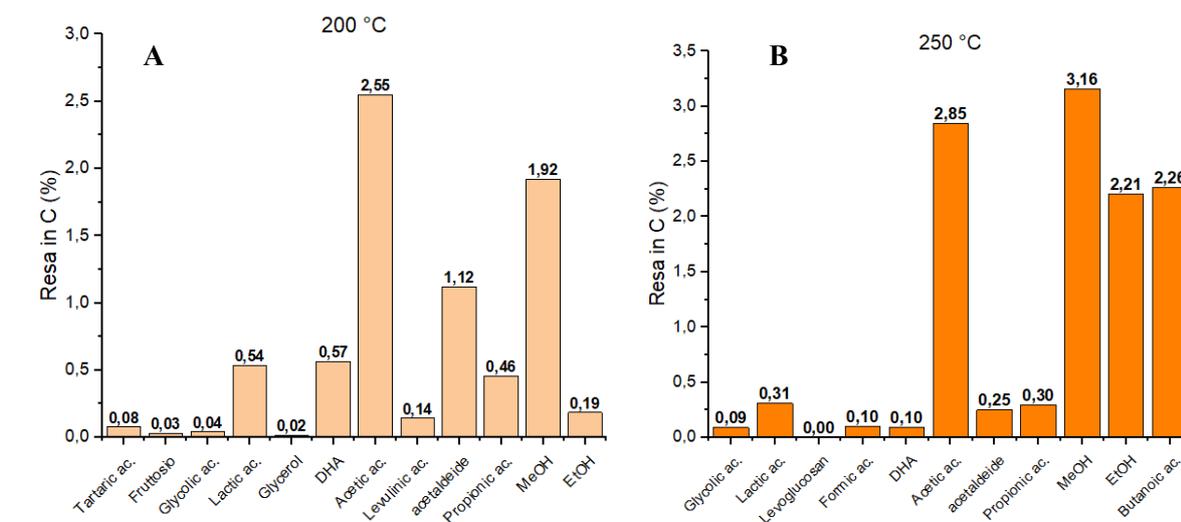
Figura 3.3.5 tratta da [32], confronto tra degradazione di Stecker (SD) e ri-arrangiamento di Amadori (AR)

Secondo Wang et al. [33], la formazione delle melenoidine deriva da un serie di reazioni quali ciclizzazione, disidratazione, retro-aldolizzazione, isomerizzazione e condensazione dei

prodotti di Maillard a basso peso molecolare. Inoltre, sono descritte tre differenti teorie per la formazione di queste complesse catene azotate polimeriche [33]:

- 1- Le catene ad alto peso molecolare che contribuiscono alla colorazione bruna del prodotto di reazione derivano da polimerizzazione di intermedi della reazione di Maillard quali furani, pirroli e loro derivati. Secondo tale meccanismo, la grandezza finale della melanoidina dipende dal tempo di riscaldamento;
- 2- I prodotti di Maillard a basso peso molecolare cromofori interagiscono con le catene secondarie degli amminoacidi tramite “cross-linking”, generando quindi le melanoidine;
- 3- La struttura di base della melanoidina deriva dall’interazione fra i prodotti primari di degradazione degli zuccheri con gli amminoacidi.

La fase acquosa da glucosio e glicina presenta alle varie temperature una serie di composti mostrati in Figura 3.3.6. L’acido acetico è ritrovato alle temperature con percentuale di carbonio in esso rispetto all’alimentazione, non trascurabile (2.55% a 200 °C, 2.85% a 250 °C, 3.02% a 300 °C e 2.35% a 350 °C) mostrando un massimo per 300 °C. Composti rilevati in maniera significativa sono anche alcoli quali metanolo ed etanolo e in misura minore il propanolo (rilevato a 300 °C con una percentuale del 0.07%) , l’acido butanoico particolarmente presente nella fase acquosa a 250 °C, con una percentuale del 2.26%, e poi altri quali acido tartarico, acido glicolico , acido lattico, glicerolo, acido formico, acido propionico, levoglucosano, acetaldeide. Sono state rintracciate anche tracce di fruttosio, derivante dall’epimerizzazione del glucosio, come descritto da Kabyemela et al. [19]. Da tale analisi ci si può soffermare su ciò che è stato rilevato indipendentemente dalla temperatura e in percentuale maggiore nella fase acquosa da glucosio e glicina, e cioè acidi organici (formico, acetico, propionico, butanoico) e alcoli (metanolo, etanolo ecc.), entrambi rilevati e facenti parte dei prodotti derivanti dai possibili schemi di reazione proposti da Qiu et al. [28] in Figura 3.3.7, in quanto gli acidi organici derivano direttamente dall’amminoacido tramite deaminazione, e nel caso della glicina è giustificata a presenza preponderante dell’acetico, mentre gli alcoli da disidratazione degli acidi organici, favorendo gli alcoli semplici (metanolo ed etanolo) nel caso in esame, poiché l’amminoacido di partenza è il più semplice.



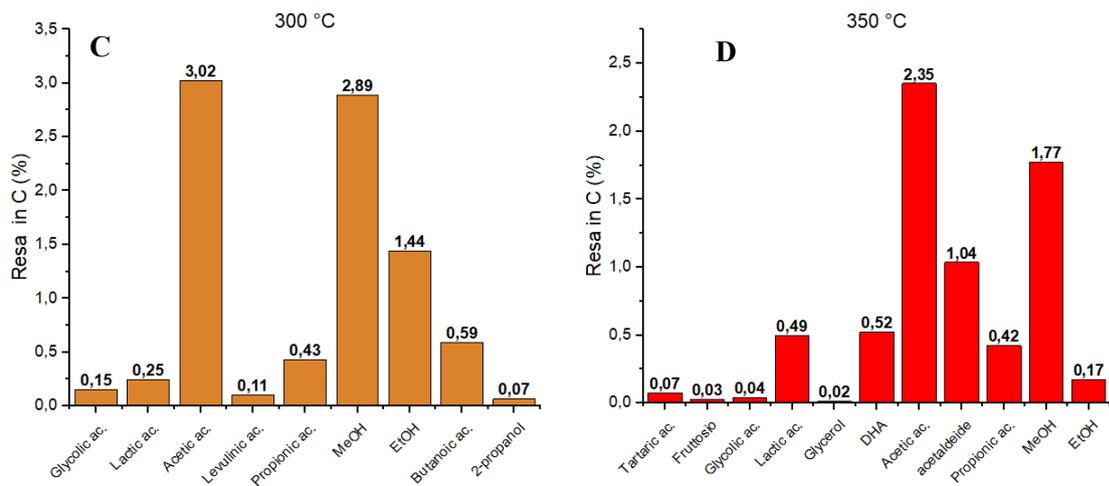


Figura 3.3.6, analisi HPLC dell'AP da HTL con 5% glucosio – 5% glicina, A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

Composti quali acido levulinico, glicolico, formico e gliceraldeide derivano invece dalla degradazione del solo glucosio, come visto in precedenza in Figura 3.1.8, dove però si può anche notare come l'acido acetico derivi dalla piruvaleide, considerata da Peterson et al. [36] più reattiva rispetto al glucosio con la glicina, e possibile composto secondario partecipante alle reazioni di Maillard. Inoltre, l'assenza del 5-HMF anche a basse temperature, potrebbe indicare l'azione di alterazione dei processi degradativi del solo glucosio da parte della glicina, in quanto è stato studiato sempre da Peterson et al. [36] un abbassamento della produzione del 5-HMF con l'aumentare della glicina immessa nel processo.

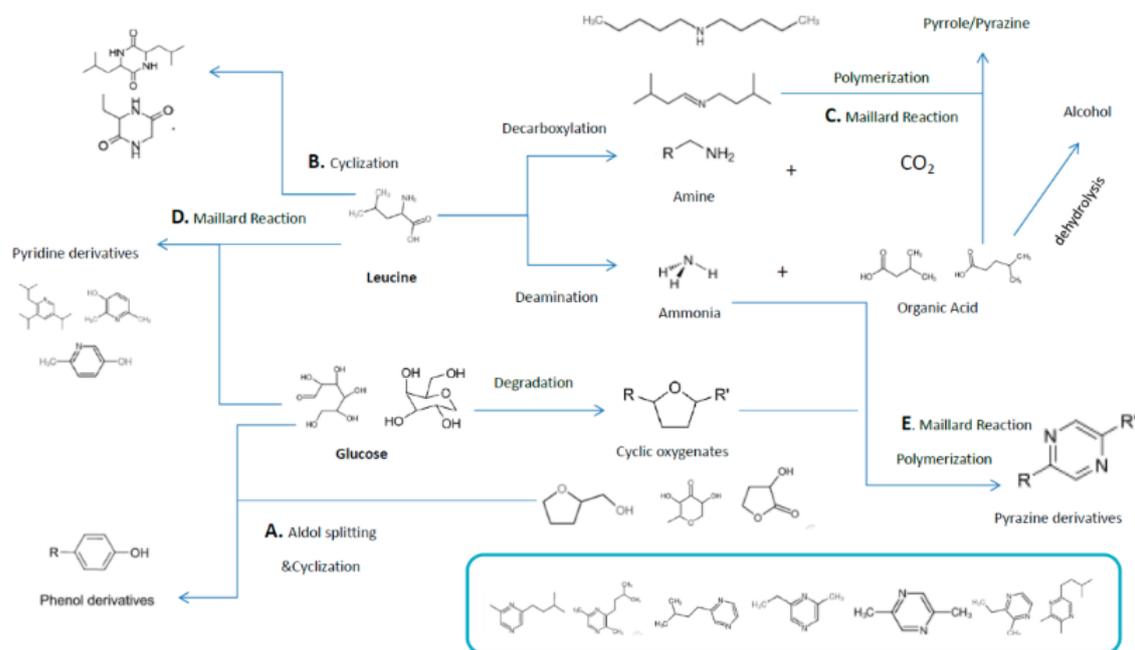
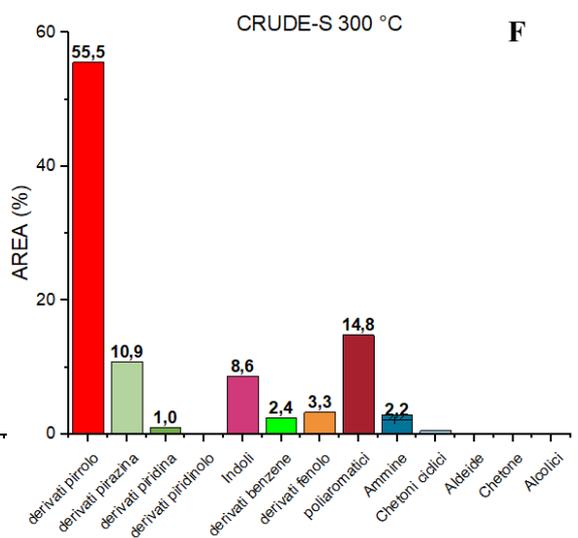
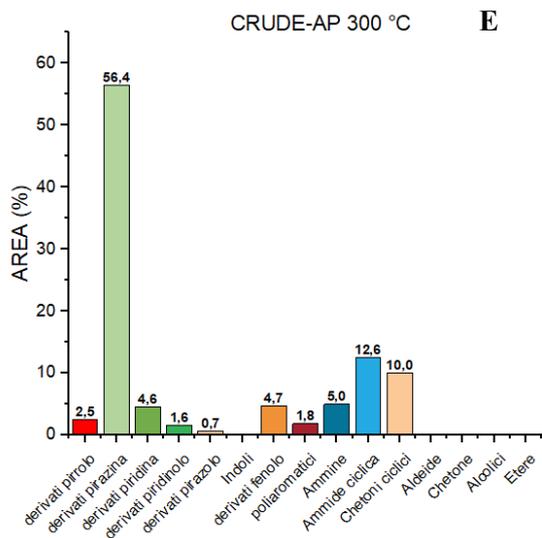
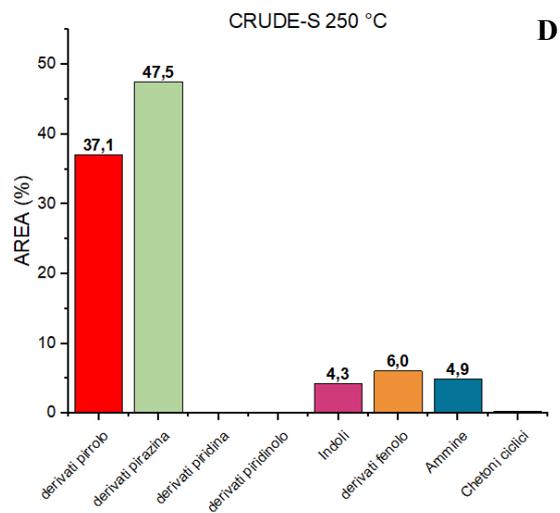
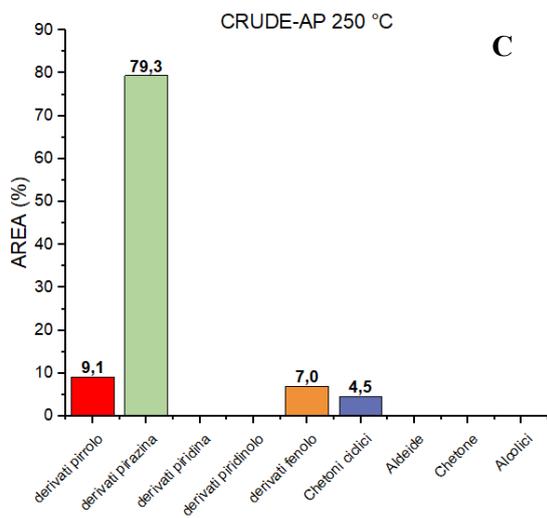
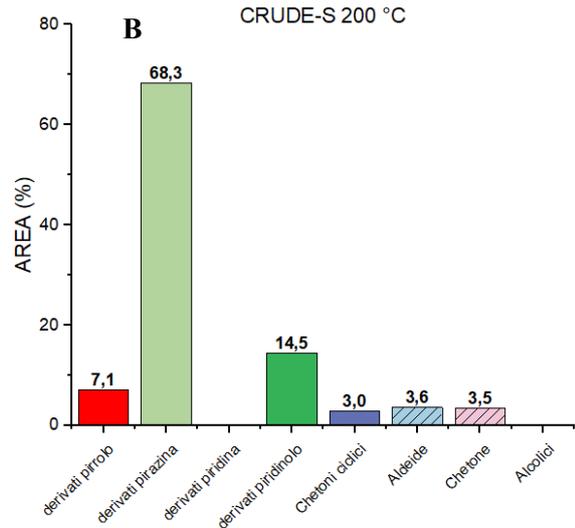
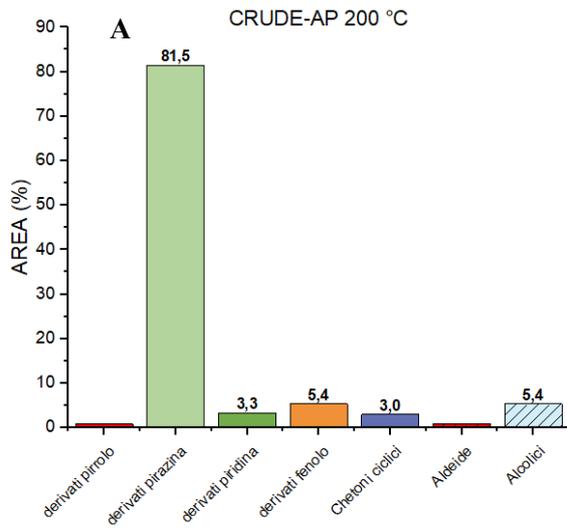


Figura 3.3.7 tratta da [28], possibili meccanismi di reazione per HTL da glucosio e leucina.

I risultati dell'analisi sulla composizione delle fasi oleosa prodotte da glucosio e glicina alle varie temperature (Figura 3.3.8) è estremamente rilevante poiché può dare indicazioni sui prodotti delle reazioni di Maillard rilevati in letteratura.



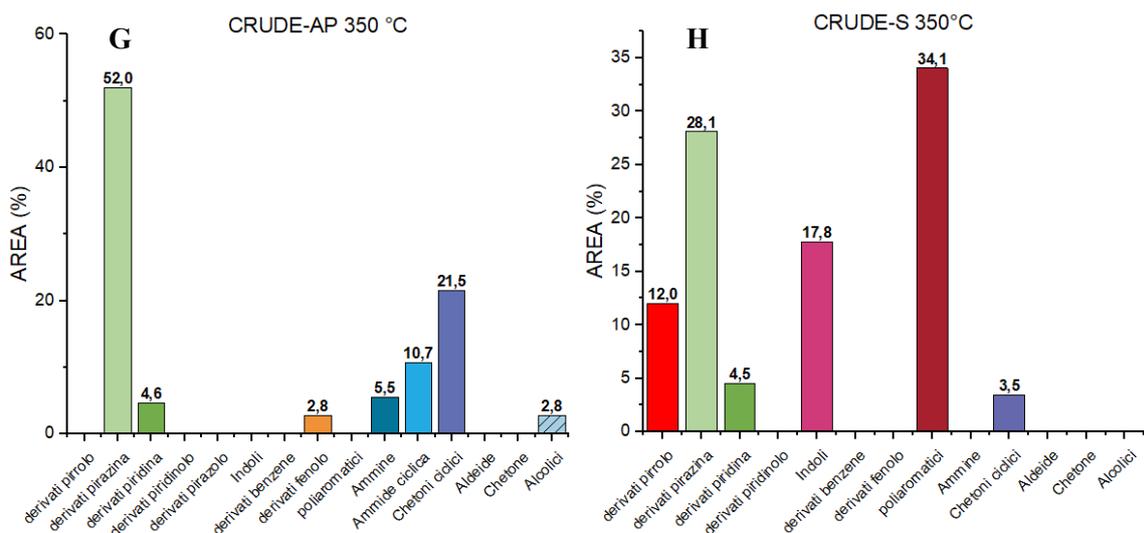


Figura 3.3.8, risultati analisi GC-MS fasi oleose da 5% glucosio – 5% glicina (riempimento senza righe: famiglia primaria, riempimento con righe: famiglia secondaria): A)-B) CRUDE-AP e CRUDE-S a 200 °C, C)-D) CRUDE-AP e CRUDE-S a 250 °C, E)-F) CRUDE-AP e CRUDE-S a 300 °C, G)-H) CRUDE-AP e CRUDE-S a 350 °C.

A 200 °C (Figura 3.3.8 A-B) entrambe le fasi oleose sono composte in maggioranza da pirazine, con una maggiore percentuale per il CRUDE-AP (81.5%) rispetto al CRUDE-S (68.3%), e differiscono sostanzialmente per la maggiore presenza dei derivati dei pirroli nel CRUDE-S (7.1%). Inoltre, si registrano composti più complessi nella fase oleosa pesante come i piridinoli rispetto alle piridine. A questa temperatura è ancora possibile vedere aldeidi, chetoni e alcoli sia relativi a catene principali che secondarie, in entrambi gli oli. È quindi evidente che i composti riconducibili a strutture aromatiche azotate siano i principali responsabili della produzione oleosa a 200 °C (circa l'84% nel CRUDE-AP dell'area totale integrata, circa il 90% nel CRUDE-S).

A 250 °C (Figura 3.3.8 C-D) è ancor più netta la presenza di pirazine nel CRUDE-AP (79.3%) rispetto al CRUDE-S (47.5%), e parallelamente una maggior contributo dei pirroli alla fase oleosa pesante (37.1% contro il 9.1%). La composizione del CRUDE-AP a questa temperatura non differisce in termini di varietà dei composti rispetto alla medesima fase prodotta a 200 °C, mentre per il CRUDE-S l'aumento di temperatura di reazione comporta una maggiore presenza di indoli, ammine e fenoli.

A 300 °C (Figura 3.3.8 E-F) si mantiene l'andamento di abbassamento delle pirazine nel CRUDE-S, andando ad aumentare la differenza in percentuale (56.4% nel CRUDE-AP, 10.9% nel CRUDE-S). Si manifesta inoltre un incremento nella distribuzione di prodotti rilevati in entrambe le fasi oleose rispetto ai risultati per temperature minori, con la presenza di composti appartenenti alle categorie dei poliaromatici e delle ammidie cicliche. Si registra un aumento dei pirroli nel CRUDE-S a 300 °C rispetto a 250 °C (rispettivamente 55.5% e 37.1%), e di indoli, i quali raddoppiano in percentuale (8.6% contro i 4.3% a 250 °C), conseguenza possibile di reazioni di condensazione dovute ai tempi più lunghi di raggiungimento delle temperature più alte.

A 350 °C (Figura 3.3.8 G-H) si registra un abbassamento generale dei pirroli, i quali non sono ritrovati nel CRUDE-AP e contribuiscono al 12% dell'area integrata nel caso del CRUDE-S. Le pirazine rimangono i maggiori costituenti nel CRUDE-AP, dove anche i chetoni ciclici si presentano in maniera significativa (21.5%). I fenomeni di condensazione precedentemente citati sono ulteriormente favoriti dalla maggiore temperatura di reazione, comportando un incremento sostanziale di indoli (17.8%) e poliaromatici (34.1%) nel CRUDE-S, dove si

registra anche una considerevole percentuale di pirazine (28.1%), sempre inferiore rispetto al contributo di quest'ultime verso la fase oleosa leggera (52%).

È interessante notare come la presenza della glicina come feed della reazione, abbia modificato la distribuzione dei prodotti, intaccando i processi degradativi del solo glucosio, in quanto ad esempio, nelle fasi oleose non si ritrovano con lo stesso tenore composti relativi alla famiglia dei furani e dei fenoli. Ciò rispetta le ipotesi portate avanti da Qiu et al. [28], riguardo ai meccanismi di reazione principali che interesserebbero la liquefazione idrotermale con alimentazione di zuccheri e amminoacidi (Figura 3.3.7). La reazione di Maillard diretta tra leucina e glucosio, e indiretta tra i furani derivanti da disidratazione del glucosio e l'ammoniaca da deaminazione dell'ammoniaca risulta essere il cammino di reazione favorito [28]. Ciò comporta la presenza di composti quali pirazine, piridine, con una minore presenza di fenoli derivanti dallo splitting aldolico del glucosio, riscontrato anche sperimentalmente. Inoltre, come evidenziato da Baccile et al. [37], a temperature basse (180-200 °C) la presenza dell'azoto influenza la degradazione del glucosio, aromatizzando i prodotti carboniosi, e ciò ritrova riscontro nel fatto che aldeidi e chetoni sono rilevati in maggioranza nelle fase oleosa estratta dall'AP ottenute sperimentalmente a 200 °C con il solo glucosio (Figura 3.1.10A), con una percentuale di circa il 50%, mentre nella stessa fase prodotta a 200 °C da glucosio e glicina il contributo maggiore è dato dalle pirazine, con aldeidi e chetoni relativi solo alle catene secondarie.

Per le prove da glucosio-glicina è stata analizzata la presenza del carbonio e dell'azoto nelle varie fasi in termini massici, partendo dalla verifica sul bilancio elementare per ogni temperatura (Figura 3.3.9 A-D). Alle varie temperature il bilancio è generalmente verificato, con il carbonio misurato in uscita che si attesta intorno al 94-102% rispetto all'apporto in ingresso. Tale range di verificabilità è ovviamente dovuto alle incertezze sperimentali.

Il carbonio in fase gassosa, quindi sottoforma di composti quali CO₂, CO, CH₄ e catene carboniose con più di due atomi (C2+), presenta una percentuale del 6.7% già a basse temperature (200 °C), con un incremento lieve a 250 °C (7.4%), per poi mantenersi costante a 300 °C e 350 °C. Ciò è in linea con quanto detto in precedenza sul possibile meccanismo di formazione del maggiore componente gassoso, l'anidride carbonica, derivante dalla degradazione di Strecker, preponderante a basse temperature.

L'andamento del carbonio nella fase solida è legato al corrispettivo nella la fase oleosa, in quanto rispecchia i risultati ottenuti per le rese, poiché il contenuto di carbonio in CHAR ha un massimo a 250 °C, come per la resa massica, del 18.8% per poi diminuire, registrando in parallelo un aumento del contributo carbonioso alla fase oleosa (massimo per CRUDE totale del 28% a 350 °C). Ciò è stato documentato da Qiu et al. [28] nel caso di glucosio e leucina, specificando però che tale fenomeno si manifesta solo per tempi di reazione intermedi (< 90 min). A tempi lunghi invece riporta una degradazione chimica della fase oleosa, con la resa che rimane invariata, ma il contenuto carbonioso diminuisce, producendo un olio maggiormente ossigenato [28].

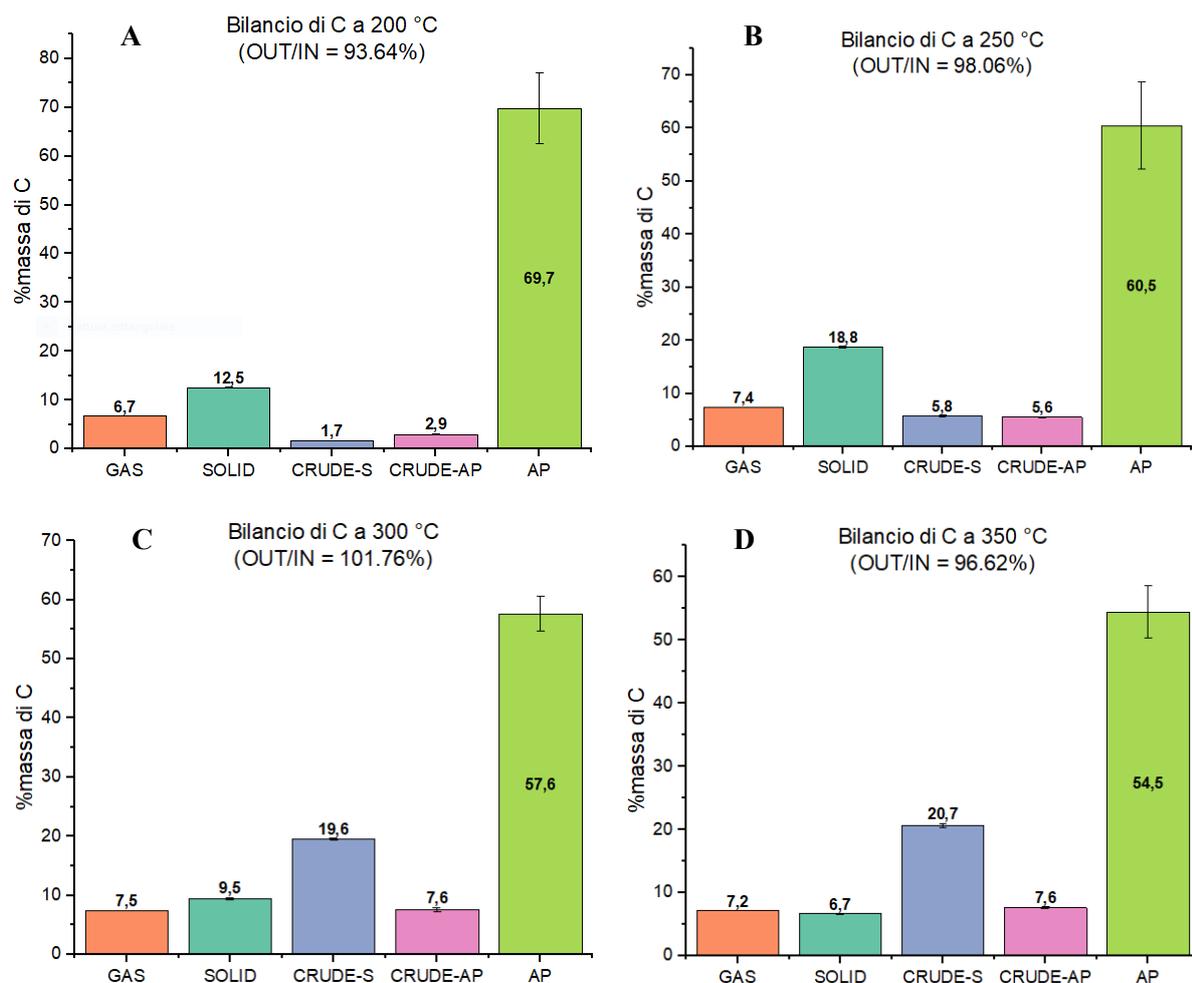


Figura 3.3.9, bilancio elementare del carbonio nelle varie fasi prodotte da HTL da 5% glucosio – 5% glicina a A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

L'analisi elementare è svolta anche per comprendere la composizione percentuale in carbonio, idrogeno e azoto delle singole fasi prodotte da glucosio e glicina alle varie temperature di reazione. In Figura 3.3.10 è possibile osservare i risultati ottenuti dalla fase solida, notando come un aumento della temperatura di reazione comporti un CHAR più carbonioso, passando da 63.8% a 200 °C (Figura 3.3.10A), 68.5% a 250 °C (Figura 3.3.10B), 69.4% a 300 °C (Figura 3.3.10C) a 74.7% a 350 °C (Figura 3.3.10D). La percentuale di azoto nel CHAR non subisce particolari variazioni con la temperatura, stessa cosa per l'idrogeno. La percentuale di ossigeno è valutata come complemento a 100, risultando ovvio il suo andamento decrescente con la temperatura, in opposizione al carbonio.

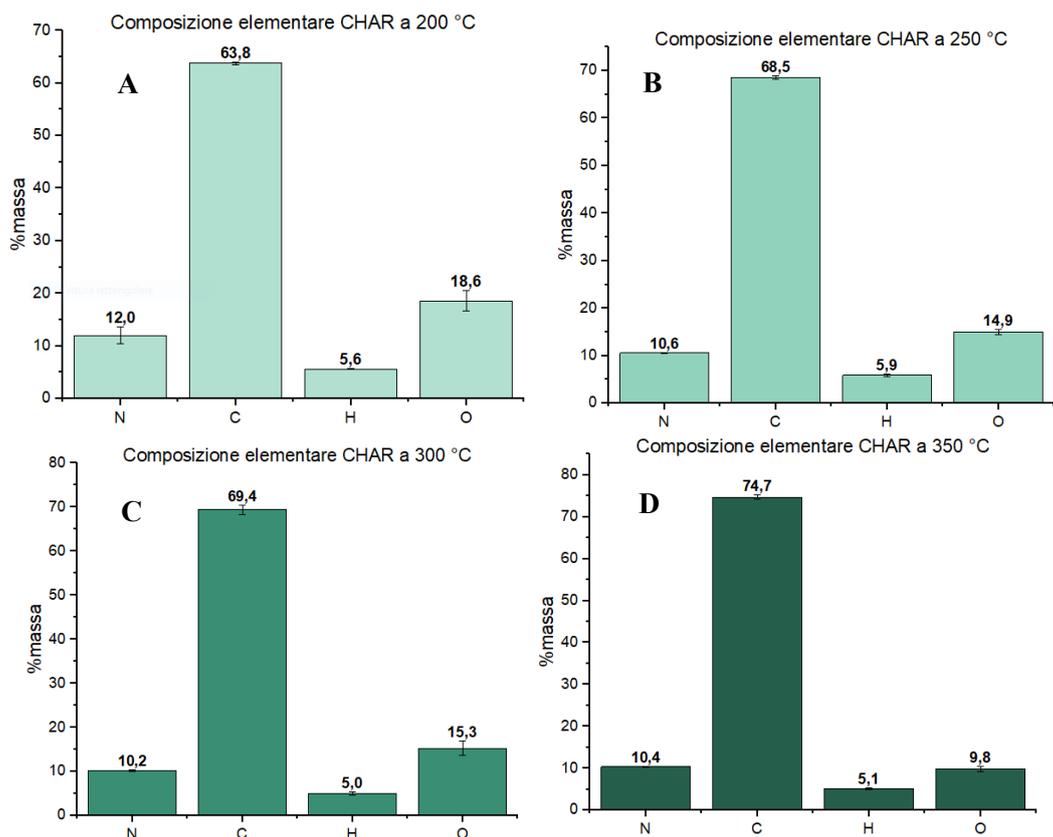
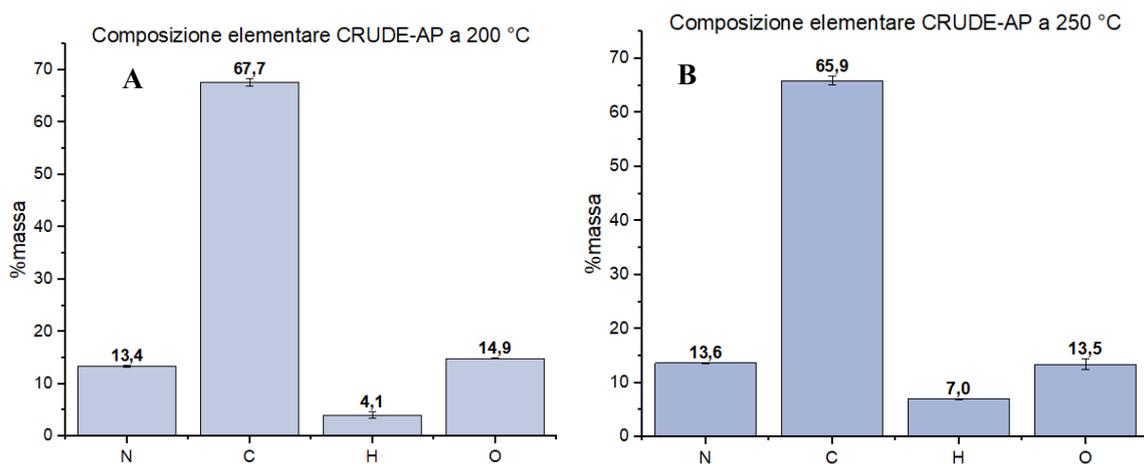


Figura 3.3.10, composizione elementare del CHAR a A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C

Il CRUDE-AP (Figura 3.3.11 A-D) sembra rimanere invariato in termini di composizione elementare per tutte le temperature, tranne nel caso della percentuale di idrogeno da 200 a 250 °C, passando dal 4.1% a 7%, manifestando quindi un probabile aumento del grado di idrogenazione.



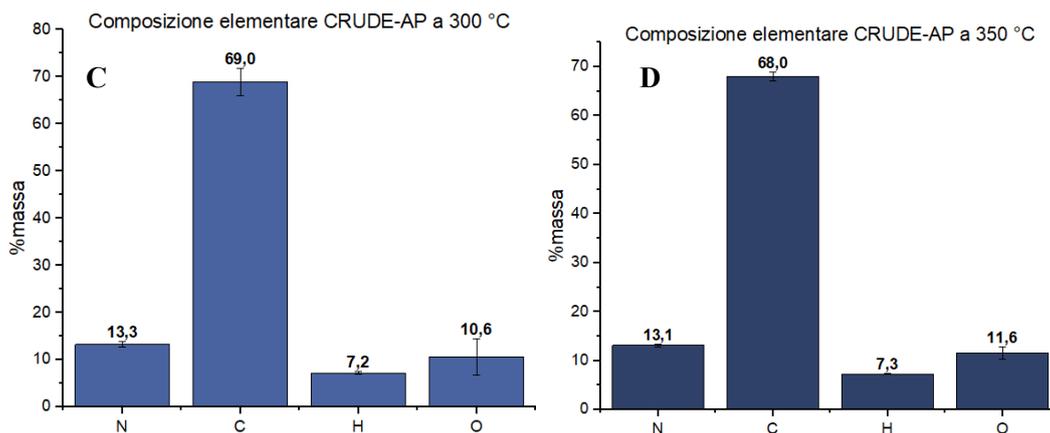
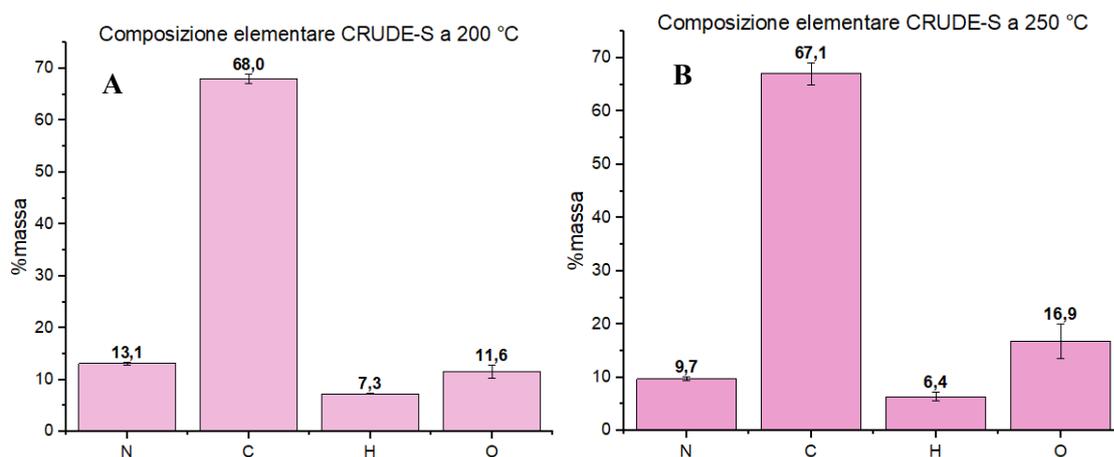


Figura 3.3.11, composizione elementare del CRUDE-AP a A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

Osservando i risultati per il CRUDE-S (Figura 3.3.12 A-D) si nota un decremento dell'apporto di azoto alla fase oleosa pesante all'aumentare della temperatura, mentre carbonio e idrogeno rimangono generalmente invariati. Ciò sembra trovare riscontro osservando l'analisi al GC-MS del CRUDE-S (Figura 3.3.8 B-C-F-H), in cui l'iniziale maggioranza di pirazine tende ad abbassarsi a favore dei pirroli, passando quindi da composti con due molecole di azoto a strutture aromatiche azotate in un solo sito. L'azoto "mancante" non è ritrovato nella fase acquosa (Figura 3.3.14), poiché i risultati della composizione elementare dell'AP mostrano una diminuzione dell'azoto all'aumentare della temperatura, mentre il carbonio rimane invariato (Figura 3.3.13). Inoltre, è importante aggiungere che le quantità di azoto rilevate dell'AP sono dell'ordine dello 0.5-1%, e quindi generalmente affette da un errore maggiore come è possibile notare graficamente.



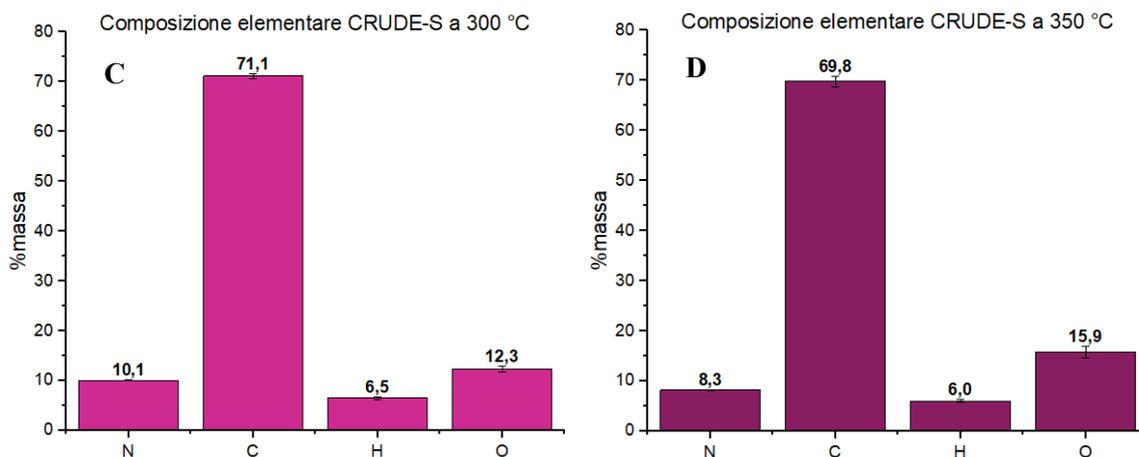


Figura 3.3.12, composizione elementare del CRUDE-S a A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

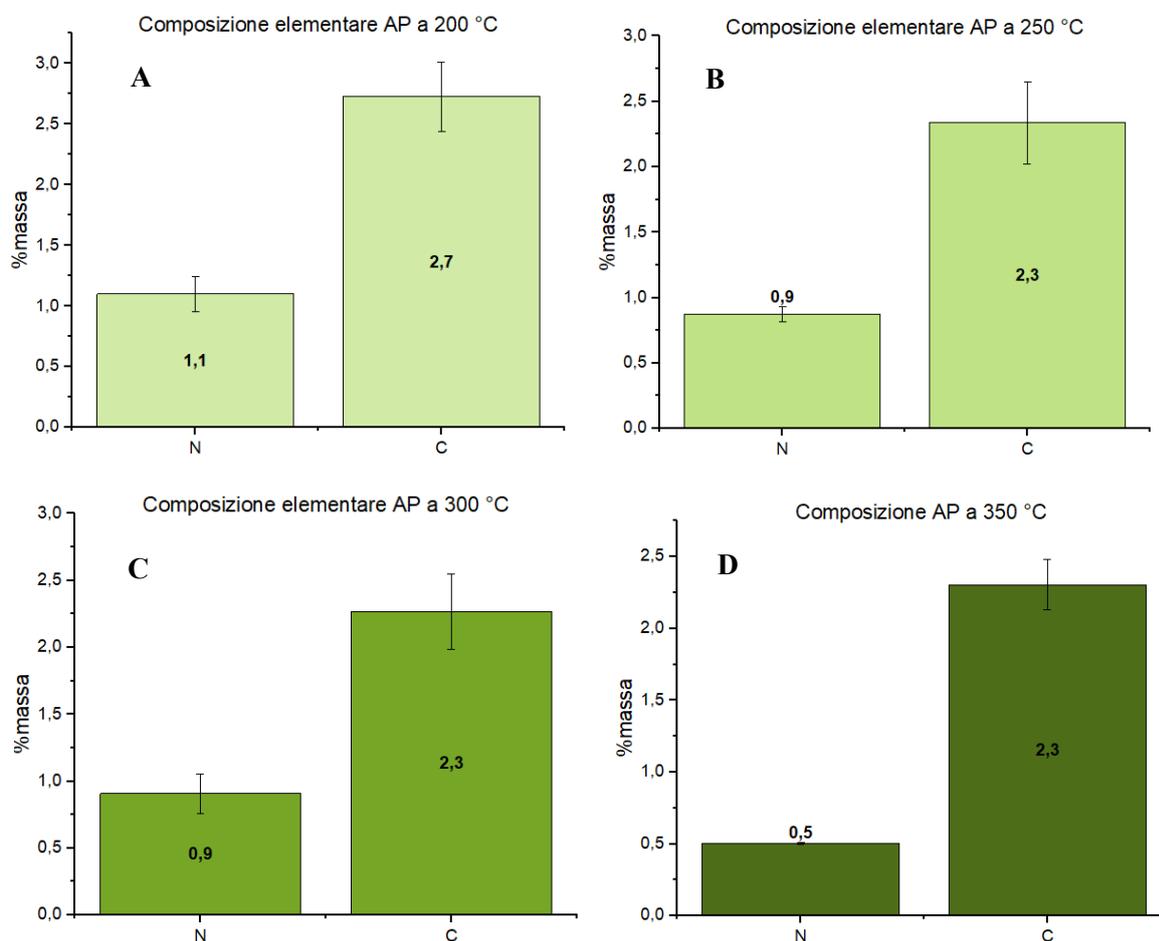


Figura 3.3.13, composizione elementare dell'AP a A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

Analogamente a ciò che è stato riportato per il carbonio, è stato analizzato anche il bilancio elementare per l'azoto (Figura 3.3.14), il quale è verificato per 250 °C (102.89%) e 300 °C (97.95%), ma presenta dei problemi a 200 °C, in quanto gli errori sperimentali hanno portato ad una quantità di azoto in uscita eccessivamente maggiore (quasi il 20% in più) rispetto all'ingresso, e a 350 °C, dove invece il bilancio non è chiuso a causa di una forte sottostima

del tenore di azoto nei prodotti. La reattività dell'azoto sembra manifestarsi al di sopra dei 200 °C, poiché a tale temperatura l'azoto rimane principalmente in acqua, mentre a 250 °C presenta una distribuzione significativa nei vari prodotti, con l'11.2% dell'azoto nel CHAR, il 3.8% nel CRUDE totale, il 56.1% in fase acquosa (non in forma ammoniacale) e il 31.7% in forma ammoniacale. A 300 °C tale distribuzione rimane sommariamente invariata, eccetto per il solido, il quale subisce un abbassamento sostanziale del tenore di ammoniaca (5.4%).

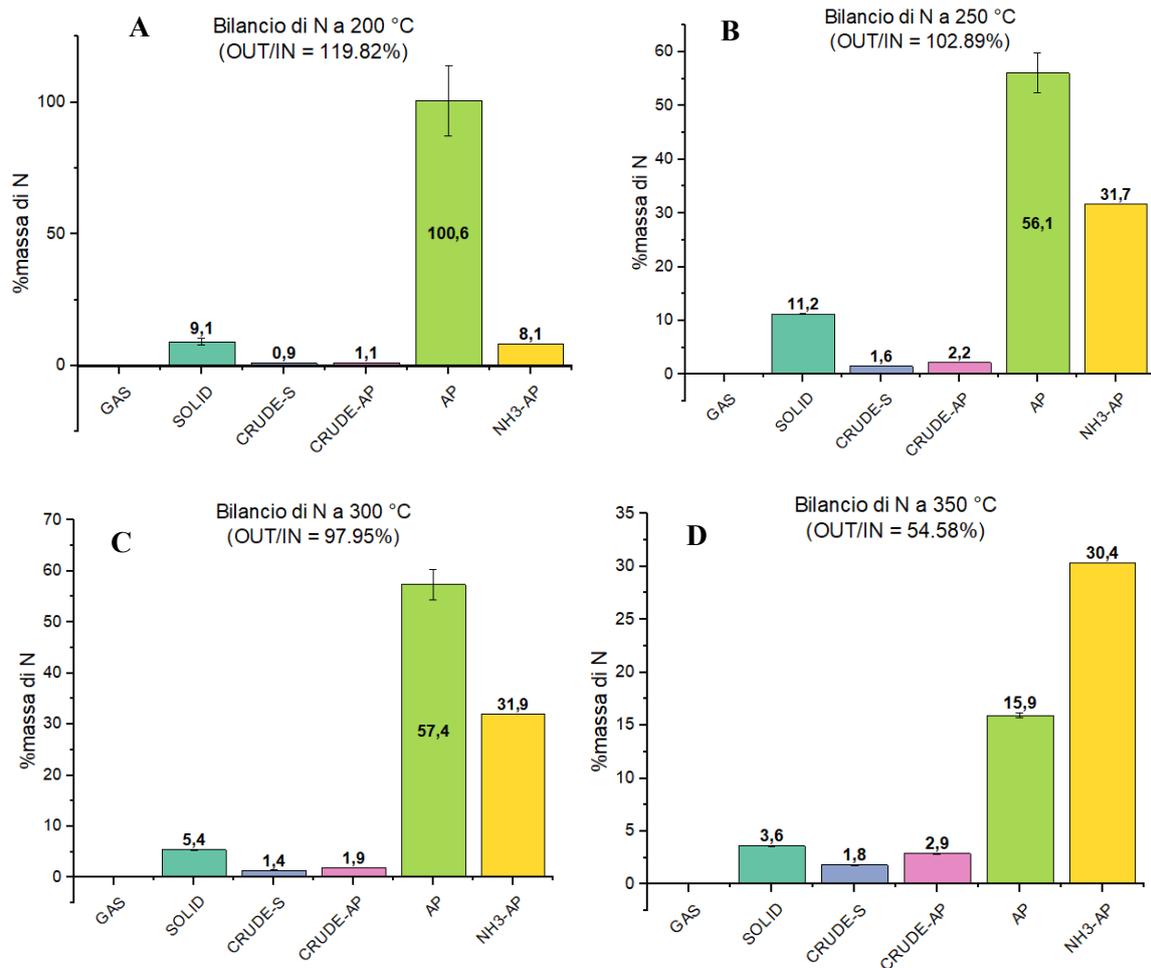


Figura 3.3.14, bilancio elementare dell'azoto nelle varie fasi prodotte da HTL da 5% glucosio – 5% glicina a A) 200 °C, B) 250 °C, C) 300 °C, D) 350 °C.

Un'ultima analisi che può essere condotta è riferita al tenore di ammoniaca nella fase acquosa, come fatto precedentemente nel caso della glicina (Figura 3.3.15), e si nota lo stesso andamento riscontrato per la sola glicina in Figura 3.2.5, e quindi un aumento della concentrazione di NH_3 in fase acquosa all'aumentare della temperatura, restando però sempre al di sotto del valore massimo di ammoniaca derivante da glicina (13 g/L), poiché la deaminazione non è l'unica delle possibilità di reazione con un feed di zuccheri e aminoacidi (Figura 3.3.4).

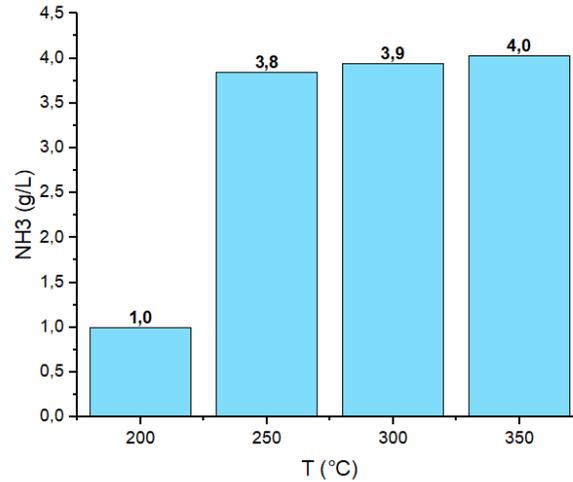


Figura 3.3.15, concentrazione NH₃ in AP-tale per 200 °C e AP raffinata per 250,300,350 °C da HTL con 5% glucosio – 5% glicina

Il confronto fra le rese massiche delle prove con glucosio-glicina con i risultati ottenuti dalla sovrapposizione degli effetti delle reazioni compiute con i reagenti singoli è rappresentato in Figura 3.3.16, dove viene valutato un parametro “ε” per ogni fase, utilizzato in letteratura da Deniel et al. [38].

$$\varepsilon_{fase} = \frac{resa_{fase, GLU-GLY} - \left(\frac{resa_{fase, GLU} + resa_{fase, GLY}}{2} \right)}{\frac{resa_{fase, GLU} + resa_{fase, GLY}}{2}} \quad [\%]$$

(3.3.1)

Tale valutazione serve a comprendere l’effetto sinergico del glucosio insieme alla glicina per le varie fasi. In particolare, se tale parametro è positivo, l’effetto è sinergico, in caso contrario la presenza di uno o dell’altro è antagonista nella produzione di una data fase.

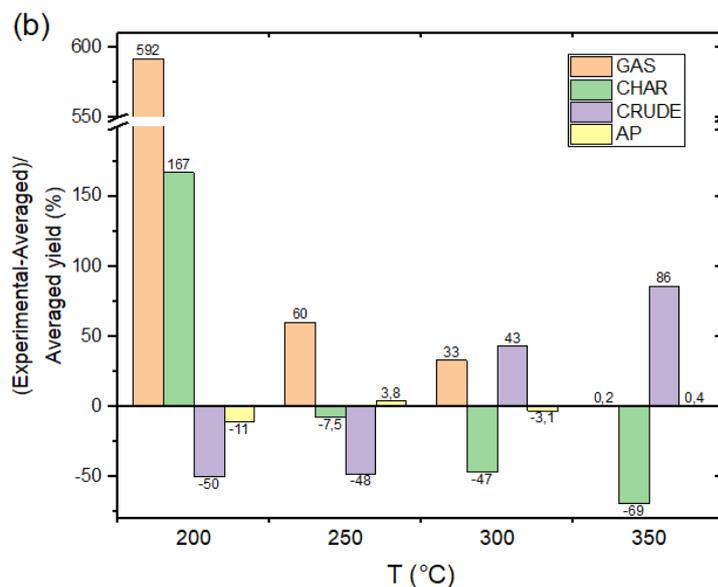


Figura 3.3.16, confronto tra resa sperimentale GLU-GLY e sovrapposizione degli effetti per le rese dai singoli reagenti.

È possibile osservare come in generale si manifestino degli andamenti monotoni per le varie fasi. Inoltre, dato il poco apporto offerto dalla glicina al termine della media fra le rese per ogni fase da singolo reagente, il confronto si limita a valutare l'effetto dell'aggiunta della glicina al glucosio in termini di resa massica. Nel caso della fase gassosa, a basse temperature, la presenza della glicina nell'alimentazione favorisce estremamente la produzione di gas ($\epsilon_{\text{GAS}} = 592\%$) e ciò è giustificato dal manifestarsi della degradazione di Strecker, preponderante a basse temperature e responsabile dell'alto tenore di anidride carbonica nel gas. Con l'aumentare della temperatura tale effetto si riduce fino ad annullarsi e a rendere indifferente la presenza o meno della glicina, poiché nel caso delle rese da reagenti singoli, iniziano ad essere significative le reazioni radicaliche, ostacolate invece dai composti prodotti nei processi relativi alle reazioni di Maillard ("free-radical scavenger"). Il solido presenta un andamento estremamente interessante in quanto a 200 °C la glicina sembra incentivare la produzione di CHAR ($\epsilon_{\text{CHAR}} = 167\%$). Questo residuo solido è attribuito a prodotti insolubili con composizione simile a quella delle melanoidine formate dall'interazione tra glucosio e glicina, tenendo conto dell'ipotesi secondo la quale tale fase solida è composta da melanoidine insolubili in fase acquosa. A 300 °C e a 350 °C la presenza della glicina ha un effetto antagonista sulla produzione del solido, poiché le humine risultano dare un maggior contributo rispetto alle melanoidine, mostrando quindi che vi sono meccanismi differenti di formazione del solido nel caso di glucosio e glicina e nel caso del solo glucosio. Inoltre, l'andamento decrescente rende possibile l'ipotesi di considerare le melanoidine come più reattive e meno stabili rispetto alle humine. Ciò può trovare riscontro nell'andamento della resa in fase oleosa, in quanto la presenza della glicina diventa favorevole oltre i 250 °C, stessa temperatura alla quale avveniva l'inversione dell'effetto della glicina, da positivo a negativo, per il solido, riscontrato anche nello studio condotto da Teri et al. [39] con glucosio-glicina e il 15% in massa di solido totale alimentato, dove si afferma che per condizioni blande la glicina sia antagonista per la produzione di olio, mentre si manifesta l'effetto opposto per condizioni più severe. Risulta quindi possibile ipotizzare che la fase solida da glucosio-glicina sia un intermedio di reazione, capace di poter contribuire alla fase oleosa se fatta reagire ulteriormente. Il solido formato a 250 °C con glucosio-glicina potrebbe costituire un intermedio reattivo avente struttura differente rispetto al solido osservato a 350 °C. Questa ipotesi è però confutata dall'osservazione dell'analisi elementare. La composizione in carbonio del CHAR non sembra mostrare modifiche significative all'aumentare della temperatura, con la conseguenza che, effettivamente, la fase solida formata a 200-250 °C rappresenta un prodotto intermedio avente però struttura non troppo diversa dal prodotto finale. A partire da tale considerazione sono state sviluppate le prove i cui risultati sono mostrati nel paragrafo successivo.

3.4 Risultati HTL da fasi intermedie con 5% glucosio

Il seguente set di prove fa riferimento a reazioni di liquefazione idrotermale compiute alimentando al reattore i prodotti ottenuti da ribattute delle prove precedentemente analizzate. In particolare, si separano ed estraggono i prodotti della reazione a 250 °C con 5% glucosio, e successivamente si immettono nel vessel alimentandoli con acqua distillata e compiendo la reazione a 350 °C. Questa operazione è relativa solo alle prove con glucosio e glucosio-glicina, data la scarsa distribuzione di prodotti derivante dalla liquefazione idrotermale con glicina, e inoltre riguarda solo CHAR, AP raffinata, CRUDE-S, CRUDE-AP. I risultati per le rese massiche sono mostrati in Figura 3.4.1.

Immettendo il CHAR, ciò che maggiormente si ottiene a 350 °C e comunque fase solida (60%), con una significativa produzione di fase gassosa (9.8%) e di fase oleosa (4.8%). Una

parte del CHAR risulta rientrare nell'AP. Generalmente la fase solida da glucosio presenta una reattività limitata, potendo convertire il 40% del suo peso in altri prodotti.

L'AP raffinata comporta sostanzialmente la produzione della sola fase acquosa, indicando quindi una degradazione principalmente compiuta già a 250 °C, in quanto dal HPLC della fase acquosa della reazione a 250 °C con glucosio (RIF FIGURA HPLC 250 GLU) il principale composto rilevato è l'acido levulinico, molecola finale del processo degradativo del glucosio (Figura 3.1.8).

Le rese derivanti dalla reazione con le fasi oleose sono simili, in quanto da CRUDE-AP e CRUDE-S si ottengono rispettivamente il 65.8% e il 67.1% di fase oleosa totale. Il gas prodotto è anch'esso simile in resa (10.2% per CRUDE-AP, 9% per CRUDE-S), mentre una differenza sostanziale si nota nel caso della fase acquosa, maggiore nella prova con CRUDE-AP (24%), rispetto alla reazione con CRUDE-S (15.4%).

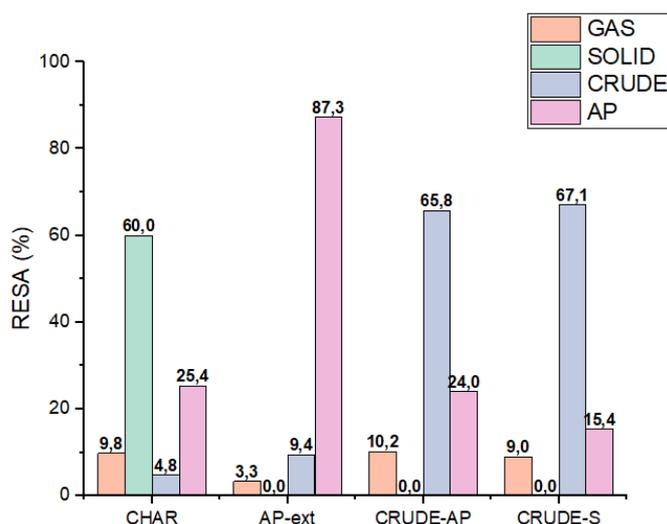


Figura 3.4.1, prodotti reazioni a 350 °C con feed da HTL a 250 °C con 5% glucosio.

La fase acquosa prodotta a partire da CHAR, AP raffinata, CRUDE-AP e CRUDE-S è stata analizzata all'HPLC, e la composizione confrontata con l'AP della reazione dalla quale si è ottenuto il prodotto usato come alimentazione, e con l'AP della reazione diretta a 350 °C.

La fase oleosa prodotta da CHAR presenta la composizione mostrata in Figura 3.4.2, dove è possibile notare la presenza maggioritaria dei fenoli sia per il CRUDE-S che per il CRUDE-AP (rispettivamente 87% e 84.9%), un contributo minore di chetoni ciclici (12.6% per il CRUDE-AP, 12.3% per il CRUDE-S) e tracce di composti riconducibili ai derivati del benzene nella fase oleosa pesante (2.7%). Confrontando tali fasi oleose con ciò che è stato prodotto da glucosio a 350 °C (RIFERIMENTO FIGURA GC-MS GLU 350), si nota come la reazione ulteriore del CHAR comporta un impoverimento in termini di varietà dei composti, con la sola presenza sostanziale dei fenoli, giustificabile con il considerare la stabilità chimica di tali composti aromatici, documentata anche da Kruse et al. [35], e il rapporto tra carbonio e idrogeno prossimo a 1, indicando una fase oleosa estremamente deidrogenata.

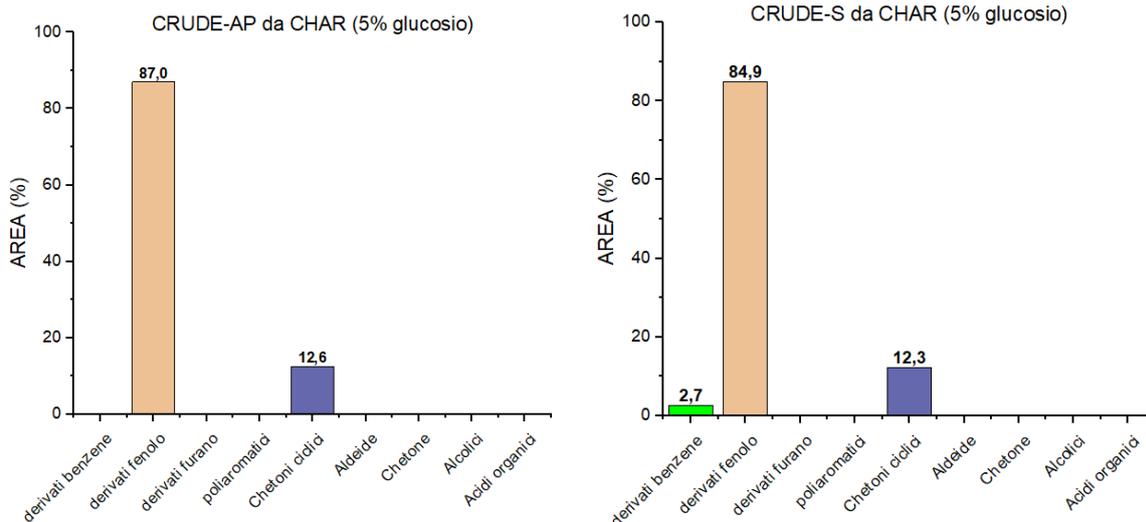


Figura 3.4.2, analisi al GC-MS delle fasi oleose da CHAR (250 °C, 5% glucosio) a 350 °C

Per quanto riguarda CRUDE-AP e CRUDE-S prodotti dall'AP raffinata, i risultati dell'analisi al GC-MS (Figura 3.4.3) mostrano la presenza preponderante di composti riconducibili a derivati del benzene, fenolo, chetoni ciclici e acidi organici. La fase acquosa tende quindi a produrre una maggiore varietà di prodotti tramite la fase oleosa. La differenza fra le due fasi oleose è relativa a differenti contributi da parte del benzene, maggiore nel CRUDE-S (25.9% primari e 5.5% secondari) rispetto al CRUDE-AP (15.2% primari e 6% secondari), dei fenoli (31.8% in CRUDE-AP, 9.8% in CRUDE-S), dei chetoni ciclici (22% nel CRUDE-AP, 10.2% primari e 8.3% secondari ne CRUDE-S), dei furani presenti solo nella fase oleosa pesante (3.3% secondari) e dagli acidi organici, componenti il 33.3% del CRUDE-S e il 9.4% del CRUDE-AP. Inoltre, nel CRUDE-AP si ritrovano composti più affini alla fase acquosa quali aldeidi, chetoni, alcoli e anche tracce di etere (2.9% secondari). Rispetto agli oli da glucosio a 350 °C (Figura 3.1.10H) si può notare che non è rilevata la presenza di poliaromatici, e che l'apporto degli acidi organici alla fase oleosa deriva dalla fase acquosa intermedia, poiché come visto in precedenza nel grafico delle fasi oleose da CHAR (Figura 3.4.2), gli acidi organici non sono rilevati alimentando la reazione con la fase solida.

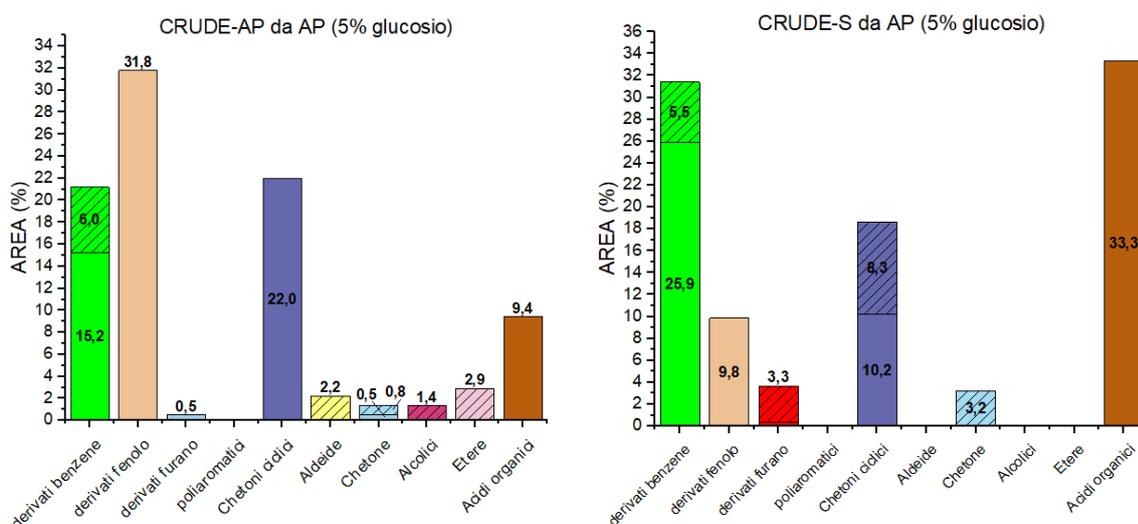


Figura 3.4.3, analisi al GC-MS delle fasi oleose da AP raffinata (250 °C, 5% glucosio) a 350 °C (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria).

L'alimentazione per la reazione con le fasi oleose produce CRUDE-S e CRUDE-AP con una composizione mostrata in Figura 3.4.4.

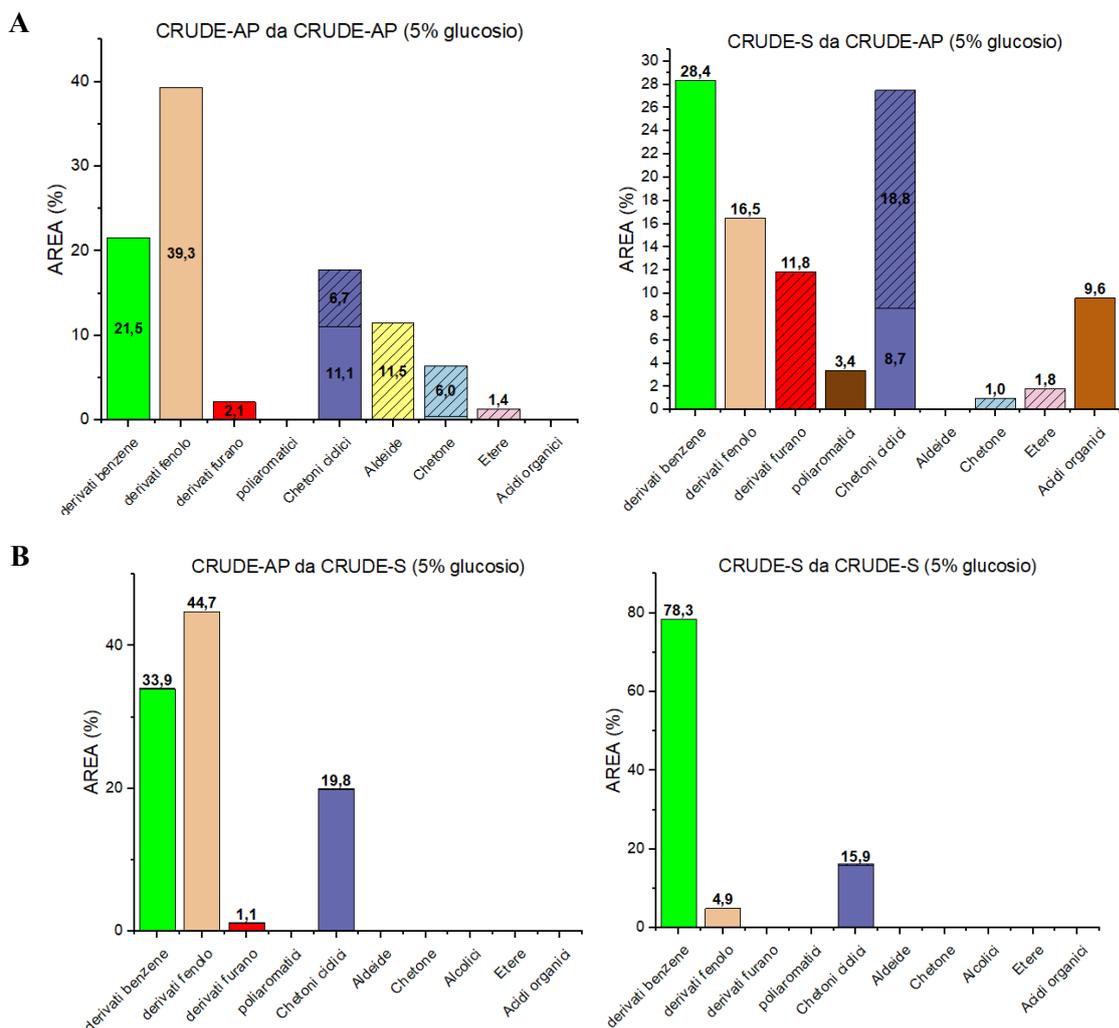


Figura 3.4.4. analisi al GC-MS delle fasi oleose da A) CRUDE-AP (250 °C, 5% glucosio), B) CRUDE-S (250 °C, 5% glucosio) a 350 °C (riempimento senza righe: struttura primaria, riempimento con righe: struttura secondaria).

Per le fasi oleose derivanti dal CRUDE-AP, il maggior contributo è dato da derivati del benzene (21.5% nel CRUDE-AP, 28.4% nel CRUDE-S) e dai derivati del fenolo (39.3%, 16.5%). Inoltre, nel CRUDE-S si registra una percentuale significativa di acidi organici (9.6%) conseguenza della presenza dell'acido levulinico, e di chetoni ciclici, contenuti soprattutto nelle strutture secondarie dei derivati del benzene (18.8%). Nel CRUDE-AP sono rilevati anche aldeidi e chetoni sempre come strutture secondarie (rispettivamente 11.5% e 6%), ma in questo caso associate ai derivati del fenolo. Di conseguenza, confrontando il CRUDE-AP da fase intermedia e il CRUDE-AP a 250 °C, è possibile notare come acidi organici e furani abbiano lasciato il posto ad un aumento dei composti riconducibili a derivati del benzene più complessi, poiché è aumentata anche la percentuale generale di composti riconducibili alle strutture secondarie (24% contro il 18% del CRUDE-AP a 250 °C), il tutto conseguenza di possibili reazioni di condensazione. Se invece si comparano le fasi oleose prodotte da fasi intermedie e le stesse derivanti dalla reazione diretta a 350 °C si nota che i derivati del benzene si ritrovano solo nel caso di CRUDE-AP a 350 °C da CRUDE-AP a 250 °C, e che vi è un abbassamento nel tenore di acidi organici nel CRUDE-S da CRUDE-AP (9.6% contro il 20.94% del CRUDE-S a 350 °C).

Per quanto riguarda le fasi oleose derivanti da CRUDE-S, si registra una minore varietà nella distribuzione di prodotti, poiché il CRUDE-AP è composto da derivati del benzene (33.9%), del fenolo (44.7%), del furano (1.1%) e da chetoni ciclici (19.8%), mentre il CRUDE-S dai soli derivati del benzene (78.3%), del fenolo (4.9%) e da chetoni ciclici (15.9%). Si riscontra come in generale nelle fasi oleose, un maggiore tenore di fenoli nella fase oleosa leggera, riconducibile ad una maggiore solubilità di tali composti nel DEE. Confrontando la composizione del CRUDE-S immesso e del CRUDE-S che ne deriva a 350 °C, si nota un incremento significativo di derivati dal benzene, a discapito di una serie di composti riscontrati nel CRUDE-S a 250 °C (Figura 3.1.10H) quali fenoli, furani e acidi organici. Rispetto al CRUDE-S e al CRUDE-AP della prova condotta a 350 °C si registra in generale una maggiore presenza dei benzeni.

Una visione generale e maggiormente significativa relativa a questo set di prove è affidata alla valutazione, e successivamente alla rappresentazione tramite diagramma di Sankey, della resa “prevista” a 350 °C, attraverso i risultati delle rese ottenuti per le fasi intermedie. La resa prevista per la generica fase prodotta deriva dalla somma delle rese a quella data fase da parte dei vari prodotti ottenuti a 250 °C fatti reagire a 350 °C (equazione (3.4.1)). Tale calcolo è svolto per GAS, CHAR, CRUDE, mentre la fase acquosa è valutata come complemento a 100.

$$\begin{aligned}
 resa_{FASE,prev,350} = & \textit{resa}_{FASE,AP} * \textit{resa}_{AP,250} + \textit{resa}_{FASE,CRUDE} * \textit{resa}_{CRUDE,250} + \textit{resa}_{FASE,CHAR} \\
 & * \textit{resa}_{CHAR,250}
 \end{aligned}
 \tag{3.4.1}$$

La rappresentazione grafica relativa a questo set di prove è mostrata in Figura 3.4.5, ed è definita diagramma di Sunkey, diagramma di flusso in cui l’ampiezza delle frecce è proporzionale alla quantità massica, e nel quale si possono osservare le rese relative alla prova a 250 °C e le rese “previste” a 350 °C, calcolate con l’equazione (3.4.1). La fase gassosa generata a 250 °C si prevede abbia un incremento sostanziale, grazie ai contributi derivanti dal CRUDE, dal CHAR e dall’AP. La fase solida a 250 °C si ipotizza sia composta principalmente da humine, data anche la loro insolubilità in acqua, per cui a temperature maggiori si prevede una degradazione di quest’ultima, con una conseguente riduzione della resa massica prevista a 350 °C. L’apporto della fase CHAR a 250 °C alla fase acquosa prevista a 350 °C può essere dovuto ad errore sperimentale, ma è anche possibile che la degradazione delle humine comporti la formazione di acido formico e acido levulinico, ampiamente osservati nelle analisi all’HPLC dell’acqua derivante dalla prova con glucosio (Figura 3.1.7). Per quanto riguarda la fase oleosa, una buona parte (circa il 60%) si prevede rimanga nel CRUDE anche a 350 °C, mentre la restante parte si ipotizza che a 350 °C vada a comporre parte della fase acquosa, e ciò è giustificabile con le ulteriori degradazioni che possono avvenire a causa dei tempi di reazione e delle temperature maggiori (a 350 °C è in realtà una reazione che, al netto dei transitori, dura 2 ore) osservate in Figura 3.1.8. Tale perdita in resa di olio si prevede possa essere limitata dall’apporto della fase acquosa ai CRUDE, poiché la disidratazione dei furani comporta la formazione di acidi organici, riscontrati nelle analisi al GC-MS all’aumentare della temperatura. Una porzione del CRUDE si ipotizza possa diventare parte dell’apporto gassoso a 350 °C, a causa probabilmente di fenomeni di decarbossilazione e degradazione degli acidi organici in fase oleosa a 250 °C, questi ultimi osservabili in Figura 3.1.10C-D.

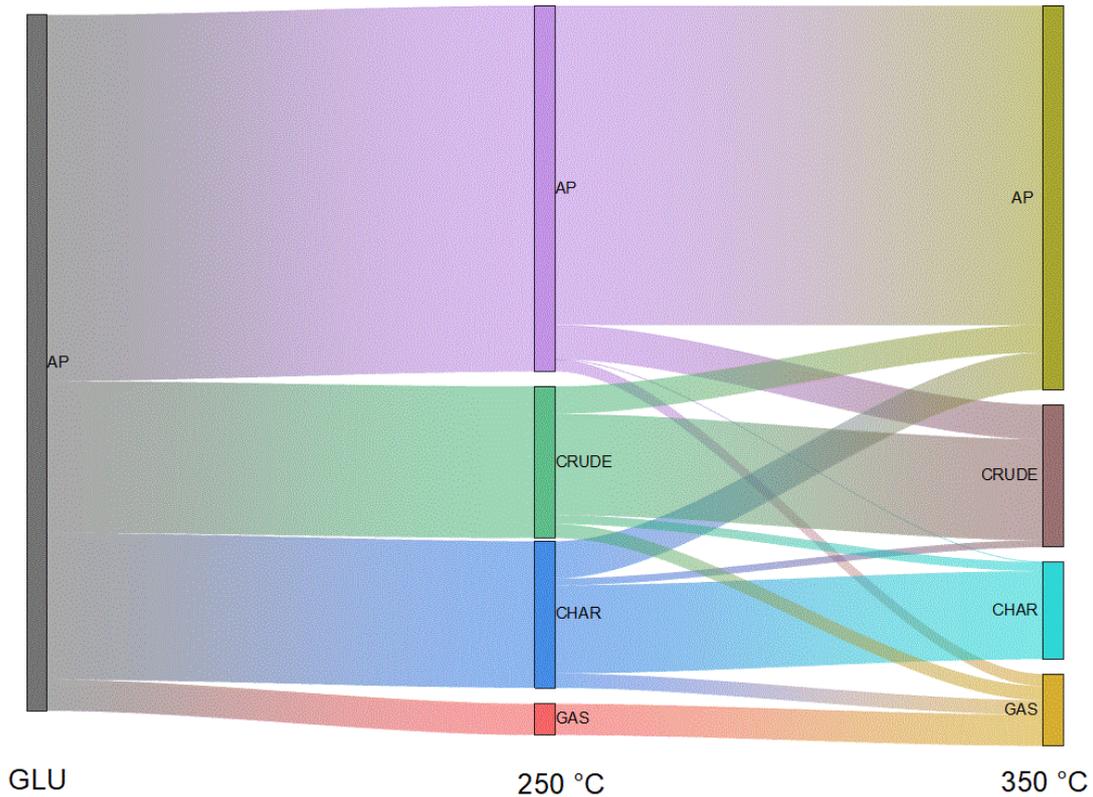


Figura 3.4.5, diagramma di Sankey per le rese massiche delle prove di HTL da fasi intermedie (5% glucosio).

Risulta estremamente interessante il confronto tra le rese previste a 350 °C, le rese sperimentalmente ottenute a 350 °C e la prova condotta a 250 °C per 6 h (Figura 3.4.6).

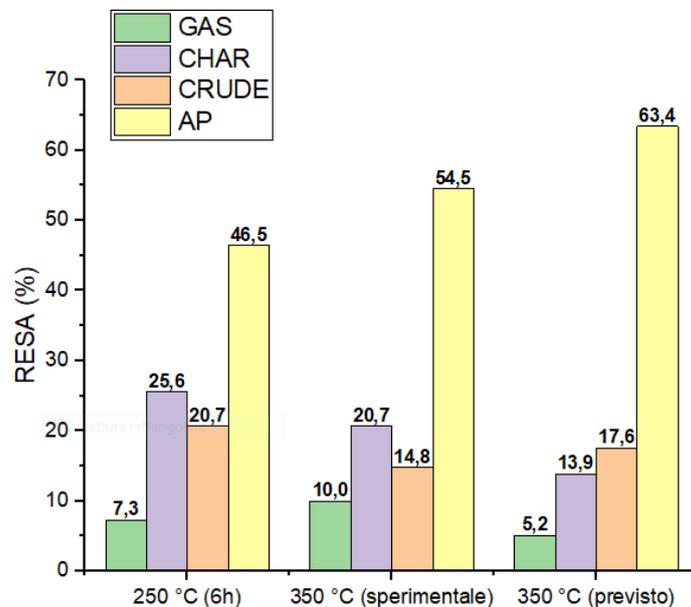


Figura 3.4.6, confronto tra le rese massiche delle reazioni a 250 °C per 6h, a 350 °C e rese previste da reazioni fasi intermedie (5% glucosio)

Il CHAR previsto a 350 °C risulta essere significativamente inferiore (13.9%) rispetto allo stesso rilevato sperimentalmente (20.7%). Una prima ipotesi può riferirsi al ricondurre tale

discrepanza al maggiore tempo di reazione relativo alla prova a 350 °C da fasi intermedie, ma ciò non trova riscontro nell'osservazione della resa per la fase solida nella reazione a 250 °C per 6h rispetto a quella da un'ora (Figura 3.1.1) poiché all'aumentare del tempo di reazione, si registra un aumento della resa in CHAR. Una possibile spiegazione è relativa al considerare le possibili interazioni tra le fasi, poiché nel set di prove appena descritto ogni fase prodotta a 250 °C è stata alimentata al reattore in un ambiente acquoso fresco. Allo stesso modo, ma con la differenza opposta, il CRUDE previsto (17.6%) risulta essere maggiore rispetto allo sperimentale (14.8%), sebbene la differenza sia inferiore rispetto al confronto fra fasi solide, indicando come probabile il fatto per cui il tempo di reazione può influire positivamente sulla produzione di CRUDE a partire da glucosio, come è visibile nella resa in fase oleosa ottenuta a 250 °C per 6h (20.7%). La differenza per la fase gassosa è sostanziale tra il gas previsto e misurato sperimentalmente (5.2% contro il 10% dello sperimentale), mentre è inferiore nel caso di prova condotta per 6h a 250 °C (7.3%).

3.5 Risultati HTL da fasi intermedie con 5% glucosio - 5% glicina

Le prove con fasi intermedie sono state condotte anche nel caso della seconda alimentazione studiata in questo lavoro di tesi, 5% glucosio – 5% glicina, e il risultato sulle rese massiche è visualizzabile in Figura 3.5.1.

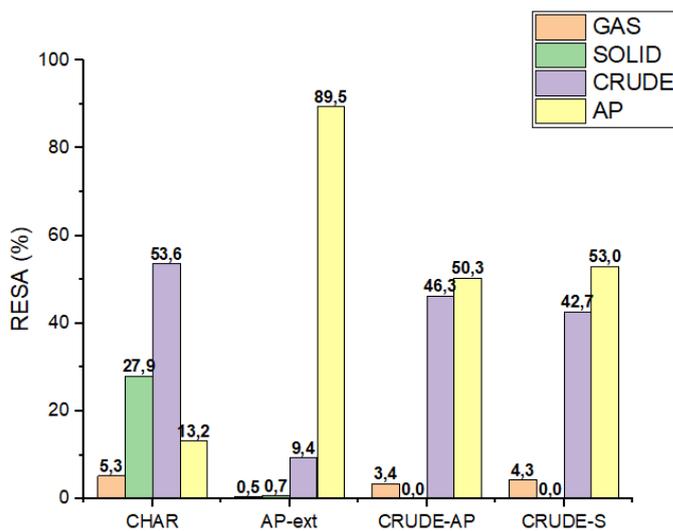


Figura 3.5.1, prodotti reazioni a 350 °C con feed da HTL a 250 °C con 5% glucosio – 5% glicina.

Figura 3.5.1, prodotti reazioni a 350 °C con feed da HTL a 250 °C con 5% glucosio – 5% glicina.

Compiendo la reazione di HTL a 350 °C con la fase solida a 250 °C da glucosio-glicina si ottiene un risultato interessante poiché il maggior prodotto ottenuto è CRUDE (53.6%) seguito da CHAR (27.9%), fase acquosa (13.2%) e poco gas (5.3%). Tale grafico dimostra l'effettiva presenza il massimo di resa in CHAR rilevato a 250 °C (**Error! Reference source not found.**), oltre il quale il CHAR sembra reagire generando CRUDE per più della metà del suo peso, dimostrando l'aumento di resa in fase oleosa all'aumentare della temperatura (**Error! Reference source not found.**).

La fase acquosa estratta non risulta particolarmente reattiva, poiché l'89.5% rimane fase acquosa e solo il 9.4% diventa CRUDE. Le fasi oleose invece si comportano similmente, in quanto immettendo CRUDE-AP in una fase acquosa fresca si produce, sempre rispetto alla massa di olio fatta reagire, il 50.3% di fase acquosa, il 46.3% di CRUDE e il 3.4% di GAS.

Dal CRUDE-S invece otteniamo il 53% di fase acquosa, il 42.7% di fase oleosa totale e il 4.3% di GAS.

La composizione della fase oleosa da CHAR (Figura 3.5.2) mostra delle nette differenze tra i due CRUDE prodotti per quanto riguarda i composti aromatici azotati. Infatti, in entrambi risultano ovviamente essere la maggioranza dei composti rilevati (67.3% nel CRUDE-AP, 79.4% nel CRUDE-S), ma con differenze sostanziali dal punto di vista delle classi di composti. Nella fase oleosa estratta dall'acqua post-reazione gran parte degli aromatici azotati è costituito da pirazine (50.9% dell'area totale), mentre nel caso del CRUDE-S, sono gli indoli ad essere in maggioranza (62.4% dell'area totale). Quest'ultimi presentano una struttura aromatica complessa (Figura 3.5.3), più affine quindi ad una fase oleosa pesante. Inoltre, tali risultati sul CRUDE sono interessanti poiché risulta essere l'unica fase oleosa con un tenore così spiccato di indoli, nonostante siano sempre stati rilevati nei CRUDE-S a partire da 250 °C, ma con un massimo a 350 °C di 17.8% (Figura 3.3.8). In conclusione, la fase oleosa derivante dal CHAR, considerando tale passaggio innovativo poiché in genere si tende a considerare la fase solida come costante all'aumentare della temperatura (come nel caso delle prove con 5% glucosio), è composta principalmente da pirazine e indoli.

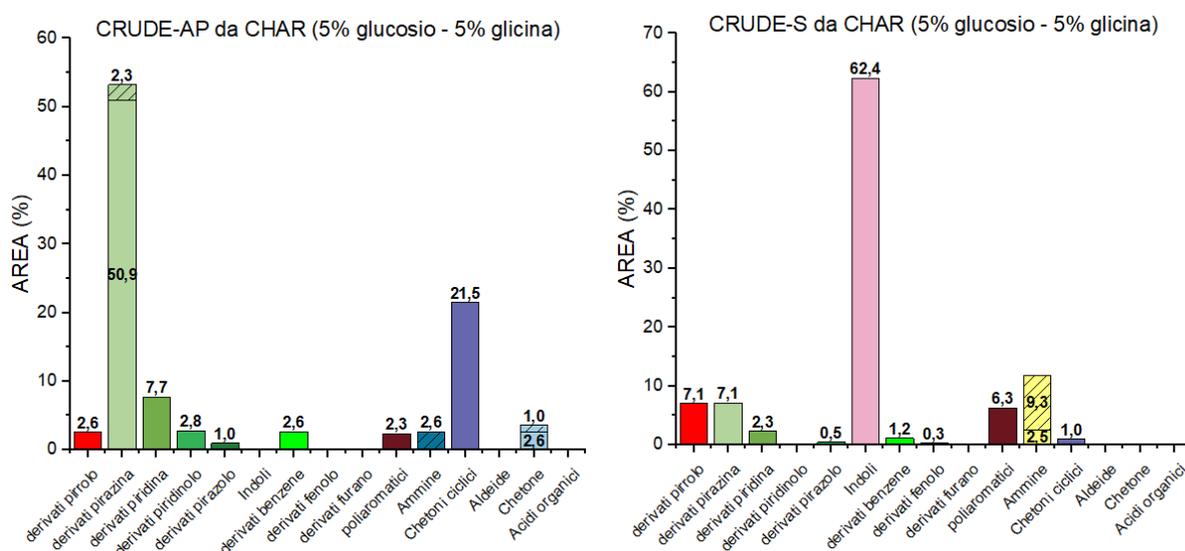


Figura 3.5.2, analisi al GC-MS delle fasi oleose da CHAR (250 °C, 5% glucosio – 5% glicina) a 350 °C (riempimento senza righe: famiglia primaria, riempimento con righe: famiglia secondaria).

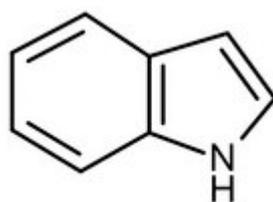


Figura 3.5.3, struttura chimica di un indolo.

Dall'AP raffinata a 250 °C si ottiene principalmente fase acquosa, con circa il 10% di CRUDE che presenta una composizione mostrata in Figura 3.5.4, dove si rileva la consueta differenza tra fase oleosa leggera e pesante in termini di classi di composti appartenenti al

macrogruppo degli aromatici azotati, costituenti sempre la maggioranza (78% per il CRUDE-AP, 57% per il CRUDE-S). Nella fase oleosa leggera si ritrovano principalmente pirazine (33.8%), piridine (15.6%), piridinoli (10.3%), pirazoli (5.8%) e indoli (9.3%), mentre nel CRUDE-S la componente aromatica azotata è costituita da pirroli (18.9%), pirazine (6.1% per strutture primarie, 0.8% per secondarie), piridine (9.3%), piridinoli (4.7%), pirazoli (6.3%) e indoli (10.8%). I derivati del benzene costituiscono una parte importante del CRUDE-S (19.3%), così come le ammine sono la maggioranza delle catene secondarie presenti in entrambi i CRUDE.

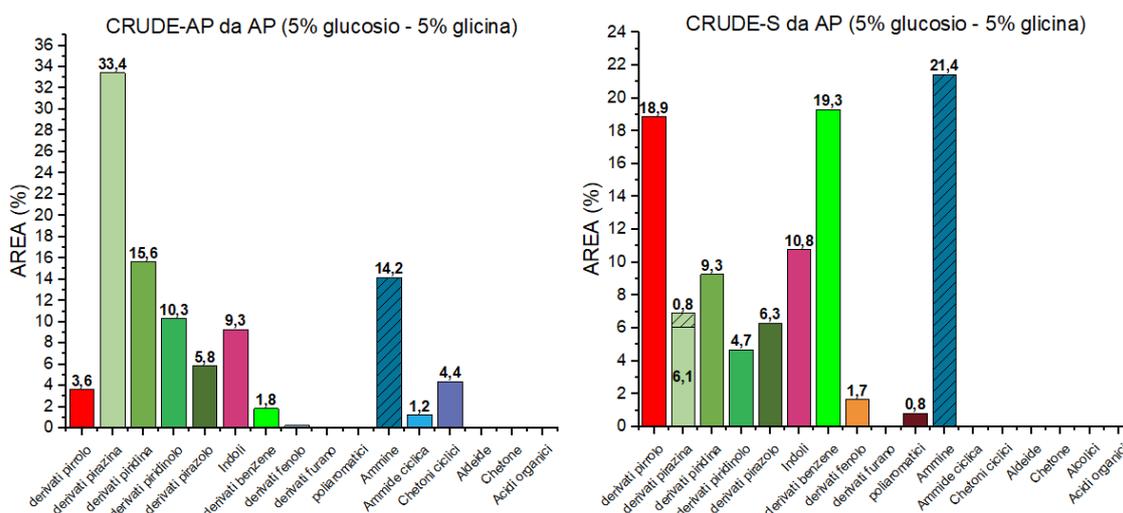


Figura 3.5.4, analisi al GC-MS delle fasi oleose da AP raffinata (250 °C, 5% glucosio – 5% glicina) a 350 °C (riempimento senza righe: famiglia primaria, riempimento con righe: famiglia secondaria).

La composizione delle fasi oleose prodotte dal CRUDE-AP è mostrata in Figura 3.5.5 A, notando come sia CRUDE-AP che CRUDE-S siano molto simili, presentando una maggioranza di pirazine (69.3% nel CRUDE-AP, 59.3% nel CRUDE-S) e tracce di altri composti quali piridine, piridinoli, indoli, chetoni ciclici, poliaromatici, chetoni. L'ulteriore reazione del CRUDE-AP a 350 °C comporta la perdita dei pirroli e dei fenoli (confronto con Figura 3.3.8 C), e un abbassamento delle pirazine, e la comparsa di composti riconducibili alla classe dei poliaromatici (4.3%).

Per quanto riguarda i prodotti oleosi da reazione con CRUDE-S (Figura 3.5.5 B), si notano maggiormente le differenze tra le due fasi oleose, con il CRUDE-S da CRUDE-S costituito per il 51.6% da indoli, percentuale estremamente alta simile al CRUDE-S derivante da CHAR (Figura 3.5.2). Il tenore di pirazine nella fase pesante è significativamente inferiore rispetto allo stesso nella fase leggera (10.8% contro il 42.7%), con maggiori poliaromatici nel CRUDE-S (11.8%) rispetto al CRUDE-AP (3.3%). Confrontando il CRUDE-S immesso nella reazione con il corrispettivo prodotto è possibile osservare come l'ulteriore reazione a 350 °C comporti fenomeni di condensazione che intaccano pirroli e pirazine in favore di un aumento degli indoli.

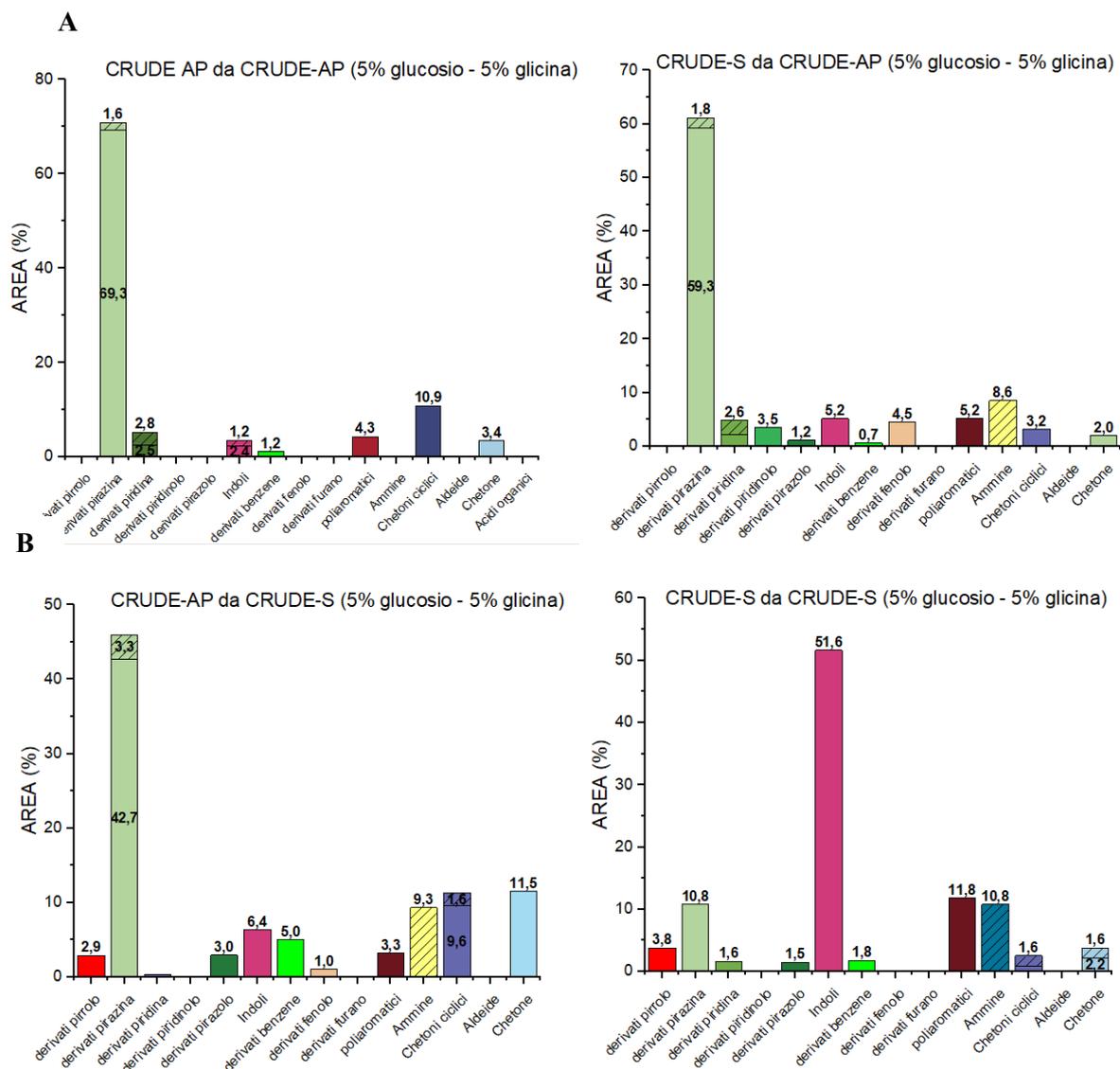


Figura 3.5.5, analisi al GC-MS delle fasi oleose da A) CRUDE-AP (250 °C, 5% glucosio – 5% glicina), B) CRUDE-S (250 °C, 5% glucosio – 5% glicina) a 350 °C (riempimento senza righe: famiglia primaria, riempimento con righe: famiglia secondaria).

La rappresentazione grafica relativa al set di prove usando come alimentazione i prodotti a 250 °C è mostrata in Figura 3.5.6, come nella sezione precedente relativa al solo glucosio. Il calcolo della resa prevista è lo stesso visto in precedenza (equazione (3.4.1)).

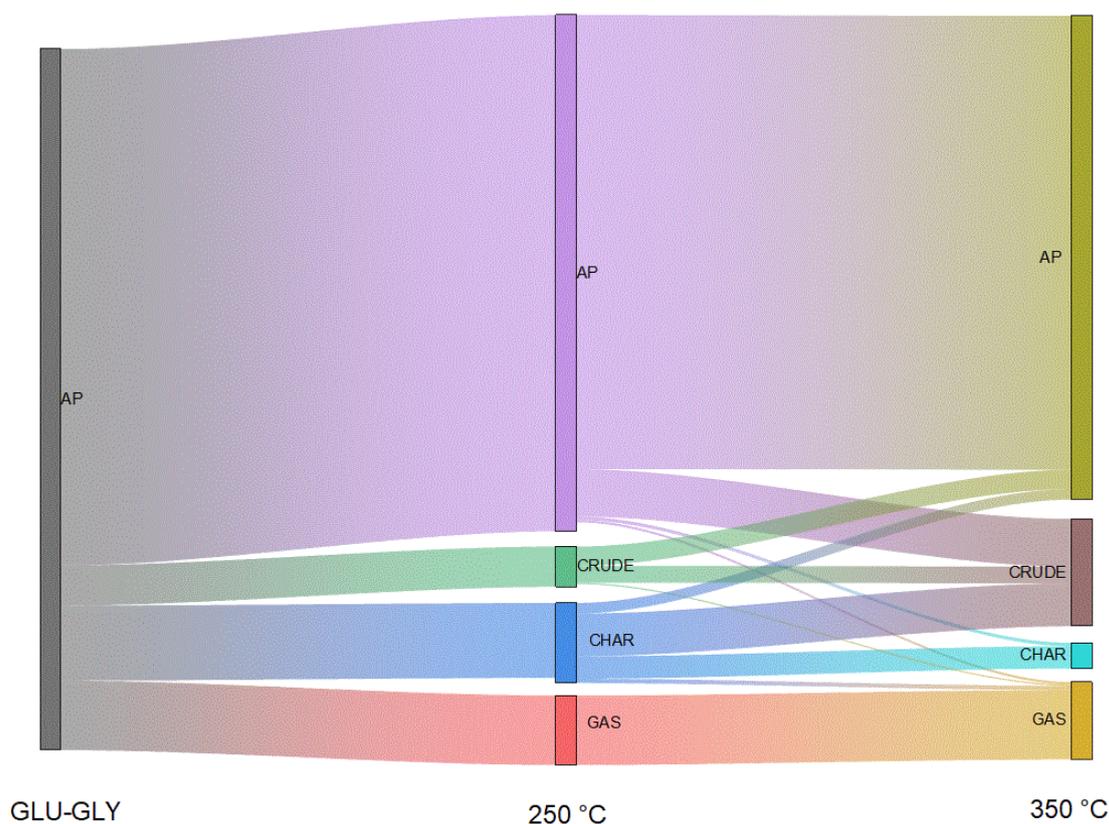


Figura 3.5.6, diagramma di Sankey per le rese massiche delle prove di HTL da fasi intermedie (5% glucosio – 5% glicina).

La resa prevista a 350 °C per la fase gassosa non è significativamente differente da quella relativa alla reazione a 250 °C. Infatti, i vari apporti che le fasi intermedie offrono al GAS è minimo oltre i 250 °C, e ciò risulta la conseguenza del considerare come principale meccanismo di formazione del gas, nel caso di glucosio-glicina, la degradazione di Strecker, molto attiva a basse temperature e come già affermato in precedenza, principale responsabile dell'alta concentrazione di anidride carbonica nella fase gassosa. Dopo i 250 °C, iniziano ad essere competitive anche le reazioni di Maillard, e quindi anche la loro azione limitante nella formazione di radicali liberi, responsabili della gassificazione.

Il CHAR previsto risulta essere abbastanza inferiore rispetto al CHAR misurato sperimentalmente a 250 °C, e ciò trova riscontro osservando il diagramma in quanto una porzione importante di CHAR si prevede possa formare CRUDE. Tale comportamento è differente rispetto a quello riscontrato per le prove con solo glucosio (Figura 3.4.5), dove non si prevedeva una diminuzione sostanziale del CHAR. Ciò risulta essere un'ulteriore verifica della maggiore reattività delle melanoidine, principali responsabili della fase solida glucosio-glicina, rispetto alle humine, meno convertibili in fase oleosa. Un altro apporto importante al CRUDE è fornito dalla fase acquosa, in cui sono presenti le melanoidine solubili in acqua, le quali all'aumentare della temperatura di reazione, producono maggiore fase oleosa, come affermato da Peterson et al. [36].

La resa in fase acquosa prevista è prevedibilmente ottenuta principalmente dalla fase acquosa a 250 °C, presentando però, come nel caso delle reazioni intermedie con solo glucosio, un apporto non trascurabile sia dal CHAR, che dal CRUDE a 250 °C, entrambi derivanti o da probabili errori sperimentali o di estrazione della fase oleosa, o da eventuali processi degradativi tali per cui molecole complesse sono state “smantellate” in composti idrosolubili

quali acidi organici, alcoli. Inoltre, le fasi acquose derivanti dalle reazioni con CRUDE-S e CRUDE-AP non presentano un tenore di ammoniaca considerevole (rispettivamente 0.06 g/L, 0.03 g/L), rispetto alla concentrazione di ammoniaca rilevata nella fase acquosa da AP raffinata (2.23 g/L), mentre l'azoto in forms ammoniacale rilevato nella fase acquosa da CHAR ha una concentrazione non trascurabile (0.27 g/L). I risultati sono visibili in Figura 3.5.7.

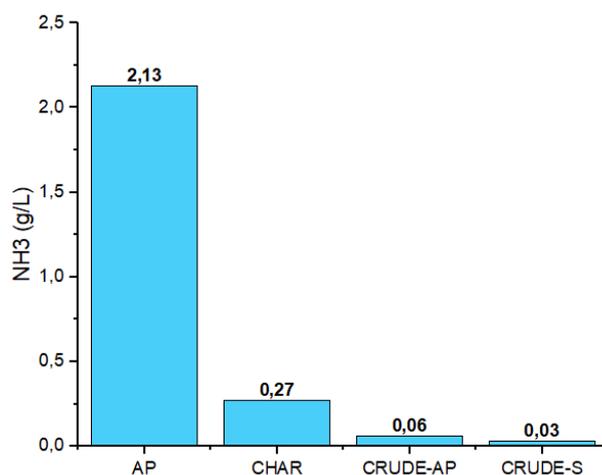


Figura 3.5.7, concentrazione di ammoniaca dalle fasi acquose prodotte da AP, CHAR, CRUDE-AP, CRUDE-S.

Confrontando il valore della concentrazione di ammoniaca più significativa derivante dalla reazione a 350 °C della fase acquosa prodotta a 250 °C (Figura 3.3.15) si nota come la concentrazione “prevista” sia inferiore, e ciò non può essere giustificato dall’aver svolto la reazione per tempi più lunghi, poiché la concentrazione di ammoniaca a 250 °C per 6h è stata valutata pari a 3.65 g/L, mentre a 250 °C per 1h è 3.85 g/L, differenza troppo minima per essere considerata significativa.

Il confronto già effettuato in precedenza per il glucosio, tra le rese massiche per la prova a 250 °C a 6h, a 350 °C per 1h e le rese previste è riproposto anche in questa sezione (Figura 3.5.8). In questo caso, le rese previste si presentano più simili a ciò che viene rilevato sperimentalmente a 350 °C. Le differenze si presentano rispetto alla prova prolungata a 250 °C, in particolare per quanto riguarda il tenore di CHAR (11.6%) rispetto allo stesso sperimentalmente a 350 °C (3.2%) e previsto (3.5%). Inoltre, tale resa è simile a quanto si rileva a 250 per 1h, indicando come il tempo non influisca sulla produzione di fase solida.

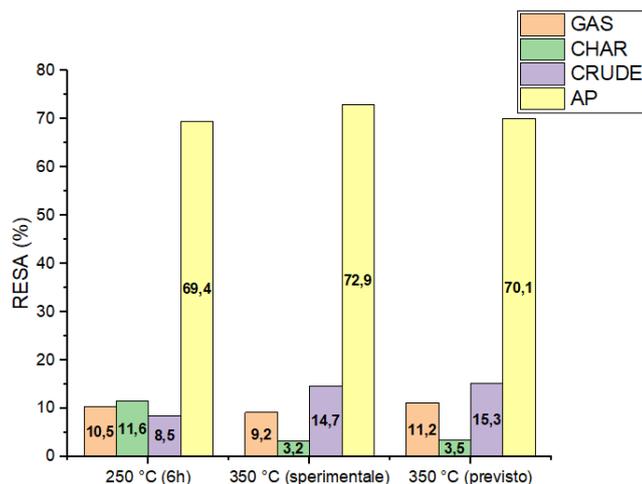


Figura 3.5.8, confronto tra le rese massiche delle reazioni a 250 °C per 6h, a 350 °C e rese previste da reazioni fasi intermedie (5% glucosio – 5% glicina)

3.6 Risultati analisi FTIR

L'analisi è stata condotta sulle fasi prodotte da 5% glucosio, 5% glucosio – 5% glicina, e sui prodotti di reazione delle fasi intermedie ottenute da entrambe le tipologie di alimentazione. Un primo confronto, presentato in Figura 3.6.1, mostra le differenze in termini qualitativi dei legami chimici presenti nel CHAR da 5% glucosio a 250 °C e a 350 °C, le quali però non sembrano essere significative, con la probabile eccezione per i legami con l'ossigeno. Tale risultato conferma le ipotesi avanzate in precedenza riguardo alla peculiarità delle humine ad essere poco inclini a modificare la propria struttura chimica ad alte temperature.

In Figura 3.6.2 è invece rappresentato lo spettro del CRUDE-AP, CRUDE-S e del CHAR derivanti dalla reazione a 350 °C con 5% glucosio, notando che a 3300 cm^{-1} , quindi nella zona di assorbimento del gruppo ossidrile, vi è un picco più pronunciato per le fasi oleose rispetto al CHAR, e che il picco relativo al gruppo carbonile (1702 cm^{-1}) è più definito nel caso della fase oleosa leggera.

I risultati delle analisi compiute per i prodotti dalle fasi intermedie sono rappresentati in Figura 3.6.3, in Figura 3.6.4 e in Figura 3.6.5, e riguardo al CRUDE dalla fase acquosa, la cui quantità in termini di resa massica è abbastanza elevata osservando il diagramma di Sankey in Figura 3.4.5, in particolare il CRUDE-AP, si nota il suo essere simile al CRUDE-AP prodotto a 350 °C, eccezion fatta per una maggiore presenza di legami C-H, mentre il CRUDE-S da AP sembra essere più ricco di legami carbonilici e C-O-C aromatici (1240 cm^{-1}) rispetto al corrispettivo da reazione a 350 °C. I prodotti da CRUDE-S risultano avere una natura in termini di legami chimici differente rispetto alle stesse fasi provenienti dalla liquefazione a 350 °C, confermando l'ipotesi della presenza di meccanismi differenti se si fanno reagire nuovamente le fasi prodotte o se si porta direttamente la reazione a 350 °C, affermata nel momento in cui si è riscontrata una differenza sostanziale tra rese previste e rese sperimentale con 5% glucosio (Figura 3.4.6). In tutti i casi non si misurano picchi per lunghezze d'onda maggiori dei 3000 cm^{-1} , e cioè relativi ad alcheni e alchini.

Il confronto tra CHAR, CRUDE-S, CRUDE-AP a 250 °C e a 350 °C da reazione con 5% glucosio – 5% glicina (Figura 3.6.6 e Figura 3.6.7), mostra come l'aumento di temperatura comporti un aumento della componente aromatica nel CHAR, e la diminuzione dei legami con l'ossigeno, e quest'ultimo giustifica l'abbassamento della percentuale di ossigeno nella fase solida con l'aumentare della temperatura (Figura 3.3.10).

Infine, sono riportati gli spettri relativi ai prodotti da fasi intermedie (Figura 3.6.8 e Figura 3.6.9) rispettivamente relativi alle reazioni con CHAR e AP, e si riscontra che le curve da fasi intermedie e quelle derivanti dalla reazione diretta siano simili, verificando la somiglianza tra la resa massica sperimentale e prevista nel caso di alimentazione glucosio-glicina evidenziata in precedenza (Figura 3.5.8). Si possono osservare picchi limitati relativi al gruppo ossidrilico e al legame N-H (3300 cm^{-1}). Inoltre, si registra un picco a 1280 cm^{-1} , non osservato per le prove con il glucosio, attribuibile al legame C-N aromatico, e uno spostamento del legame carbonilico a lunghezze d'onda maggiori (1735 cm^{-1}).

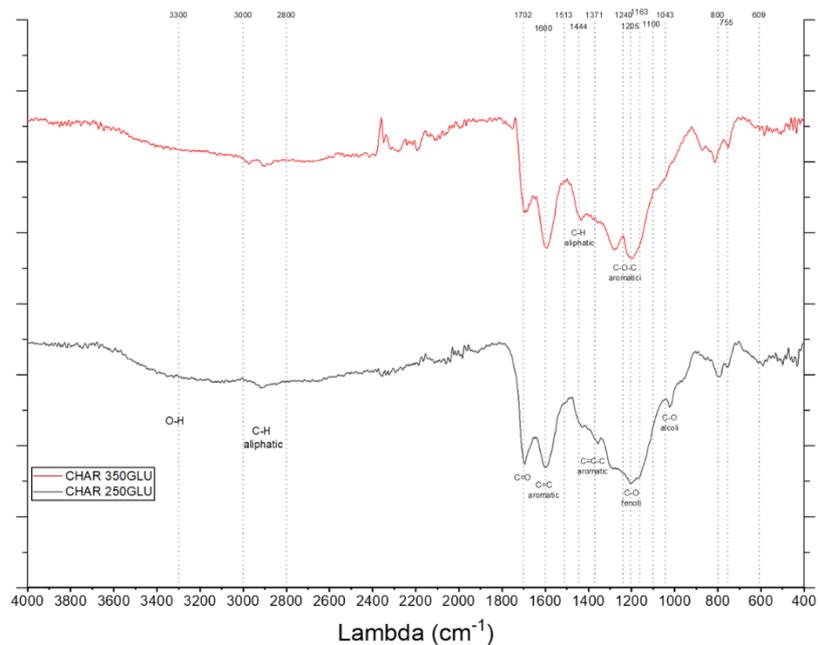


Figura 3.6.1, spettro di assorbimento analisi FTIR del CHAR da 5% glucosio a 250°C e 350 °C

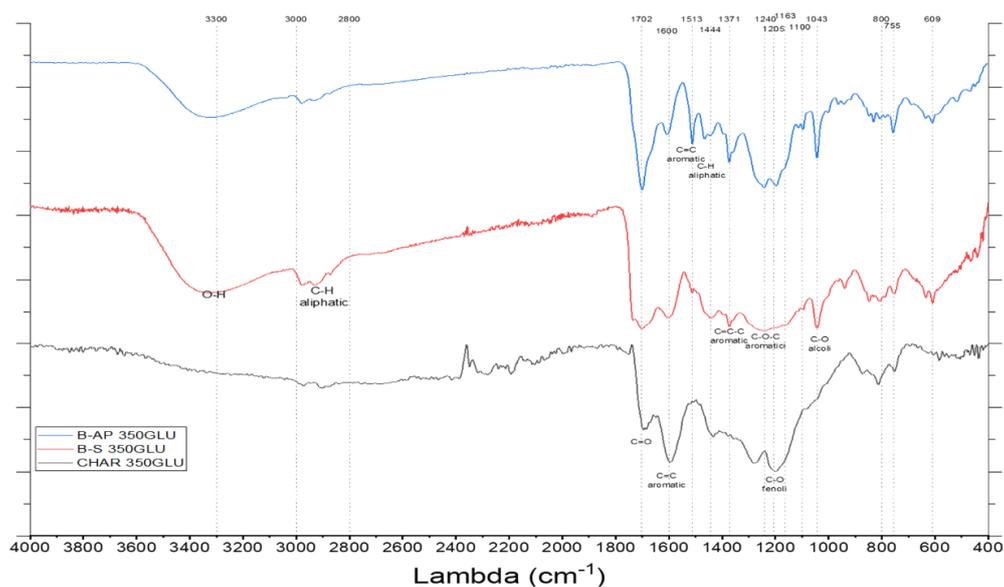


Figura 3.6.2, spettro di assorbimento analisi FTIR del CHAR, CRUDE-AP, CRUDE-S da 5% glucosio a 350 °C

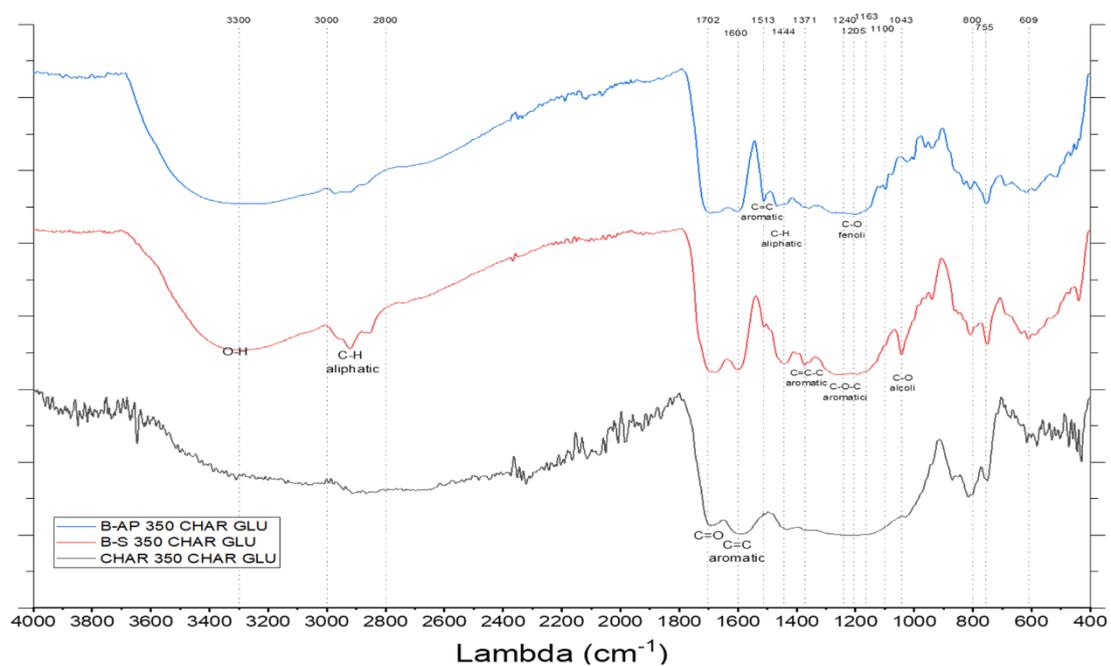


Figura 3.6.3, spettro di assorbimento analisi FTIR del CRUDE-AP, CRUDE-S, CHAR da reazione a 350 °C del CHAR da 5% glucosio a 250°C.

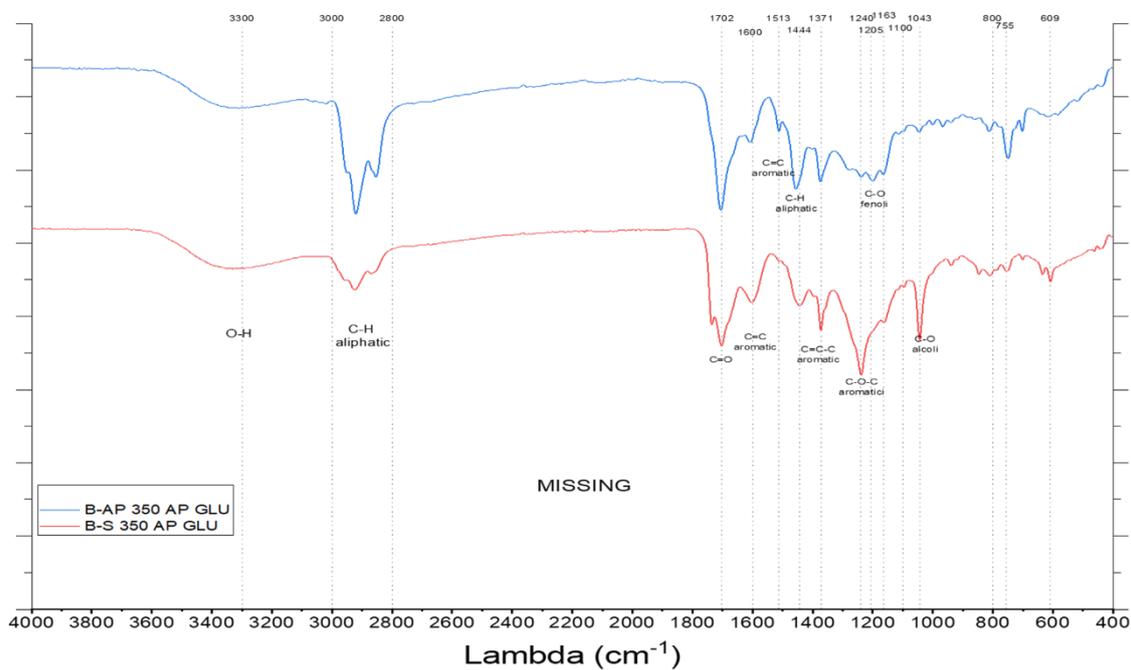


Figura 3.6.4, spettro di assorbimento analisi FTIR del CRUDE-AP, CRUDE-S da reazione a 350 °C dell'AP raffinata da 5% glucosio a 250°C.

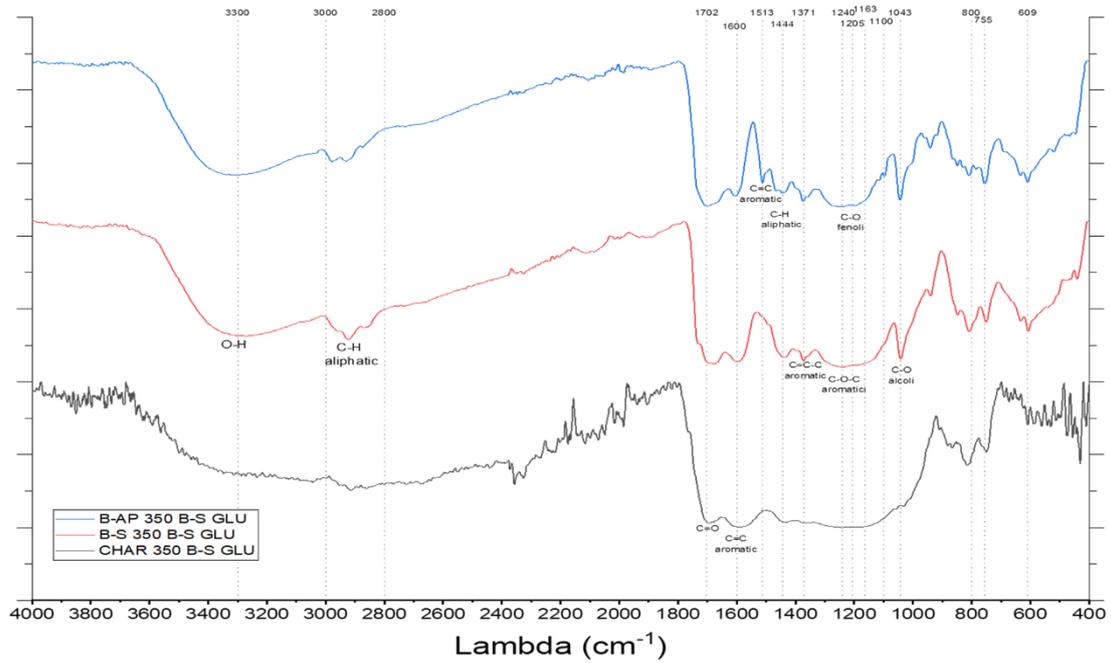


Figura 3.6.5, spettro di assorbimento analisi FTIR del CRUDE-AP, CRUDE-S, CHAR da reazione a 350 °C del CRUDE-S da 5% glucosio a 250°C.

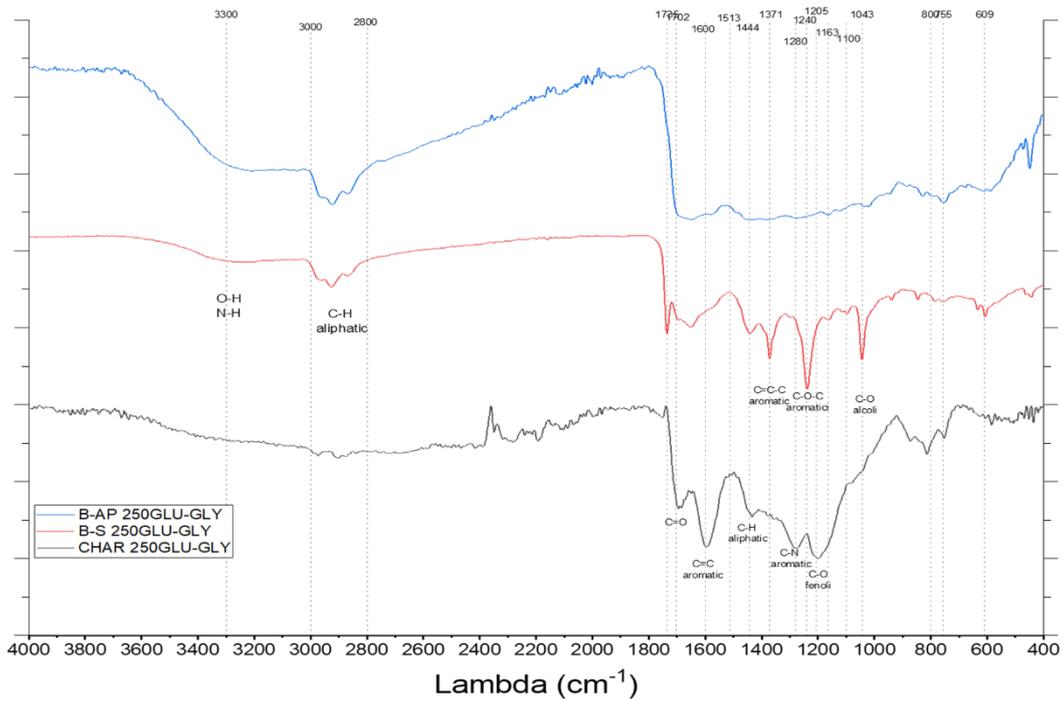


Figura 3.6.6, spettro di assorbimento analisi FTIR del CHAR, CRUDE-S e CRUDE-AP da 5% glucosio – 5% glicina a 250 °C.

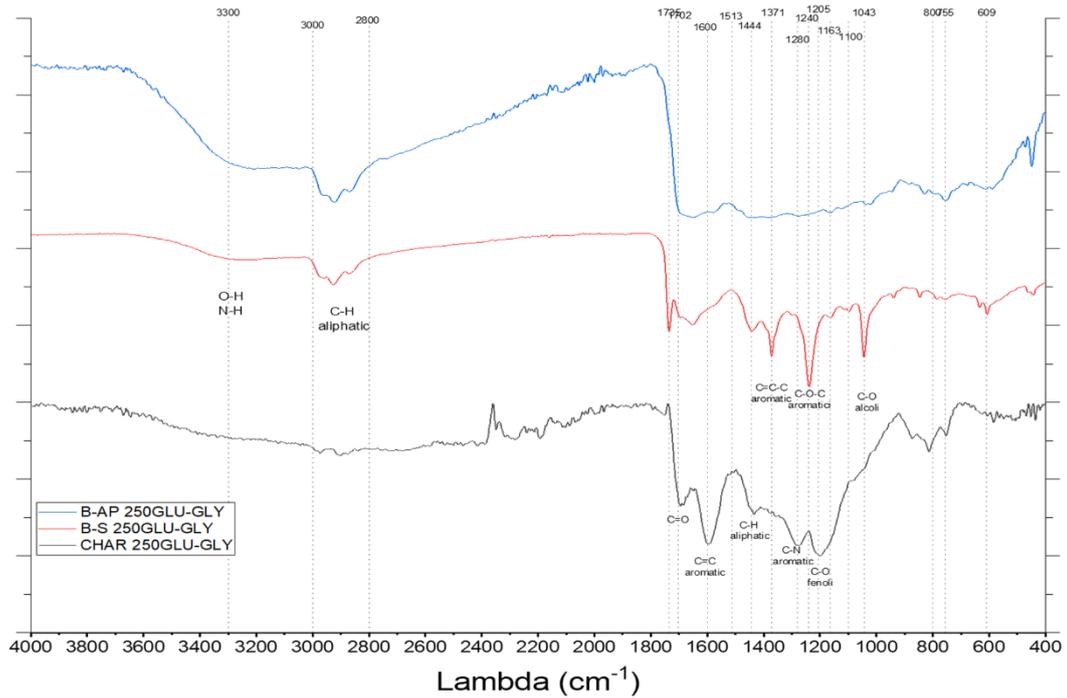


Figura 3.6.7, spettro di assorbimento analisi FTIR del CHAR, CRUDE-S e CRUDE-AP da 5% glucosio – 5% glicina a 350 °C.

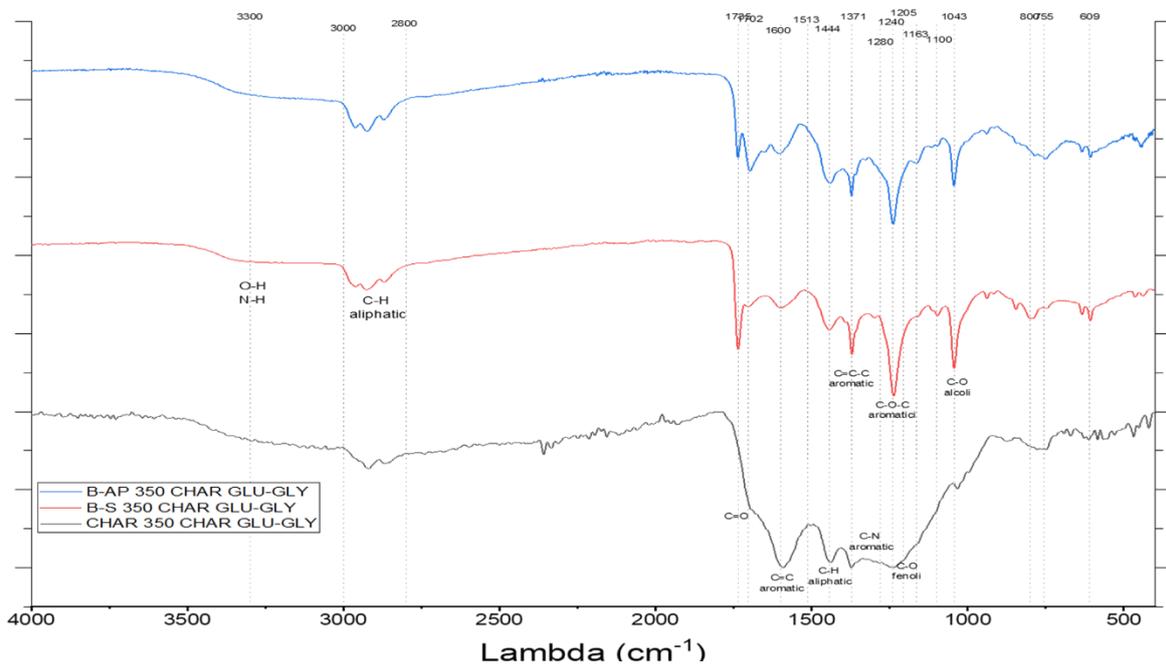


Figura 3.6.8, spettro di assorbimento analisi FTIR del CHAR, CRUDE-S e CRUDE-AP a 350 °C da CHAR da 5% glucosio – 5% glicina a 250 °C.

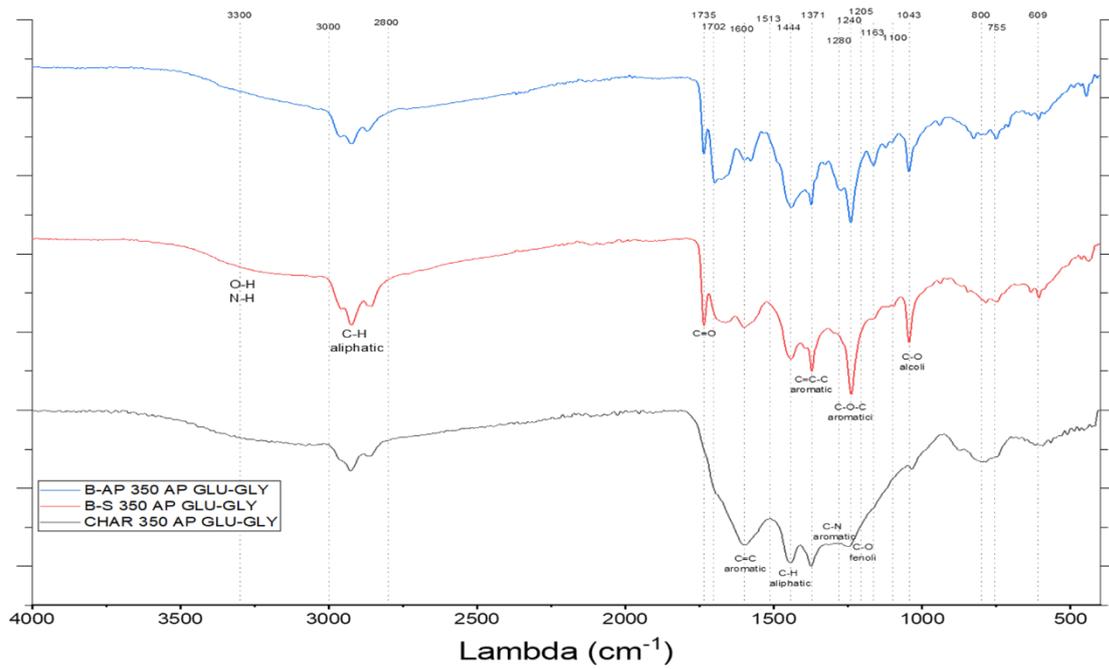


Figura 3.6.9, spettro di assorbimento analisi FTIR del CHAR, CRUDE-S e CRUDE-AP a 350 °C da AP raffinata da 5% glucosio – 5% glicina a 250 °C.

4 Conclusioni

Le biomasse sono una fonte energetica e materiale estremamente interessante e promettente, poiché considerabili come fonti rinnovabili, ad apporto neutro in anidride carbonica, e perché il loro utilizzo corrisponde alla valorizzazione di materie di scarto di altri processi. Tra le numerose possibilità di trattamento la liquefazione idrotermale in condizioni sub-critiche rappresenta una tecnologia innovativa, sfruttando l'umidità presente nell'alimentazione organica grazie alla variazione delle proprietà dell'acqua in prossimità dei 374 °C e dei 22.064 MPa. Tra queste si annoverano l'abbassamento della viscosità e della costante dielettrica, comportando una maggiore solubilità delle sostanze organiche nella fase acquosa. Inoltre, si registra un aumento del prodotto ionico, con conseguente aumento degli ioni H⁺ favorendo le reazioni acido catalizzate.

L'obiettivo del lavoro di tesi è stato quello di comprendere i meccanismi di reazione e l'influenza degli amminoacidi, in particolare della molecola scelta come modello, cioè la glicina, sui processi degradativi relativi alla liquefazione idrotermale del glucosio, composto modello per i carboidrati. Le prove sono state condotte in un reattore discontinuo a diverse temperature di reazione (200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C) con tempo di reazione di 1h, alimentato con 5% glucosio, 5% glicina, e un mix 5% glucosio – 5% glicina.

Le fasi ottenute sono GAS, CHAR, due oli distinti in base alla procedura di estrazione e cioè un CRUDE-AP derivante dalla fase acquosa, estratto con dietilere, e un CRUDE-S ottenuto dal lavaggio delle pareti del reattore, della girante, della serpentina con etilacetato, e infine la fase acquosa post reazione. Il GAS è prelevato a fine reazione dopo il raffreddamento tramite siringa, e al netto dei 2 barg di inerte caricati all'inizio delle prove per pressurizzare oltre la tensione di vapore, è costituito principalmente da anidride carbonica, risultato ottenuto dall'analisi al μ -GC. Il solido è ottenuto per filtrazione della fase acquosa post reazione del liquido di lavaggio del reattore. La fase acquosa dopo filtrazione viene messa in contatto con dietilere e separata la componente oleosa (CRUDE-AP) dalla fase acquosa (AP raffinata).

Questa prima fase di studio dei risultati ha permesso di valutare l'ipotesi secondo la quale la fase solida prodotta da glucosio e glicina sia in realtà un intermedio di reazione, poiché si è registrato un abbassamento della quantità di CHAR prodotta dopo 250 °C, e parallelamente un aumento del CRUDE. Di conseguenza sono state condotte prove immettendo nel reattore e conducendo la reazione a 350 °C, le fasi prodotte a 250 °C, e ciò è stato svolto per le prove da glucosio e glucosio-glicina. Successivamente si è valutata una previsione di resa a 350 °C ed è stata confrontata con quella sperimentale. Nel caso di alimentazione con solo glucosio si è riscontrata una differenza sostanziale tra la previsione e la realtà sperimentale, portando quindi a pensare che i meccanismi di reazione che avvengono per la reazione diretta a 350 °C siano differenti da quelli che avvengono con le fasi intermedie, probabilmente a causa di una maggiore interconnessione tra le fasi durante la reazione. Per il set di prove da glucosio e glicina invece, le previsioni sulla resa sono state rispettate da quelle sperimentali, ed inoltre si è compreso che l'effetto della glicina sul glucosio è sinergico per la produzione di CRUDE a temperature maggiori di 250 °C, data la probabile maggior reattività delle melanoidine, responsabili della fase solida per glucosio-glicina, rispetto alle humine, complesse molecole costituenti la fase solida da HTL del glucosio. Infatti, quest'ultime risultano più stabili all'aumentare della temperatura, mostrando il raggiungimento di un massimo in resa di fase solida a 250 °C, mantenendolo anche per temperature maggiori.

Tale studio risulta preliminare per la completa comprensione dei meccanismi che avvengono durante la liquefazione idrotermale delle biomasse, i quali sono generalmente sconosciuti. I progetti futuri saranno volti ad una maggiore comprensione delle relazioni tra le fasi durante

la reazione con l'obiettivo ancora più grande di provare ad ipotizzare cinetiche di reazione per la liquefazione idrotermale delle biomasse.

Bibliografia

- [1] D. Henner and REN21, *Ren21*. 2017.
- [2] IEA, “Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector,” *Int. Energy Agency*, p. 224, 2021.
- [3] IEA, “Renewables 2019 – Analysis and forecast to 2024,” *Int. Energy Agency*, p. 204, 2019, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/renewables-2019>.
- [4] K. Tekin, S. Karagöz, and S. Bektaş, “A review of hydrothermal biomass processing,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 673–687, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [5] Bioenergy Europe, “Biomass Supply,” *Bioenergy Eur. Stat. Rep. 2020*, no. September, pp. 15–18, 2020.
- [6] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, and S. Gu, “A review on hydrothermal liquefaction of biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 1378–1392, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [7] A. Sharma, V. Pareek, and D. Zhang, “Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1081–1096, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.193.
- [8] S. S. Toor, L. Rosendahl, and A. Rudolf, “Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies,” *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 2328–2342, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
- [9] S. Yaman, “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 5, pp. 651–671, 2004, doi: 10.1016/S0196-8904(03)00177-8.
- [10] S. M. Changi, J. L. Faeth, N. Mo, and P. E. Savage, “Hydrothermal Reactions of Biomolecules Relevant for Microalgae Liquefaction,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 47, pp. 11733–11758, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02771.
- [11] Y. Dote, S. Inoue, T. Ogi, and S. Y. Yokoyama, “Studies on the direct liquefaction of protein-contained biomass: The distribution of nitrogen in the products,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 11, no. 6, pp. 491–498, 1996, doi: 10.1016/S0961-9534(96)00045-1.
- [12] S. Chiesa and E. Gnansounou, “Protein extraction from biomass in a bioethanol refinery - Possible dietary applications: Use as animal feed and potential extension to human consumption,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 427–436, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.07.125.
- [13] V. Aristizábal-Marulanda and C. A. Cardona Alzate, “Methods for designing and assessing biorefineries: Review,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 13, no. 3, pp. 789–808, 2019, doi: 10.1002/bbb.1961.
- [14] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal, and J. W. Tester, “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 32–65, 2008, doi: 10.1039/b810100k.
- [15] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, “Energy valorisation of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction,” *Renew.*

- Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, pp. 1632–1652, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.017.
- [16] T. Minowa, Z. Fang, T. Ogi, and G. Várhegyi, “Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 31, no. 1, pp. 131–134, 1998, doi: 10.1252/jcej.31.131.
- [17] J. Yang, N. Nasirian, H. Chen, H. Niu, and Q. (Sophia) He, “Hydrothermal liquefaction of sawdust in seawater and comparison between sodium chloride and sodium carbonate,” *Fuel*, vol. 308, no. September 2021, p. 122059, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122059.
- [18] Uniroma, “Spettroscopia FT-IR,” pp. 1–2.
- [19] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, “Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 1552–1558, 1997, doi: 10.1021/ie960250h.
- [20] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, “Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2888–2895, 1999, doi: 10.1021/ie9806390.
- [21] P. Biller and A. B. Ross, “Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 1, pp. 215–225, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.028.
- [22] C. Zhang, X. Tang, L. Sheng, and X. Yang, *Enhancing the performance of Co-hydrothermal liquefaction for mixed algae strains by the Maillard reaction*, vol. 18, no. 8, 2016.
- [23] H. Rasmussen, H. R. Sørensen, and A. S. Meyer, “Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms,” *Carbohydr. Res.*, vol. 385, pp. 45–57, 2014, doi: 10.1016/j.carres.2013.08.029.
- [24] S. Yin and Z. Tan, “Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions,” *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 234–239, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.10.041.
- [25] T. M. Aida *et al.*, “Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 40, no. 3, pp. 381–388, 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2006.07.027.
- [26] J. Lu, G. Fan, M. Yang, and Y. Wu, “Origin of carbon in the bio-oil from hydrothermal liquefaction of protein and glucose via isotopic labeling,” *Fuel*, vol. 308, no. September 2021, p. 121941, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121941.
- [27] Y. Dote, S. Inoue, T. Ogi, and S. Y. Yokoyama, “Distribution of nitrogen to oil products from liquefaction of amino acids,” *Bioresour. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 157–160, 1998, doi: 10.1016/S0960-8524(97)00079-5.
- [28] Y. Qiu, A. Aierzhati, J. Cheng, H. Guo, W. Yang, and Y. Zhang, “Biocrude Oil Production through the Maillard Reaction between Leucine and Glucose during Hydrothermal Liquefaction,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 9, pp. 8758–8765, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01875.
- [29] W. Abdelmoez, H. Yoshida, and T. Nakahasi, “Pathways of amino acid transformation and decomposition in saturated subcritical water conditions,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 8, 2010, doi: 10.2202/1542-6580.1903.

- [30] Y. Fan, U. Hornung, N. Dahmen, and A. Kruse, "Hydrothermal liquefaction of protein-containing biomass: study of model compounds for Maillard reactions," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 8, no. 4, pp. 909–923, 2018, doi: 10.1007/s13399-018-0340-8.
- [31] S. Inoue, M. Noguchi, T. Hanaoka, and T. Minowa, "Organic compounds formed by thermochemical degradation of glucose-glycine melanoidins using hot compressed water," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 37, no. 7, pp. 915–919, 2004, doi: 10.1252/jcej.37.915.
- [32] V. A. Yaylayan, "Recent Advances in the Chemistry of Strecker Degradation and Amadori Rearrangement: Implications to Aroma and Color Formation," *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, vol. 50, no. 8, pp. 372–377, 2003, doi: 10.3136/nskkk.50.372.
- [33] H. Y. Wang, H. Qian, and W. R. Yao, "Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity," *Food Chem.*, vol. 128, no. 3, pp. 573–584, 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2011.03.075.
- [34] F. Chem and T. Maillard, "Fate of the Amino Acid in Glucose - Glycine Melanoidins Investigated by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR)," pp. 10701–10711, 2009, doi: 10.1021/jf9020587.
- [35] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, and T. Henningsen, "Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 9, pp. 3013–3020, 2005, doi: 10.1021/ie049129y.
- [36] A. A. Peterson, R. P. Lachance, and J. W. Tester, "Kinetic evidence of the maillard reaction in hydrothermal biomass processing: Glucose-glycine interactions in high-temperature, high-pressure water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 5, pp. 2107–2117, 2010, doi: 10.1021/ie9014809.
- [37] N. Baccile, G. Laurent, C. Coelho, F. Babonneau, L. Zhao, and M. M. Titirici, "Structural insights on nitrogen-containing hydrothermal carbon using solid-state magic angle spinning ^{13}C and ^{15}N nuclear magnetic resonance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 18, pp. 8976–8982, 2011, doi: 10.1021/jp2015512.
- [38] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, "Hydrothermal liquefaction of blackcurrant pomace and model molecules: Understanding of reaction mechanisms," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 3, pp. 555–582, 2017, doi: 10.1039/c6se00065g.
- [39] G. Teri, L. Luo, and P. E. Savage, "Hydrothermal treatment of protein, polysaccharide, and lipids alone and in mixtures," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 12, pp. 7501–7509, 2014, doi: 10.1021/ef501760d.

