POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Studio della reattività degli acidi grassi nella liquefazione idrotermale in sistemi multi-componente



Relatori

prof. Raffaele Pirone prof. Samir Bensaid

Candidato

Daniele Schiavone

Ottobre 2022

Indice

Abstract	V
Indice delle figure	VII
Indice delle tabelle	XI
1. Introduzione	1
1.1 Obiettivi e struttura della tesi	4
1.2 Stato dell'arte	4
1.2.1 Biomassa e tipologie di feedstock per HTL	4
1.2.1.1 Tipologie di feedstock	11
1.2.2 Proprietà dell'acqua in condizioni sub- e supercritiche	14
1.2.3 Liquefazione idrotermale (HTL)	18
1.2.3.1 Effetto dei principali parametri operativi	21
1.2.4 Tecnologie di upgrading del bio-crude da HTL	25
1.2.4.1 Hydrotreating	
1.2.4.2 Hydro-cracking	27
1.2.4.3 Steam reforming	
1.2.4.4 Esterificazione/Aggiunta di solvente	
1.2.4.5 Upgrading con solventi supercritici	29
2. Materiali e metodi	31
2.1 Pre-reazione	31
2.1.1 Reagenti e preparazione della miscela feed	31
2.1.2 Allestimento del reattore e del controllore per avvio processo di HTL	32
2.2 Post-reazione	33
2.2.1 Fine reazione, pulizia e separazione delle fasi prodotte	34
2.2.2 Preparazione campioni per analisi	35
2.2.2.1 Derivatizzazione fasi oleose	36
2.3 Strumentazione analitica ed elaborazione dati	37
2.3.1 Micro-GC	39
2.3.2 GC-MS	42
2.3.3 HPLC	43
2.3.4 pH-metro	44
2.3.5 Kit analisi ammoniaca	44

3. Risultati sperimentali e discussione	47
3.1 Prove con 5% acido oleico	47
3.1.1 Stabilità dell'acido oleico e rese	47
3.2 Prove con miscela binaria 5% glucosio – 5% acido oleico	53
3.3 Prove con miscela binaria 5% glicina – 5% acido oleico	60
3.4 Prove con miscela ternaria 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico	66
4. Conclusioni	77
Bibliografia	79
Appendice	87
Ringraziamenti	89

Abstract

La ricerca di fonti alternative di combustibili rinnovabili e sostenibili si è intensificata negli ultimi decenni a causa delle preoccupazioni riguardanti l'esaurimento dei combustibili fossili ed il degrado ambientale causato dal loro intenso sfruttamento. La biomassa, intesa come materia organica in generale, è tra le più abbondanti fonti di energia rinnovabile e allo stesso tempo la meno sfruttata. Tuttavia, esistono già varie tecnologie per la sua valorizzazione, tra cui principalmente la pirolisi, la gassificazione, i processi idrotermali (HTG, HTL, HTC) ed i processi biochimici (digestione anaerobica, fermentazione ecc.). Tra queste, grande interesse è stato attratto dalla liquefazione idrotermale (HTL) della biomassa, la quale sembra essere la tecnologia più promettente per produrre combustibili in modo efficiente. In particolare, il trattamento è molto interessante per convertire la biomassa umida (ad es. microalghe, fanghi di depurazione ecc.) sfruttando le proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche in un intervallo di temperatura che varia da 250-374 °C e pressione compresa tra 40-220 bar, senza dover ricorrere agli energeticamente dispendiosi pre-trattamenti di essiccazione. Durante il processo la biomassa viene degradata in componenti più piccoli che si riarrangiano per formare i prodotti, ovvero bio-crude, bio-gas e bio-char. La varietà e la complessità nella composizione del feedstock da trattare (carboidrati, lignina, proteine e lipidi) determinano la qualità e la quantità dei prodotti. In questo lavoro di Tesi, si è andati ad indagare i potenziali effetti di interazione che le principali macromolecole esibiscono durante la co-liquefazione idrotermale, utilizzando dei composti modello quali glucosio, glicina e acido oleico come reagenti per rappresentare rispettivamente la classe dei carboidrati, delle proteine e dei lipidi. È stata data particolare attenzione all'influenza dell'acido oleico sugli altri due reagenti durante la co-liquefazione per capire meglio in che modo i lipidi (macromolecole molto simili agli idrocarburi) si comportassero durante il processo insieme alle altre classi di composti e si sono ipotizzati dei possibili meccanismi di reazione. Sono state svolte prove mono-componente, con miscele binarie e con miscele ternarie dei reagenti in modalità batch in un reattore miscelato per temperature pari a 200, 250, 300, 350 °C ed 1 ora di reazione. Per ogni prova sono state separate e analizzate la fase acquosa, la fase oleosa, la fase gas ed il residuo solido. È stato quindi possibile valutare gli effetti di sinergia/antagonismo verso le varie fasi prodotte. In particolare, si è evidenziata una modesta sinergia verso la produzione di bio-crude nelle prove con glucosioacido oleico a tutte le temperature; per le prove con glicina-acido oleico non sono stati osservati effetti di interazione verso la quantità di prodotti bensì sulla composizione, infatti sono state rilevate ammine e ammidi dell'acido oleico tra i componenti del bio-crude. Infine, per le prove tri-componente non è stata evidenziata alcuna ulteriore influenza dell'acido oleico rispetto all'interazione fra gli altri due reagenti.

(English version)

The search for alternative sources of renewable and sustainable fuels has intensified in recent decades due to concerns about the depletion of fossil fuels and the environmental degradation caused by their intensive exploitation. Biomass, understood as organic matter in general, is among the most abundant sources of renewable energy and at the same time the least exploited. However, various technologies already exist for its enhancement, including mainly pyrolysis, gasification, hydrothermal processes (HTG, HTL, HTC) and biochemical processes (anaerobic digestion, fermentation, etc.). Among these, great interest has been attracted by the hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass, which seems to be the most promising technology

for efficiently producing fuels. In particular, the treatment is very interesting to convert wet biomass (e.g. microalgae, sewage sludge etc.) by exploiting the properties of water under subcritical conditions in a temperature range ranging from 250-374 °C and pressure between 40-220 bar, without having to resort to energetically expensive pre-drying treatments. During the process the biomass is degraded into smaller components that rearrange to form the products, namely bio-crude, bio-gas and bio-char. The variety and complexity in the composition of the feedstock to be treated (carbohydrates, lignin, proteins and lipids) determine the quality and quantity of the products. In this work of Thesis, we went to investigate the potential interaction effects that the main macromolecules exhibit during hydrothermal coliquefaction, using model compounds such as glucose, glycine and oleic acid as reagents to represent the class of carbohydrates, proteins and lipids respectively. Particular attention was given to the influence of oleic acid on the other two reagents during co-liquefaction to better understand how lipids (macromolecules very similar to hydrocarbons) behaved during the process together with the other classes of compounds and possible mechanisms of reaction were hypothesized. Single component, binary and ternary reagent mixtures were tested in batch mode in a stirred reactor at temperatures of 200, 250, 300, 350 °C and 1 hour of reaction. For each test, the aqueous phase, the oil phase, the gas phase and the solid residue were separated and analysed. It was then possible to evaluate the effects of synergy/ antagonism towards the various stages produced. In particular, there was a slight synergy towards the production of bio-crude in tests with glucose-oleic acid at all temperatures; for tests with glycine-oleic acid have not been observed effects of interaction towards the quantity of products but on the composition, in fact amines and amides of oleic acid have been detected among the components of the biocrude. Finally, no further influence of oleic acid on the interaction between the other two reagents was found for tri-component tests.

Indice delle figure

Figura 1.1 tratta da [2] con modifiche: (a) emissioni globali di GHGs espresse in miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente all'anno; (b) composizione media delle emissioni globali di Figura 1.2 tratta da [2]: provenienza per settore delle emissioni globali di gas serra riferite Figura 1.3 tratta da [7]: schema dei processi di conversione per l'utilizzo delle biomasse.....3 Figura 1.4 tratta da [9]: esempio di trigliceride naturale misto, formato da tre diversi acidi grassi. Un acido grasso è saturo (acido stearico, in blu), uno contiene un doppio legame all'interno della catena (acido oleico, in verde) ed un altro contiene tre doppi legami (acido linolenico, in rosso). Tutti i doppi legami carbonio-carbonio mostrati sono in configurazione Figura 1.6: differenza fra le configurazione cis e trans (a sinistra), impacchettamento nei trigliceridi saturi e insaturi trans (in alto a destra) e in quelli insaturi (in basso a destra).7 Figura 1.7 tratta da [10]: distribuzione degli isomeri trans C18:1 in funzione della posizione del doppio legame nei prodotti lattiero-caseari (a sinistra) e nei grassi prodotti industrialmente Figura 1.8 tratta da [13]: rappresentazione della struttura primaria, secondaria, terziaria e Figura 1.9 tratta da [9] con modifiche: anomeri del glucosio (nelle parentesi, percentuali dei Figura 1.10: schema rappresentativo della struttura molecolare di cellulosa, amido ed emicellulosa......11 Figura 1.11 tratta da [15] con modifiche: frammento rappresentativo della struttura della lignina con i suoi monomeri (in basso a destra)......11 Figura 1.12 tratta da [18]: resa in bio-crude (basata sul peso secco del feedstock) dall'HTL di Figura 1.13 tratta da [19]: densità, costante dielettrica (relativa) e costante di dissociazione Figura 1.14 tratta da [19]: solubilità del benzene in acqua al variare della pressione per diverse Figura 1.15 tratta da [19]: limiti di solubilità in acqua di vari sali in condizioni supercritiche a 25 MPa e al variare della temperatura......16 Figura 1.16 tratta da [21] con modifiche: (a) caduta delle proprietà fisiche dell'acqua ad alta temperatura a diverse pressioni. Si noti che, per pressioni maggiori, la caduta si sposta verso temperature più elevate; (b) densità dell'acqua al variare della pressione a diverse temperature. Figura 1.17 tratta da [22]: classificazione dei processi idrotermali sulla base del diagramma di

Figura 1.18 tratta da [23] con modifiche: schema semplificato dei prodotti ottenuti tramite HTL a partire vari tipi di biomassa
Figura 1.19 figura tratta da [30]: percorsi di reazione base per la liquefazione idrotermale 20
Figura 1.20 tratta da [44]: effetto della temperatura su rese in bio-crude (a) e residuo solido (b) secondo vari studi
Figura 1.21 tratta da [58]: esempio di alcune reazioni coinvolte durante l'hydrotreating27
Figura 1.22 tratta da [58]: esempio di reazione di idro-cracking
Figura 1.23 tratta da [58]: esempio di reazioni coinvolte nell'upgrading di bio-crude con alcol: (1) acetalizzazione, (2) esterificazione
Figura 2.1: immagini del reattore Parr 4575A HP/HT utilizzato per le prove di HTL, con illustrazioni
Figura 2.2: struttura molecolare degli agenti derivatizzanti
Figura 2.3 tratta da [63]: meccanismo di reazione per derivatizzazioni con BSTFA
Figura 2.4: schema del circuito che costituisce il TCD
Figura 2.5 tratta da [9] con modifiche: schema a blocchi per gas cromatografia con spettrometro di massa
Figura 2.6 tratta da [65] con modifiche: schema concettuale della HPLC con (a) PDA e (b) RID
Figura 3.1 : cromatogramma GC-MS dell'acido oleico utilizzato per le prove di HTL: (1) acido palmitico, (2) e (3) FAME, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico, (7) acido linoleico
Figura 3.2 tratta da [37]: recupero di acidi grassi dopo trattamento in acqua subcritica a varie temperature ed a 20 MPa
Figura 3.3 tratta da [37] con modifiche: gas cromatogramma della degradazione dell'acido oleico in acqua a 20 MPa ed alla temperatura di 300 °C e 370 °C per 30 min: (a) 1-undecene, (b) acido eptanoico (c) acido 6-eptenoico, (d) acido ottanoico, (e) acido nonanoico (f) acido 10-undecenoico, (g) acido stearico, (h) acido oleico, (i) acido elaidico, (j) acido 11-ottadecenoico, (k) acido 10-ottadecenoico
Figura 3.4 : cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL con acido oleico a 300 °C, 350 °C e acido oleico alimentato: (1) acido palmitico, (2) e (3) FAME, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico, (7) acido linoleico
Figura 3.5 : distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL dell'acido oleico al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.6 tratta da [68]: schema semplificato degli step di reazione dell'idrogenazione catalitica di acidi grassi polinsaturi (L = acido linoleico, C = acido oleico, T = acido elaidico, S = acido stearico)
Figura 3.7 : rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL dell'acido oleico al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.8 : composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL dell'acido oleico al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora

Figura 3.9 : rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.10 tratta da [71] con modifiche: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL del glucosio al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.11 : cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora: (1) acido 2-furoico, (2) pirogallolo, (3) acido palmitico, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico
Figura 3.12 : distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.13 : andamento del pH della fase acquosa dell'HTL di diverse prove al variare della temperatura
Figura 3.14 : composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.15 : pressione parziale dei composti presenti nella fase gassosa dell'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.16 : effetti di interazione (relativi) fra i reagenti verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.17 tratta da [73] con modifiche: possibile schema dei vari percorsi di reazione dell'HTL del glucosio
Figura 3.18 tratta da [73] con modifiche: possibile schema di reazione dell'HTL dell'acido oleico
Figura 3.19 : rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.20 tratta da [71] con modifiche: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL della glicina al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.21 : composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.22 : pressione parziale dei composti presenti nella fase gassosa dell'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.23 : cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora: (1) acido palmitico, (2) acido 10-ottadecenoico, ME, (3) acido linoleico, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico, (7) oleilammide, (8) N-metil-oleilammide, (9) 5-metil-2-esanone ossima, (10) N,N-dimetiloleilammide
Figura 3.24 : distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.25 tratta da [67], [78] con modifiche: possibile schema (a) dei meccanismi di degradazione dell'HTL della glicina e (b) dei meccanismi di reazione per la formazione di ammidi da acidi grassi (ad es. acido erucico) ed ammoniaca in condizioni idrotermali

Figura 3.26 : concentrazione di NH ₃ nella fase acquosa (barre blu) e resa della glicina ad ammoniaca (linea rossa) per le prove di HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.27 : effetti di interazione (relativi) fra i reagenti verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.28 tratta da [84]: schema concettuale della reazione di Maillard e dei prodotti formati.
Figura 3.29 tratta da [86]: step di reazione della degradazione di Strecker
Figura 3.30 : rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.31 tratta da [71] con modifiche: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.32 : composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.33 : pressione parziale dei composti presenti nella fase gassosa dell'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.34 : cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora: (1) acido palmitico, (2) acido 10-ottadecenoico, ME, (3), (4) acido linoleico, (5) acido oleico, (6) acido elaidico, (7) acido stearico, (8) oleilammide, (9) N-metil-oleilammide, (10) 5-metil-2-esanone ossima, (11) N,N-dimetiloleilammide
Figura 3.35 : distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.36 tratta da [80] con modifiche: resa totale di oleilammidi per vari tempi di residenza.
Figura 3.37 : concentrazione di NH ₃ nella fase acquosa (barre) e resa della glicina ad ammoniaca (linee rossa) per varie prove e a diverse temperature per 1 ora
Figura 3.38 : effetti di interazione (relativi) fra i reagenti verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora 74
Figura 3.39 : effetti di interazione (relativi) fra l'acido oleico e la miscela binaria glucosio- glicina verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora
Figura A.1 : andamento della temperatura e della pressione all'interno del reattore batch Parr 4575A HP/HT durante una generica prova di HTL in fase di riscaldamento (in questo caso $T_{set-point} = 300$ °C)
Figura A.2 : andamento della temperatura e della pressione all'interno del reattore batch Parr 4575A HP/HT durante una generica prova di HTL in fase di raffreddamento (in questo caso $T_{set-point} = 300$ °C)

Indice delle tabelle

Tabella 1.1: punti di fusione di alcuni acidi grassi in base alla presenza o meno di insaturazioni. 6
Tabella 1.2 tratta da [18] con modifiche: composizione biochimica ed analisi elementare di vari feedstock per l'HTL. 13
Tabella 1.3 tratta da [39] con modifiche: resa in prodotti dell'HTL individuale di composti modello rappresentativi dei lipidi (olio di semi di soia), proteine (proteine isolate della soia), cellulosa (cellulosa microcristallina) e emicellulosa (xilano)
Tabella 1.4 tratta da [45] con modifiche: effetto della temperatura sulla composizioneelementare, rapporti atomici e potere calorifico superiore del bio-crude ottenuto dall'HTL dipaglia d'orzo
Tabella 1.5 tratta da [51] con modifiche: effetto del tempo di permanenza sulla composizioneelementare, rapporti atomici e potere calorifico superiore del bio-crude ottenuto dall'HTL diLaminaria saccharina (macroalga)
Tabella 1.6 tratta da [6] con modifiche: effetto del rapporto biomassa/acqua sulla resa in bio-crude da HTL di varie biomasse.25
Tabella 1.7 tratta da [53] con modifiche: confronto fra le proprietà di bio-oli prodotti dall'HTLdel letame suino e dalla pirolisi del legno con quelle dell'olio combustibile pesante
Tabella 2.1: valori utilizzati per i parametri di integrazione al Micro-GC

1. Introduzione

La forte dipendenza dai combustibili fossili da parte dell'umanità, nata alla fine del XVIII secolo con l'utilizzo sistematico di essi a partire dalla rivoluzione industriale e divenuta sempre più profonda con il passare degli anni, sta portando il pianeta a modificare i propri equilibri fisici, chimici e biologici con la conseguenza di rendere la vita sempre più difficile a tutti gli esseri viventi nell'immediato futuro. A partire dalla loro estrazione e fino al loro utilizzo per la produzione di energia e di prodotti finiti sono fonte diretta o indiretta di inquinamento atmosferico, idrico e del suolo.

La consapevolezza di questa situazione, unita all'evidenza di alterazioni climatiche tangibili, ha portato gran parte dei Paesi di tutto il mondo ad organizzarsi in modo tale da stabilire dei limiti riguardo l'uso dei combustibili fossili, prima con il Protocollo di Kyoto nel 1997 e poi con gli Accordi di Parigi del 2015 impegnandosi con tutti i mezzi a disposizione per mantenere al di sotto dei 2°C l'aumento di temperatura media globale rispetto all'epoca preindustriale e possibilmente ridurlo. In particolare, i monitoraggi più recenti registrano un aumento anomalo della temperatura media globale di circa 1,1°C e parallelamente un aumento della concentrazione di CO₂ nell'atmosfera (passando da 284 ppm a 417 ppm) rispetto al 1850 [1], [2] ed è di fatto confermato dagli studi dell'IPCC (*Intergovernmental Panel On Climate Change*) che la correlazione con le emissioni antropogeniche sia estremamente elevata [3].

Nonostante si stiano prendendo misure sempre più stringenti e obiettivi sempre più virtuosi, ancora oggi vi è un costante aumento delle emissioni annuali globali di GHGs (*greenhouse gases*), composte per la maggior parte da CO_2 e CH₄ di origine fossile (**Figura 1.1**), e non si è ancora raggiunto un picco [2].



Figura 1.1 tratta da [2] con modifiche: (a) emissioni globali di GHGs espresse in miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente all'anno; (b) composizione media delle emissioni globali di GHGs per l'anno 2016.

Questo trend crescente è fortemente legato al consumo mondiale di energia totale (anch'esso in crescita) che si stima pari a 581 EJ¹ (circa 160.000 TWh) nel 2019 [4], infatti, il settore energetico ha contribuito al 73,2% delle 49,4 miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente emesse globalmente nel 2016 (**Figura 1.2**) [2].



Figura 1.2 tratta da [2]: provenienza per settore delle emissioni globali di gas serra riferite all'anno 2016.

La produzione di questa energia, e nello specifico la qualità delle sue fonti, risultano quindi essere uno dei principali problemi da risolvere per far fronte al surriscaldamento globale e contemporaneamente non solo garantire il sostentamento ma anche permettere un continuo sviluppo della società. Attualmente, il contributo da parte di fonti rinnovabili nel mix energetico mondiale aumenta di anno in anno ma rimane ancora marginale rispetto a quello dei combustibili fossili, pari a circa l'84% [5]. Dunque risulta essere di fondamentale importanza accentuare l'incremento di fonti "*low-carbon*" nel mix energetico per raggiungere gli obiettivi di decarbonizzazione. Tuttavia, a causa delle vantaggiose proprietà dei combustibili fossili, in particolar modo di quelli liquidi, come l'elevata densità energetica, il basso costo di produzione e la buona stabilità durante lo stoccaggio e i trasporti, risulta difficile farne a meno; esistono

¹ EJ = exajoule = $1 \cdot 10^{18}$ J.

però delle tecnologie promettenti potenzialmente in grado di sostituirli, le quali sfruttano come risorsa le biomasse.

Attraverso queste tecnologie si è in grado di produrre biocombustibili di seconda generazione, o anche conosciuti come "biocarburanti avanzati", i quali, rispetto a quelli di prima generazione, possono essere ottenuti a partire da materiale lignocellulosico, rifiuti organici, biomassa di scarto o semplicemente non edibile e quindi essere ancora più sostenibili. I processi di conversione e valorizzazione delle biomasse attualmente esistenti sono riconducibili a due categorie: processi di conversione termochimica e processi di conversione biochimica (**Figura 1.3**). I primi utilizzano essenzialmente temperatura e pressione elevate per controllare lo sviluppo della reazione e rientrano in questo gruppo tecnologie come la combustione diretta, la pirolisi, la gassificazione e i processi idrotermali (HTL, HTC, HTG) mentre gli ultimi sfruttano le attività enzimatiche e metaboliche di vari microrganismi sotto particolari condizioni. In particolare, i processi idrotermali pur essendo già conosciuti dall'inizio del secolo scorso, sono stati abbandonati nel corso degli anni a causa dei bassi prezzi di produzione e raffinazione del greggio fino a riconquistare maggior interesse negli ultimi decenni nel tentativo di soddisfare la crescente domanda di energia in tutto il mondo, nonché le preoccupazioni ambientali relative alla produzione e all'utilizzo di energia fossile convenzionale [6].



Figura 1.3 tratta da [7]: schema dei processi di conversione per l'utilizzo delle biomasse.

Tra i processi precedentemente citati, la liquefazione idrotermale (HTL) sembra essere uno dei percorsi più promettenti per la produzione di biocarburanti liquidi e anche uno di quelli meno approfonditi a livello di ricerca ma che di recente sta riscontrando un'attenzione sempre maggiore; infatti rispetto alla più nota e affermata reazione di pirolisi ha numerosi vantaggi, come per esempio quello di poter trattare direttamente biomasse umide senza ricorrere a dispendiosi pretrattamenti di disidratazione, lavorare a temperature significativamente più basse e avere dei prodotti (bio-crude) di maggiore qualità o comunque più facili da raffinare. Per contro, le elevate pressioni operative che aumentano considerevolmente i costi di investimento e la scarsa comprensione dei complessi meccanismi di reazione che avvengono durante il processo a partire da feedstock reali rappresentano solo alcune delle numerose sfide che rendono necessari ancora molti studi per l'ottimizzazione e lo sviluppo su scala industriale.

1.1 Obiettivi e struttura della tesi

Il presente lavoro di Tesi consiste nello studio sperimentale della reazione di HTL di composti modello quali glucosio, glicina e acido oleico rappresentanti rispettivamente le principali macromolecole carboidrati, proteine, lipidi e tali da ridurre la complessità del processo garantendo una migliore comprensione delle potenziali reazioni in gioco; in particolare, l'obiettivo di questo elaborato è focalizzato sulla ricerca di possibili effetti di interazione fra i composti precedentemente citati durante la reazione. Nello specifico, il lavoro pone l'attenzione sull'influenza dell'acido oleico in miscele binarie e ternarie con glucosio e glicina andando ad evidenziare le sinergie e gli antagonismi sulle rese massiche verso le varie fasi e la distribuzione dei principali prodotti dell'HTL ipotizzando possibili meccanismi di reazione.

La trattazione si articola in tre capitoli, nel primo, introduttivo, vengono presentati i concetti che stanno alla base dei processi idrotermali e alla descrizione delle caratteristiche principali del processo di liquefazione idrotermale.

Nel secondo capitolo vengono descritti tutti i materiali utilizzati per svolgere le prove sperimentali, a partire dai reagenti fino alle strumentazioni analitiche, nonché le procedure adottate per ottenere delle fasi analizzabili ed i metodi applicati per elaborare i dati acquisiti.

Nel terzo capitolo sono esposti e discussi i risultati ottenuti dalla campagna sperimentale, relativi all'HTL dei composti modello ed in particolare delle loro miscele, ponendo l'attenzione sulle varie rese del processo e sulla composizione delle fasi al variare della temperatura.

Infine, nel quarto ed ultimo capitolo, vengono presentate le conclusioni tratte dai risultati del capitolo precedente e delle considerazioni riguardo ai possibili sviluppi futuri dello studio e alle prospettive dell'HTL.

1.2 Stato dell'arte

1.2.1 Biomassa e tipologie di feedstock per HTL

In letteratura il concetto di biomassa viene spesso sviluppato e trattato in modo differente a seconda del contesto in cui è inserito. In particolare, le biomasse sono particolarmente importanti in due diversi campi: quello ecologico, dove rappresentano gli organismi viventi e le interazioni con il loro habitat e quello delle energie rinnovabili, dove vengono considerate una fonte di energia di origine biotica: in questo lavoro di Tesi si focalizza l'attenzione verso il lato energetico di esse.

La biomassa, così contestualizzata, comprende ogni materiale legato alla chimica del carbonio, quindi materiale organico di origine animale o vegetale. I suoi costituenti sono principalmente carbonio, idrogeno e ossigeno ma anche azoto, fosforo, potassio, cloro e altri composti inorganici (contenuti nelle ceneri) seppur in piccola percentuale. Essendo parte integrante del ciclo del carbonio la biomassa è una fonte di energia rinnovabile. Infatti, la CO₂ prodotta durante la sua completa ossidazione è in quantità uguale a quella che era stata assorbita in precedenza nella materia organica stessa.

La Direttiva (UE) 2018/2001 sulla promozione dell'uso di energia da fonti rinnovabili [8], ripresa da tutta la legislazione ad essa riferente, definisce la biomassa come "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie

connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani". Sulla base di questa definizione le biomasse possono essere classificate secondo tre criteri:

- in rapporto al contenuto d'acqua → biomassa umida o secca
- in base all'origine → biomassa vegetale o animale
- in base alla presenza di organismi viventi → biomassa vivente o biomassa morta (classificazione meno usata in tale ambito di ricerca)

In generale però, tutti i tipi di biomassa sono costituiti da elementi fondamentali quantitativamente più importanti dal punto di vista energetico quali le macromolecole biologiche tra cui i lipidi, le proteine ed i carboidrati. In particolare, per la biomassa secca di origine vegetale come per esempio foglie, rametti, scarti di lavorazioni agricole, potature di parchi e giardini ecc., è necessario considerare anche la lignina come macromolecola organica fondamentale.

I lipidi, ed in particolari gli oli, appartengono alla classe di molecole la cui struttura si avvicina più di tutte a quella degli idrocarburi, per questo motivo sono molto interessanti dal punto di vista della produzione di combustibili. Questa classe di macromolecole si divide in categorie:

- grassi ed oli
- fosfolipidi
- cere
- terpeni e steroidi

Tuttavia, i lipidi contenuti nella biomassa destinata alla valorizzazione durante i processi di conversione sono prevalentemente grassi ed oli (animali e/o vegetali), in quanto contengono un alto valore energetico. Quest'ultimi sono costituiti essenzialmente da una miscela di trigliceridi, biomolecole ottenute dall'esterificazione del glicerolo con tre acidi grassi (uguali o diversi fra loro) formati di solito da un numero pari di atomi di C compreso tra 4 e 30 (**Figura 1.4**). La differenza sostanziale tra grassi ed oli è che i primi sono costituiti essenzialmente da una miscela di trigliceridi che contengono prevalentemente acidi grassi saturi mentre gli ultimi da acidi grassi insaturi.



Figura 1.4 tratta da [9]: esempio di trigliceride naturale misto, formato da tre diversi acidi grassi. Un acido grasso è saturo (acido stearico, in blu), uno contiene un doppio legame all'interno della catena (acido oleico, in verde) ed un altro contiene tre doppi legami (acido linolenico, in rosso). Tutti i doppi legami carbonio-carbonio mostrati sono in configurazione cis.

Ciò spiega anche il fatto che a temperatura ambiente i grassi sono solidi mentre gli oli sono liquidi, infatti la presenza di insaturazioni nella catena idrocarburica degli acidi grassi presenti negli oli comporta la presenza di punti di rigidità e di deviazioni della catena: in presenza di doppi legami le forze di Van der Walls tra le catene idrocarburiche sono quindi ridotte in numero ed in intensità e di conseguenza i punti di fusione sono tanto più bassi quanto maggiore è il numero dei doppi legami carbonio-carbonio presenti nella catena; viceversa, i grassi, presentando un minor numero di insaturazioni hanno punti di fusione più alti e di conseguenza a temperatura ambiente sono solidi. In **Tabella 1.1** sono riportati i punti di fusione di alcuni dei più noti acidi grassi:

Acido grasso	Notazione delta ²	Punto di fusione (°C)
Acido palmitico	16:0	61,8
Acido stearico	18:0	68,8
Acido elaidico	18:1t∆9	42,5
Acido stearolico	18:1a∆9	46,5
Acido oleico	18:1cΔ9	13,4
Acido linoleico	18:2c∆9,c12	-8,5

Tabella 1.1: punti di fusione di alcuni acidi grassi in base alla presenza o meno di insaturazioni.

Oltre al numero di insaturazioni, la temperatura di fusione di grassi ed oli dipende anche dalla lunghezza delle catene degli acidi grassi presenti al loro interno e dal rapporto fra la quantità degli isomeri trans e cis, in particolare all'aumentare di questi due parametri aumenta anche il punto di fusione. Infatti, gli acidi grassi cis insaturi (**Figura 1.5**), in natura prevalenti rispetto agli isomeri trans, generando un angolo rigido nella catena idrocarburica si possono impacchettare meno degli acidi grassi saturi, diminuendo la forza delle interazioni di van der Waals con le altre catene.





² La notazione delta identifica un acido grasso indicandone il numero di atomi di carbonio (nella prima cifra) ed il numero di insaturazioni (nella seconda), la posizione del doppio legame viene indicata dal simbolo Δ seguito dal numero del C in cui inizia il legame (partendo dal C carbossilico). L'isomeria cis/trans viene specificata ponendo rispettivamente la lettera "c" o "t" prima del simbolo Δ ; la presenza di un triplo legame viene rappresentata dalla lettera "a" prima del simbolo Δ .

Al contrario, le catene degli acidi grassi trans possono disporsi nello spazio in strutture lineari (simili a quelle dei grassi saturi) impacchettandosi maggiormente all'interno di grassi ed oli, con un conseguente innalzamento del punto di fusione (**Figura 1.6**).



Figura 1.6: differenza fra le configurazione cis e trans (a sinistra), impacchettamento nei trigliceridi saturi e insaturi trans (in alto a destra) e in quelli insaturi (in basso a destra).

Nei paesi industrializzati la maggior parte dei grassi trans consumati nella dieta sono prodotti attraverso l'idrogenazione catalitica parziale di oli alimentari ricchi di acidi grassi insaturi, negli Usa circa l'80% del totale. Sia per gli acidi grassi trans industriali che per quelli di origine animale, il gruppo più importante è rappresentato dagli isomeri trans dell'acido oleico (18:1 Δ 9c), in cui la posizione del doppio legame trans varia tra il carbonio 6 al carbonio 16. Tuttavia, sebbene lo stesso composto possa essere presente sia nel gruppo di derivazione industriale che in quello animale, esiste una considerevole differenza quantitativa. Infatti, in **Figura 1.7** si può osservare per esempio che, nel gruppo di prodotti di origine animale, l'acido vaccenico (18:1 Δ 11t) costituisce oltre il 60% degli isomeri trans C18:1, mentre in quelli di origine industriale la distribuzione assume una forma più larga, inoltre, la frazione di acidi grassi trans in quest'ultimi rispetto a tutti gli acidi grassi raggiunge il 60% [10].



Figura 1.7 tratta da [10]: distribuzione degli isomeri trans C18:1 in funzione della posizione del doppio legame nei prodotti lattiero-caseari (a sinistra) e nei grassi prodotti industrialmente tramite idrogenazione parziale di acidi grassi polinsaturi (a destra).

Gli effetti sulla salute degli acidi grassi trans che derivano dai prodotti lattiero-caseari dei ruminanti, nelle quantità effettivamente consumate nella dieta, non sono dannosi per la salute umana, al contrario lo sono quelli provenienti dal consumo di acidi grassi trans che derivano prodotti industriali, infatti numerosi studi dimostrano un'elevata correlazione fra consumo di questi e malattie cardiovascolari ed endocrine [11], [12].

Le proteine sono polimeri di amminoacidi legati tra di loro attraverso legami peptidici (ovvero un legame covalente tra il gruppo amminico di un amminoacido e il gruppo carbossilico dell'altro amminoacido, creato attraverso una reazione di condensazione con perdita di una molecola d'acqua), hanno strutture molecolari molto complesse e ricoprono svariati ruoli fondamentali per le funzioni metaboliche di tutti gli esseri viventi. Una catena lineare di residui amminoacidici è chiamata "polipeptide" (ovvero una catena di più amminoacidi legati da legami peptidici) ed in genere, polipeptidi brevi contenenti meno di circa 20-30 residui amminoacidici³, vengono raramente considerati proteine e sono comunemente chiamati peptidi o talvolta oligopeptidi. Quando il numero di residui amminoacidici all'interno della catena raggiunge un numero sufficientemente elevato, la proteina si organizza nello spazio secondo quattro livelli (**Figura 1.8**), convenzionalmente distinti in:

- struttura primaria, formata dalla sequenza specifica degli amminoacidi, dalla catena peptidica e dal numero stesso delle catene. Sulla base della struttura primaria (e con l'ausilio di diversi software) è possibile dedurre i ripiegamenti più probabili.
- struttura secondaria, riguarda la conformazione spaziale delle catene; tra cui principalmente la conformazione a spirale (o ad α elica) e quella planare (o a foglietto β), strutture geometriche regolari e ripetute, mantenute e consentite dai legami a idrogeno. All'interno di una singola proteina vi può essere una combinazione di sequenze di α eliche, foglietti β e sequenze non ripetitive.
- struttura terziaria, è rappresentata dalla configurazione tridimensionale completa che la catena polipeptidica assume nell'ambiente in cui si trova (dal punto di vista termodinamico è la forma con la più bassa energia libera). Viene consentita e mantenuta da diversi fattori, come i ponti disolfuro, i legami a idrogeno e le forze di Van der Waals.
- struttura quaternaria, è quella che deriva dall'associazione di due o più unità polipeptidiche, unite tra loro da legami deboli (e a volte ponti disolfuro) in un modo molto specifico, come ad esempio avviene nella costituzione dell'emoglobina, costituita da quattro subunità, due globuline α e due globuline β.

³ I residui amminoacidici sono amminoacidi che hanno perso un protone dal gruppo amminico e un ossidrile dal gruppo carbossilico e formano la catena peptidica. Il residuo amminoterminale ha il gruppo α -amminico libero; il residuo carbossiterminale all'altra estremità ha un gruppo α -carbossilico libero, residuo.



Figura 1.8 tratta da [13]: rappresentazione della struttura primaria, secondaria, terziaria e quaternaria di una proteina.

Denaturare una proteina significa distruggerne la configurazione e la conformazione spaziale, rompendo i legami idrogeno e ponti disolfuro per mezzo di acidi, basi, calore, radiazioni o agitazione (un esempio comune di denaturazione è la cottura di un uovo nel quale l'albumina, che costituisce la maggior parte dell'albume, viene denaturata). Una proteina denaturata, pur mantenendo intatta la sua struttura primaria, non è più in grado di esplicare la sua funzione, a meno che non si riesca a ristabilirne la struttura terziaria.

I carboidrati rappresentano la maggior parte della biomassa e sono costituiti da carbonio, ossigeno e idrogeno. Essi possono essere monosaccaridi come il glucosio e il fruttosio, disaccaridi come il saccarosio, o polisaccaridi quali amido, cellulosa ed emicellulosa; all'interno della biomassa si trovano principalmente sottoforma di polisaccaridi, catene polimeriche ad alto peso molecolare formate da unità ripetitive di monosaccaridi a catena chiusa. In particolare, amido, cellulosa ed emicellulosa sono caratterizzate da un elevato numero di unità polimerizzate attraverso legami glicosidici (un legame covalente che in questo caso unisce il gruppo emiacetalico di un monosaccaride con un gruppo ossidrile di un altro): l'amido e la cellulosa sono costituite esclusivamente da unità di glucosio, mentre l'emicellulosa ha una composizione più irregolare e comprende diverse unità monosaccaridi come xilosio, glucosio, arabinosio e galattosio. Esistono equilibri fra le varie forme in cui un monosaccaride può mutare, nel glucosio per esempio, durante la conversione dalla forma a catena aperta alla forma ciclica, l'atomo di carbonio contenente l'ossigeno carbonilico, chiamato carbonio anomerico, diventa un centro chirale con due possibili configurazioni: l'atomo di ossigeno può prendere posizione sotto (α) o sopra (β) il piano dell'anello. I due possibili stereoisomeri risultanti sono detti anomeri (Figura 1.9).



Figura 1.9 tratta da [9] con modifiche: anomeri del glucosio (nelle parentesi, percentuali dei composti composti all'equilibrio).

All'equilibrio esistono anche altre forme che il glucosio può assumere, come quella a catena aperta e le forme furanose, tuttavia sono presenti in tracce. L'anomeria risulta determinante quando gli zuccheri reagiscono tramite legami glucosidici per formare polisaccaridi o oligosaccaridi. La distinzione tra il legame α -glucosidico e β -glucosidico è molto importante perché nel nostro apparato digerente sono presenti enzimi chiamati α -amilasi in grado si scindere appunto solo il legame α e non quello β . Facendo un esempio l'amido presenta legami α -glucosidici che possono essere scissi dagli enzimi salivari e pancreatici; la cellulosa, che come l'amido è un polimero di glucosio, presenta legami β -glucosidici non attaccabili dagli enzimi umani.

Nello specifico, la cellulosa consiste in catene lineari di centinaia fino a migliaia di unità di β -glucopiranosio legati attraverso legami β -(1-4) glicosidici e in grado di disporsi parallelamente le une alle altre e instaurare legami a idrogeno che permettono, localmente, la formazione di strutture cristalline ordinate; l'amido è composto all'incirca all'80% da amilopectina e al 20% da amilosio, rispettivamente catene ramificate di α -glucopiranosio formate da legami α -(1-4) e α -(1-6) (per le ramificazioni) e catene lineari ad elica anch'esse di α -glucopiranosio costituite da legami α -(1-4); l'emicellulosa, invece, è un polisaccaride a composizione irregolare, contiene per la maggior parte zuccheri D-pentosi (in particolare lo xilosio) ma anche D-esosi e forme acidificate di entrambi, in qualche caso anche zuccheri levogiri (L), ma i legami anche in questo caso sono di tipo β (β -(1-4) e β -(1-3)). Al contrario della cellulosa presenta una struttura altamente ramificata e di lunghezza inferiore, dell'ordine di 500-3000 unità rispetto alle 7000-15000 unità della cellulosa [14]. In **Figura 1.10** sono riassunte le strutture molecolari e macromolecolari dei principali polisaccaridi precedentemente descritti:



Figura 1.10: schema rappresentativo della struttura molecolare di cellulosa, amido ed emicellulosa.

La lignina è un pesante e complesso polimero organico e si trova principalmente nella parete cellulare di alcune cellule vegetali: dopo i polisaccaridi, la lignina è il polimero organico più abbondante nel mondo vegetale [9]. È costituita per lo più da composti fenolici, ossia non ha alcun carattere di carboidrato, bensì appartiene alla classe dei cosiddetti composti fenilpropanoidi. Esistono vari tipi di lignina in dipendenza dalle piante in cui si forma, ma in generale è formata dall'aggregazione di tre unità ripetitive detti anche lignoli (**Figura 1.11**) quali l'alcol cumarilico, l'alcol coniferilico e l'alcol sinapilico per mezzo di legami eterei.



Figura 1.11 tratta da [15] con modifiche: frammento rappresentativo della struttura della lignina con i suoi monomeri (in basso a destra).

1.2.1.1 Tipologie di feedstock

Negli ultimi decenni, la ricerca ha compiuto numerosi studi sul processo di HTL, usando centinaia di biomasse diverse per composizione e origine. Nonostante ciò, i principali input adatti per l'HTL possono essere raggruppati in sei categorie: microalghe, macroalghe, biomassa lignocellulosica, rifiuti alimentari, letame e fanghi.

Le alghe sono considerate una delle fonti energetiche più promettenti degli ultimi anni. In particolare, hanno molti vantaggi rispetto ad altre materie prime da biomassa come tassi di crescita rapidi, alto rendimento per acro, forte capacità di sopravvivere in una varietà di ambienti, assenza (o molto ridotta) concorrenza con terreni agricoli, e di alta qualità e versatilità dei sottoprodotti. Inoltre, il loro elevato contenuto di umidità le rende molto adatte all'HTL, che appunto necessita di acqua svolgere il processo. Un altro vantaggio che si ha dal trattamento idrotermale delle alghe è quello di ottenere una fase acquosa ricca di nutrienti come azoto e fosforo ed elementi come Fe, Ca, Mg, K, nonché altri minerali e sostanze organiche polari molto utili da usare come substrato per la crescita di nuova biomassa [16].

Il termine biomassa lignocellulosica si riferisce agli scarti secchi derivanti da vegetali ed è il materiale grezzo maggiormente presente sulla Terra. È composta da polimeri di carboidrati (cellulosa e emicellulosa fondamentalmente) e polimeri aromatici (la lignina). La biomassa lignocellulosica può essere classificata, in base all'origine, in: biomassa vergine, biomassa di scarto e colture energetiche. La biomassa vergine include tutte le piante terresti naturalmente presenti, come ad esempio alberi, cespugli e erba. La biomassa di scarto è prodotto come un prodotto di scarto dal basso valore da vari settori industriali, quali per esempio l'agricoltura (bagassa di canna da zucchero, paglia, mais..) e la silivicoltura (scarti di segherie e industrie cartiere). Le colture energetiche sono, invece, campi con un'alta resa di produzione di biomassa vegetale adoperata come materiale grezzo specificatamente per la produzione di biocarburanti di seconda generazione⁴.

I rifiuti alimentari, il letame ed i fanghi, invece, non sono delle vere e proprie fonti di energia come possono esserlo le alghe o le colture energetiche dedicate, in quanto rappresentano il sottoprodotto di materia prima già parzialmente sfruttata (in termini energetici). Tuttavia, il rapido aumento della popolazione si traduce in quantità ingestibili di rifiuti umani e di conseguenza anche animali (a causa dell'aumento degli allevamenti intensivi), alcuni dei quali difficili da smaltire e che se non trattati adeguatamente fonte di inquinamento e di agenti patogeni. L'insieme di queste caratteristiche, vale a dire, la continua crescita in termini di quantità e disponibilità in ogni periodo, la necessità di essere smaltiti ed un discreto contenuto energetico, ha reso queste categorie di sostanze molto appetibili per la loro conversione in prodotti a valore aggiunto. In particolare, l'elevato contenuto di acqua generalmente presente in queste sostanze le rende specificatamente adatte per il processo di HTL piuttosto che per altri processi di conversione termochimica (ad es. la pirolisi) per mezzo dei quali difficilmente si otterrebbero vantaggi in termini economici e di efficienza [17].

In **Tabella 1.2** vengono riportati, in modo sintetico, i valori medi ottenuti da precedenti studi riguardo la composizione biochimica e quella elementare delle varie tipologie di feedstock precedentemente descritte. Tra tutti i tipi di biomassa le microalghe hanno il più alto contenuto proteico medio (43,1%), molto superiore a quello delle macroalghe (15%). La biomassa lignocellulosica (paglia, legno e segatura) possiede il contenuto massimo di carboidrati (79,8%) mentre il contenuto di ceneri più elevato è osservato nei fanghi (36,1%), seguito da letame (28,7%) e dalle macroalghe (23,3%). È necessario menzionare il fatto che la composizione biochimica per una stessa specie di alghe può avere differenze significative in base ai loro diversi ambienti di crescita, lo stesso vale per i rifiuti alimentari a causa della loro grande eterogeneità. In generale, la maggior parte dei tipi di biomassa ha un basso contenuto lipidico (< 10%, ad eccezione delle microalghe e di alcuni rifiuti alimentari) ed un contenuto relativamente elevato di carboidrati o proteine. D'altra parte, il carbonio è l'elemento dominante

⁴ I biocarburanti di seconda generazione utilizzano materia prima che non è in competizione con l'industria alimentare, ad esempio, la biomassa lignocellulosica.

nella biomassa, seguito da idrogeno e azoto, mentre il contenuto di zolfo tende ad essere il più basso [18].

	Composizione biochimica (peso secco %)						Analisi elementare (peso secco %)				
Feedstock	Lipidi	Proteine	Carboidrati*	Cellulosa	Emicellulosa	Lignina	Ceneri	С	Η	Ν	S
Microalghe											
Valore medio	17,1	43,1	29,9	0,4	0,8	0,4	10,0	51,0	7,5	7,2	1,3
Macroalghe											
Valore medio	4,0	15,0	58,2	8,9	30,2	8,6	23,3	33,0	5,0	3,1	1,6
Lignocellulosa											
Valore medio				41,1	26,0	17,4	7,2	44,6	5,8	0,9	0,2
Rifiuti alimentari											
Valore medio	20,2	22,0	42,5	23,1	18,0	10,4	13,9	45,7	6,6	2,9	
Letame											
Valore medio	4,4	15,0	48,9	18,0	15,9	4,1	28,7	34,0	4,6	2,5	
Fanghi											
Valore medio	9,6	28,0	22,1	0,3	4,1	18,0	36,1	39,4	5,7	5,8	1,6

Tabella 1.2 tratta da [18] con modifiche: composizione biochimica ed analisi elementare di vari feedstock per l'HTL.

*calcolato per differenza

Risulta quindi evidente che la tipologia di feedstock determina anche la distribuzione di macromolecole che successivamente subiranno il trattamento idrotermale. In **Figura 1.12** sono stati raccolti da Lu et al. [18] una serie di dati relativi alla resa in bio-crude a partire da HTL delle varie tipologie di biomasse: a parità di feedstock le curve mostrano una grande variabilità della resa, considerando però i valori medi e facendo un confronto generale fra i vari feedstock, si osserva che la resa in bio-olio varia notevolmente. Nonostante il processo sia influenzato da molti fattori come per esempio le condizioni di reazione (temperatura, pressione, tempo di ritenzione ecc.), la composizione della materia prima risulta essere il parametro determinante per la resa in bio-olio e per le rese verso le altre fasi del processo.



Figura 1.12 tratta da [18]: resa in bio-crude (basata sul peso secco del feedstock) dall'HTL di biomassa diversa riportata da studi precedenti.

1.2.2 Proprietà dell'acqua in condizioni sub- e supercritiche

In condizioni prossime al punto critico ($T_c = 374$ °C, $P_c = 220$ bar), l'acqua assume caratteristiche molto interessanti e ben diverse da quelle in condizioni standard. In particolare, proprietà come la densità, la viscosità, la diffusività, la costante dielettrica e il prodotto ionico variano in modo tale da rendere l'acqua, in tali condizioni, un ottimo mezzo solvatante per composti organici. A causa dell'aumento dell'agitazione termica, il reticolo intermolecolare definito dai legami ad idrogeno viene disgregato risultando in un aumento del coefficiente di diffusione e una diminuzione della viscosità e della tensione superficiale. In particolare, in **Figura 1.13** viene mostrato l'andamento di alcune di queste proprietà, al variare della temperatura e a pressione costante (30 MPa), che determinano cambiamenti significativi nel comportamento dell'acqua verso varie sostanze:



Figura 1.13 tratta da [19]: densità, costante dielettrica (relativa) e costante di dissociazione ionica (K_w) dell'acqua a 30 MPa in funzione della temperatura.

I cambiamenti nel comportamento di solvatazione dell'acqua sono da attribuire alla significativa variazione della costante dielettrica (relativa), dalla figura precedente si può infatti notare una sua diminuzione da un valore pari a 80 a 25 °C fino a 2 a 450 °C. Questa variazione è come se trasformasse l'acqua da un solvente altamente polare ad uno tipicamente non polare come l'esano: la struttura molecolare dell'acqua ad alta pressione e temperatura cambia la sua forma tipica perdendo asimmetria e riducendo il suo momento dipolare, che ne determina l'abbassamento di polarità.

A titolo di esempio è riportata in **Figura 1.14** la solubilità del benzene in acqua al variare della pressione e per varie temperature:



Figura 1.14 tratta da [19]: solubilità del benzene in acqua al variare della pressione per diverse temperature.

Si può notare che man mano che aumenta la temperatura (e diminuisce la costante dielettrica) anche la solubilità aumenta, fino a diventare completamente miscibili dopo una certa temperatura, detta CST⁵ (Critical Solution Temperature) e pari a 297 °C a 2,4 MPa [20].

Riguardo al prodotto ionico, esso è definito come il prodotto delle concentrazioni delle specie ioniche ottenute per auto-dissociazione di un composto chimico. Il prodotto ionico dell'acqua K_w è definito come segue (equazione (1.1)):

$$K_w = [H_3 0^+] \cdot [0H^-] \tag{1.1}$$

e in condizioni standard (0,1 MPa e 298 K) $K_w = 1,0.10^{-14} \text{ M}^2$.

Ad una pressione di 30 MPa (300 bar) ed all'aumentare della temperatura, assume un andamento con un massimo intorno ai 250-300 °C raggiungendo valori pari a 10^{-12} M². Questo comporta che, reazioni acido-base catalizzate come l'idrolisi della fase organica e reazioni ioniche come la disidratazione di carboidrati, di alcoli e la scissione aldolica siano accelerate in condizioni subcritiche. Al contrario, superando la regione supercritica si osserva un brusco calo del K_w fino a valori dell'ordine di 10^{-15} - 10^{-18} M². Questa diminuzione, insieme alla sempre più bassa polarità della molecola ed alle alte temperature, favorisce invece le reazioni radicaliche che diventano predominanti.

L'abbassamento di densità, invece, comporta un effetto opposto sulla solubilità dei sali disciolti in acqua che decresce significativamente (Figura 1.15). Questo effetto comporta, quando è presente una soluzione contenente sali disciolti, una repentina precipitazione di essi

⁵ La CST, temperatura critica di soluzione, è in genere definita in due modi: 1) lowerCST, temperatura al di sotto della quale due sostanze sono completamente miscibili fra di loro in tutte le proporzioni e in fase liquida; 2) upperCST, temperatura al di sopra della quale due sostanze sono completamente miscibili fra di loro in tutte le proporzioni e in fase liquida. In questo caso, la CST è definita come upperCST.

già in condizioni subcritiche che tende ad essere più spinta in condizioni supercritiche quando la densità e il prodotto ionico diminuiscono ulteriormente.



Figura 1.15 tratta da [19]: limiti di solubilità in acqua di vari sali in condizioni supercritiche a 25 MPa e al variare della temperatura.

Inoltre, per quanto riguarda la gestione di acqua in queste condizioni, c'è da considerare il fatto che l'azione corrosiva di composti acidi e ossidanti viene accentuata in modo tale da diventare un problema importante durante lo sviluppo di processo e che può essere ancora più grave in condizioni subcritiche che in condizioni supercritiche (nonostante la miscibilità con l'ossigeno sia completa), a causa del carattere relativamente più denso e polare dell'acqua subcritica che mantiene ancora disciolti una percentuale sufficiente di ioni (pur sempre minore rispetto a quella in condizioni standard). Le principali forme di corrosione sono la corrosione per pitting, la corrosione generale, la corrosione inter-cristallina e la tensocorrosione [21]. Tuttavia, aumentando sufficientemente la pressione, anche in condizioni supercritiche è stato osservato un aumento della velocità di corrosione generalizzata, correlato principalmente ad un conseguente aumento del prodotto ionico e della densità sopra ad un certo valore soglia i quali influenzano direttamente la dissociazione di sali, acidi e basi e la solubilità di sali (**Figura 1.16**).



Figura 1.16 tratta da [21] con modifiche: (a) caduta delle proprietà fisiche dell'acqua ad alta temperatura a diverse pressioni. Si noti che, per pressioni maggiori, la caduta si sposta verso temperature più elevate; (b) densità dell'acqua al variare della pressione a diverse temperature.

La corrosione generale è bassa a densità inferiori a circa 250 kg/m³. A 300 °C, una pressione di già 10 MPa porta a tassi di corrosione elevati, mentre a 500 °C, sono necessarie pressioni superiori a circa 50 MPa per un'elevata corrosione. Si noti che il passaggio dall'assenza di corrosione a una forte corrosione è netto solo a temperature più basse, mentre non esiste una chiara linea di demarcazione a temperature più elevate per via dell'indistinguibilità fra fase liquida e gas in condizioni supercritiche.

Infine, sulla base dei vari comportamenti dell'acqua che assume muovendosi all'interno del suo diagramma di stato, si possono definire delle regioni operative per i processi idrotermali quali HTC, HTL e HTG (**Figura 1.17**):



Figura 1.17 tratta da [22]: classificazione dei processi idrotermali sulla base del diagramma di fase pressione-temperatura dell'acqua.

1.2.3 Liquefazione idrotermale (HTL)

Questioni ambientali, sostenibilità, calo dei combustibili fossili e le preoccupazioni per la sicurezza energetica hanno portato il mondo a esplorare fonti di energia alternative, pulite, economiche e rinnovabili. Sebbene la biomassa sia una delle opzioni principali per l'energia rinnovabile e sostenibile, scegliere la metodologia di conversione affidabile ed efficiente è una grande sfida. Nel corso dei decenni la ricerca ha portato alla luce diverse tecnologie di conversione termochimica e ognuna di esse ha i propri vantaggi e svantaggi. A questo proposito, negli ultimi decenni ha guadagnato particolare interesse la liquefazione idrotermale (hydrothermal liquefaction, HTL), un processo emergente che punta a convertire materiali organici umidi in prodotti liquidi molto simili al petrolio greggio, oltre ad una fase acquosa, una gassosa ed una solida anch'esse potenzialmente valorizzabili (**Figura 1.18**).



Figura 1.18 tratta da [23] con modifiche: schema semplificato dei prodotti ottenuti tramite HTL a partire vari tipi di biomassa.

L'HTL si svolge in acqua liquida ad alta temperatura e pressione, per un tempo sufficiente alla disgregazione e ricombinazione della struttura biopolimerica del materiale di partenza per la produzione di un bio-olio (bio-crude) in qualità di vettore energetico. Il processo, nuovo nelle sue applicazioni, non lo è concettualmente: fu proposto da F. Bergius (1884-1949, premio Nobel nel 1931) nella prima metà del XX secolo, durante i suoi studi sulla carbonizzazione idrotermale della cellulosa. Riguardo alle condizioni operative, il processo viene condotto in un intervallo dai 250-370 °C in termini di temperatura e 40-220 bar in termini di pressione, può essere catalizzato e l'acqua, in condizioni per lo più subcritiche o vicine a quelle critiche, agisce da solvente, catalizzatore e reagente: grazie allo sfruttamento del contenuto di umidità presente nella biomassa piuttosto che alla sua rimozione e alle temperature non troppo elevate, l'HTL risulta essere il processo disponibile più efficiente e più adatto per affrontare la conversione delle materie prime umide in energia da combustibile.

La ricerca sull'HTL risale già dagli anni '30 e c'è una notevole quantità di letteratura disponibile in tutto il mondo relativa alla conversione della biomassa umida. Il lavoro

pionieristico sul processo HTL su scala commerciale da biomassa di cellulosa a olio pesante è stato avviato presso il Pittsburgh Energy Research Center nel 1970. Questo processo è stato ulteriormente approfondito da Schaleger et al. [24] presso il Lawrence Berkeley Laboratory e da Thigpen [25] presso la struttura sperimentale di liquefazione della biomassa di Albany. Ulteriori studi per approfondire i dettagli sul processo HTL sono stati portati avanti da parte di diversi ricercatori, che per esempio hanno confrontato rese e proprietà dell'olio ottenuto dal processo. Gli autori hanno sviluppato correlazioni per i parametri chiave come temperatura, pressione, tempo di permanenza, catalizzatore e hanno concluso che i cambiamenti nei parametri operativi hanno un impatto significativo sulla produzione del prodotto. Uno dei lavori pionieristici dell'HTL di microalghe ad alto contenuto lipidico è stato condotto da Dote et al. [26] arrivando ad ottenere rese in olio fino al 64% in peso. Negli anni successivi diversi ricercatori iniziarono ad esplorare questa tecnologia e verificare le proprietà del bio-olio di alghe rispetto al petrolio. In seguito, sono stati sviluppati scale up dell'HTL dei fanghi di depurazione operanti a temperatura di 300 °C e pressione di 10 MPa e sono state condotte analisi circa il consumo energetico per il processo HTL di varie alghe che hanno portato alla luce la notevole efficienza del processo. Inoltre, l'HTL apre nuove possibilità per la produzione combinata di carburante e il trattamento delle acque reflue in aree densamente popolate dove sono disponibili grandi quantità di rifiuti umidi.

Dal 2009, lo studio ha gradualmente attirato l'attenzione di alcuni rinomati laboratori di ricerca internazionali che esplorano ed approfondito meglio i parametri operativi del processo che includono tempo di residenza, temperatura di reazione, selezione del catalizzatore e carico di alimentazione. Peterson et al. [19], nei laboratori del MIT, hanno fornito una panoramica completa sulla liquefazione idrotermale del bio-olio dalla biomassa utilizzando acqua sub- e supercritica o tecniche di estrazione con solvente. Inoltre, i prodotti del processo HTL comprendono un'ampia gamma di composti chimici a valore aggiunto che includono composti alifatici ramificati, derivati aromatici e fenolici, acidi carbossilici, esteri e strutture ad anello azotate. Savage [27] ha pubblicato una breve ma approfondita panoramica sulla liquefazione idrotermale delle microalghe, che in seguito è stata supportata da numerose altre ricerche mettendo così le basi per lo sviluppo di bioraffinerie di alghe basata su HTL [28].

Tuttavia, ulteriore letteratura relativa ai meccanismi di reazione dell'HTL risulta necessaria per la comprensione del processo nella sua totalità in modo da progettare meglio i reattori e controllare il processo. Al momento, infatti, la comprensione dei meccanismi di reazione che si seguono durante l'HTL è in gran parte qualitativa e indicativa, sebbene siano stati compiuti sforzi nel corso degli anni da molti ricercatori [29].

In generale, il processo di HTL segue principalmente 3 step di reazione (**Figura 1.19**), strettamente correlati allo stato in cui si trova l'acqua e quindi alle sue proprietà:

- 1) idrolisi della biomassa e sua depolimerizzazione a monomeri;
- 2) degradazione/decomposizione termochimica dei monomeri prodotti, per formare intermedi attraverso reazioni di disidratazione, deidrogenazione, deossigenazione, scissione, deaminazione, decarbossilazione e decarbonilazione.
- 3) ri-arrangiamento degli intermedi reattivi attraverso ri-polimerizzazione, idrogenazione, condensazione e ciclizzazione, per formare bio-olio e bio-char.

Per capire meglio le qualità e quantità dei prodotti da HTL, risulta dunque necessario avere un quadro generale di queste principali fasi del processo a cui i vari componenti della biomassa vanno in contro.



Figura 1.19 figura tratta da [30]: percorsi di reazione base per la liquefazione idrotermale.

Il primo step è rappresentato da una sequenziale rottura di tutte le macromolecole che formano la biomassa, a partire dai carboidrati come cellulosa, amido ed emicellulosa che già per primi vengono rapidamente idrolizzati, formando principalmente glucosio, a temperature intono ai 180-280: a causa dell'elevato grado di cristallinità, l'idrolisi della cellulosa inizia dopo quella dell'amido e dell'emicellulosa. Uno studio cinetico condotto da Rogalinski et al. [31] ha evidenziato come l'aggiunta di CO₂ aumenti significativamente la velocità di idrolisi: questo effetto può essere probabilmente spiegato dalla formazione di acido carbonico nell'acqua che agisce come catalizzatore acido, tuttavia quest'effetto risulta essere meno pronunciato per temperature sopra i 260 °C e quindi di importanza limitata nei processi sub- e quasi-critici [32]. Anche i lipidi, intesi come trigliceridi, vengono idrolizzati in acqua calda compressa senza l'uso di un catalizzatore, grazie all'aumento di miscibilità in quelle condizioni. L'idrolisi in questo caso inizia ad essere significativa per temperature superiori a 260-270 °C [33] fino ad essere molto rapida (10-15 min) per temperature fra 330-340 °C in modalità batch [34], portando alla produzione di glicerolo e acidi grassi. Per le proteine invece, l'idrolisi e la conseguente formazione di aminoacidi, inizia già a temperature al di sotto dei 230 °C ma la stabilità dei legami peptidici (migliore di quelli glicosidici in cellulosa e amido) rende il processo molto lento a quelle temperature; anche in questo caso, come per l'idrolisi dei carboidrati, l'aggiunta di CO₂ aumenta la velocità di idrolisi a 250 °C [31], [32].

I monomeri formati dalla depolimerizzazione delle rispettive macromolecole vanno in contro dunque a processi di degradazione/decomposizione, che possono essere di natura chimica o termica. La differenza sta nel modo in cui i legami all'interno delle molecole vengono rotti, in particolare una decomposizione chimica darà luogo ad una rottura eterolitica e quindi intermedi reattivi ionici, mentre una degradazione termica spezzerà il legame in modo omolitico portando alla formazione di radicali; la formazione di questi è significativa solo per condizioni supercritiche [35]. È da evidenziare che queste reazioni di decomposizione, possono verificarsi ancora prima che la prima fase di depolimerizzazione/idrolizzazione sia completa. Infatti, il glucosio subito dopo essere stato formato va in contro alla formazione di prodotti di decomposizione (principalmente aldeidi, furani e zuccheri C_3 - C_6) se la temperatura è al di sopra di 250 °C. La fase di decomposizione degli amminoacidi risulta invece più complessa e variegata a causa della loro eterogeneità. Nonostante ciò, tutti gli amminoacidi hanno in comune gli stessi gruppi funzionali, quello amminico e quello carbossilico, ed in generale subiscono simili reazioni di decarbossilazione e deaminazione. Tra i principali prodotti di degradazione vi sono idrocarburi, ammine, aldeidi e acidi. Il glicerolo e gli acidi grassi provenienti dall'idrolisi dei lipidi reagiscono in questa fase per formare rispettivamente composti organici solubili in acqua ed idrocarburi. In particolare il glicerolo, seguendo percorsi di reazione ionici e radicalici, forma principalmente aldeidi (formaldeide, acetaldeide e acroleina), alcoli (metanolo) e gas (CO₂, CO e H₂): nello studio di Bühler et al. [36] si è concluso che i percorsi di reazione radicalici sono preferiti alle alte temperature e basse pressioni (densità più basse) mentre quelli ionici a temperature più basse e pressioni più alte (alte densità), in condizioni che vanno da 350-475 °C e 25-45 MPa. La maggior parte degli acidi carbossilici, in condizioni subcritiche, rimane stabile senza decomporsi fino a 300 °C; per temperature maggiori, gli acidi carbossilici con delle insaturazioni iniziano per primi a decomporsi, cominciando formare

prima isomeri posizionali o in forme cis/trans e all'aumentare della temperatura vanno in contro a decarbossilazione, decarbonilazione e idrogenazione portando alla formazioni di idrocarburi, acidi grassi e composti carbonilici [37]. Nello specifico, in condizioni subcritiche sono predominanti le reazioni di decarbonilazione, mentre in condizioni supercritiche sono favorite quelle di decarbossilazione: è stato osservato che l'aggiunta di idrossidi alcalini (come KOH e NaOH) in condizioni supercritiche aumenta significativamente la velocità di decarbossilazione di acido stearico (C₁₈H₃₆O₂) a dare alcani C₁₇ e CO₂ [38].

Lo step finale del processo di HTL, prevede che tutti questi composti intermedi precedentemente formati continuino a reagire ancora, anche con i monomeri rimasti stabili e presenti nell'ambiente di reazione, per mezzo di reazioni di condensazione, ciclizzazione, ripolimerizzazione e idrogenazione. Se all'interno della matrice organica di partenza è disponibile abbastanza idrogeno da terminare i meccanismi radicalici oppure la concentrazione dei radicali liberi è bassa, allora la resa verso le specie a peso molecolare stabile aumenterà, al contrario i frammenti reattivi porteranno alla formazione di molecole ad alto peso molecolare e quindi ad un aumento della resa verso la fase solida (char). Anche in questo caso, le condizioni operative risultano cruciali per la determinazione dei meccanismi di reazione e quindi dei prodotti finali.

In linea di massima si può però dire che la resa verso le varie fasi è già prestabilita dalla composizione della biomassa e in generale, l'HTL dei carboidrati tende a generare meno bioolio e più residuo solido rispetto a quello dei prodotto dai lipidi e dalle proteine. In **Tabella 1.3** sono riportati valori caratteristici delle rese dei prodotti ottenuti da HTL di alcuni composti modello:

	RESE (wt.%)							
FASI –	Lipidi	Proteine	Cellulosa	Emicellulosa				
Bio-olio	$95,\!86\pm0,\!94$	$19,91 \pm 0,24$	$14,23 \pm 0,16$	$5,\!27 \pm 0,\!61$				
Residuo solido	$1,\!34 \pm 0,\!23$	$6{,}60\pm0{,}74$	$32,\!43 \pm 3,\!10$	$20,\!98\pm5,\!52$				
AP + GP	$2,\!81 \pm 0,\!71$	$73,\!49\pm0,\!49$	$53,\!34 \pm 3,\!25$	$73,\!75\pm4,\!91$				
	CD C	AD + CD = 1000/	D' 1' -	D 11 0111)				

Tabella 1.3 tratta da [39] con modifiche: resa in prodotti dell'HTL individuale di composti modello rappresentativi dei lipidi (olio di semi di soia), proteine (proteine isolate della soia), cellulosa (cellulosa microcristallina) e emicellulosa (xilano).

Note: AP = fase acquosa; GP = fase gas; AP + GP = 100% - (resa Bio-olio + resa Residuo Solido).

Questi risultati sono coerenti con molti studi riportati [40]–[43]. Quindi, in termini di resa in bio-crude è possibile ordinare nel modo seguente: lipidi \gg proteine > cellulosa > emicellulosa; mentre per il residuo solido: cellulosa > emicellulosa > proteine > lipidi.

1.2.3.1 Effetto dei principali parametri operativi

Stabilita la tipologia di biomassa che si vuole trattare, quindi anche la distribuzione delle varie sostanze al suo interno, i parametri operativi che influenzano il processo di HTL della biomassa sono molteplici e vanno a modificare significativamente la quantità e la qualità sia del bio-olio sia del residuo solido. Tuttavia, qualche parametro gioca un ruolo più importante di altri, in particolare, temperatura, pressione, tempo di residenza, rapporto biomassa/acqua.

La temperatura è uno dei parametri operativi più dominanti nella liquefazione della biomassa e influisce fortemente sulle rese e sulle proprietà del biocrude. Secondo la letteratura citata, in generale la temperatura dell'HTL varia tra 200-420 °C. Quando si è in condizioni subcritiche, l'aumento della temperatura di reazione sembra aumentare la frattura dei legami chimici e la depolimerizzazione della biomassa. Di conseguenza, aumentano anche la concentrazione di radicali liberi e la probabilità che hanno le molecole frammentate di riarrangiarsi per formare in bio-olio. Tuttavia, quando la temperatura si avvicina o supera il punto critico dell'acqua, le rese in solido e gas sembrano aumentare con la temperatura di reazione, indicando così che temperature elevate promuovono la ripolimerizzazione e l'ulteriore decomposizione dei prodotti intermedi: pertanto in questo caso la resa in bio-olio diminuisce. In **Figura 1.20** viene riportato l'effetto della temperatura sulla resa in crude e solido osservato in vari su HTL di biomassa algale:



Figura 1.20 tratta da [44]: effetto della temperatura su rese in bio-crude (a) e residuo solido (b) secondo vari studi.

Non solo la resa, ma anche la composizione dell'olio è significativamente influenzata dalla temperatura operativa. In particolare, in **Tabella 1.4** si può osservare come cambia la composizione elementare del bio-olio al variare della temperatura, andando ad impattare sul potere calorifico dello stesso:

Temperatura (°C)	C (wt.%)	H (wt.%)	0 (wt.%)	N (wt.%)	H/C	O/C	PCS (MJ/kg)
280	67,03	7,36	24,30	0,77	1,32	0,27	26,75
300	67,89	7,62	23,18	0,75	1,35	0,26	27,29
320	68,77	7,65	22,13	0,80	1,33	0,24	28,63
340	70,84	7,52	20,39	0,71	1,27	0,21	30,47
360	72,81	7,73	18,14	0,78	1,27	0,19	32,16
380	75,23	7,46	16,04	0,78	1,19	0,16	34,58
400	77,22	7,36	14,07	0,79	1,14	0,14	35,48

Tabella 1.4 tratta da [45] con modifiche: effetto della temperatura sulla composizione elementare, rapporti atomici e potere calorifico superiore del bio-crude ottenuto dall'HTL di paglia d'orzo.

Nello specifico si nota che all'aumentare della temperatura il rapporto O/C diminuisce e conseguentemente il potere calorifico superiore aumenta, indicando una tendenza favorevole alla deossigenazione degli intermedi. Anche il rapporto H/C diminuisce con la temperatura, a prova del fatto che il processo porta alla produzione di più molecole insature se la temperatura è elevata. Dunque, il bio-olio prodotto a temperature più elevate ha una qualità migliore, ma una resa inferiore a causa delle reazioni di condensazione e decomposizione a dare char e gas. Pertanto, la temperatura ottimale per ottenere la massima resa di bio-olio e quella per ottenere la migliore qualità in generale differiscono.

La pressione è un altro parametro importante che influenza i meccanismi di reazione durante l'HTL e principalmente mantiene l'acqua allo stato liquido durante il processo evitando così grandi input di entalpia necessari per un eventuale passaggio di fase. La pressione regola la densità dell'acqua e, come visto nel paragrafo 1.2.2, agisce conseguentemente sul prodotto ionico controllando i tassi di idrolisi e dissoluzione della biomassa e delle sostanze inorganiche contenute al suo interno, effetti che si traducono in una migliore depolimerizzazione ed estrazione della biomassa oltre ad un miglior controllo dei meccanismi di reazione per la produzione di bio-crude e delle solubilità dei vari composti inorganici quali metalli e sali. Tuttavia, è stata dimostrata un'influenza insignificante della pressione nella resa del bio-olio in condizioni supercritiche, a causa dell'influenza decrescente di questo parametro sulle proprietà fisiche dell'acqua. In particolare, indagini sulla liquefazione diretta del glucosio in condizioni supercritiche condotte da Kabyemela et al. [46] hanno evidenziato che il tasso di decomposizione di esso diminuiva leggermente in un intervallo crescente di pressione. Altri studi condotti da Kabyemela et al. [47] sempre in condizioni supercritiche hanno riportato che una variazione di pressione da 30 a 40 MPa a 400 °C non ha influito sul tasso di idrolisi della cellobiosio e hanno osservato allo stesso tempo una diminuzione del tasso di pirolisi. Questo effetto può essere spiegato da un aumento della densità locale di acqua nelle vicinanze dei legami C-C formando una specie di gabbia intorno ad essi rendendone più difficile la rottura e quindi la reattività. Inoltre, la pressione è approssimativamente proporzionale alla temperatura di reazione durante il processo di HTL in quanto segue la tensione di vapore del solvente. In conclusione, si può affermare che una variazione di pressione in condizioni supercritiche non gioca un ruolo molto importante sulle rese in bio-olio, mentre è rilevante in condizioni subcritiche in quanto permette un miglior controllo e selettività dei processi di idrolisi della biomassa e precipitazione dei composti inorganici.

Molte indagini sono state portate avanti per valutare anche l'influenza del tempo di residenza in condizioni idrotermali. I tempi di residenza sono generalmente definiti come il tempo di reazione una volta raggiunta la temperatura di reazione prestabilita ed escludono quindi i tempi necessari al riscaldamento e al raffreddamento. La durata dei tempi di residenza può definire la composizione dei prodotti e la conversione complessiva della biomassa. Poiché il tasso di idrolisi e decomposizione è relativamente veloce nei processi supercritici, in generale brevi tempi di residenza in quelle condizioni sono sufficienti per degradare efficacemente la biomassa. Per quanto riguarda l'HTL, sono stati condotti diversi studi che delineano gli effetti del tempo di residenza sulla resa di processo, per esempio Wang e colleghi [48] hanno condotto l'HTL di semi di L. cubeba in tempi diversi (30-120 min). Si è notato che la resa in bio-olio al variare del tempo di residenza aumenta dapprima dal 53,5% in 30 min al 56,9% in 60 min; l'ulteriore aumento del tempo di residenza ha influito negativamente sulla resa a causa del cracking e delle reazioni di polimerizzazione. La resa in residuo solido, invece, è rimasta praticamente invariata: è diminuita dal 15,3% in 30 min al 13,2% in 60 min. Per quanto riguarda la resa del gas si è notato un aumento con il tempo di residenza arrivando fino al 25,6% in 120 min. Que et al. [49] ha studiato la liquefazione diretta di Cunninghamia lanceolata in acqua effettuata in un'autoclave per vari tempi di reazione da 10 a 30 min. I risultati sperimentali hanno mostrato una resa massima in fase oleosa pesante del 24% in un tempo di 10 min che poi è diminuita con l'aumento dei tempi. Eboibi et al. [50] ha studiato l'HTL della microalga *Tetraselmis sp.* in un reattore batch a diverse temperature (310, 330, 350 e 370 °C) e tempi di reazione (5, 15, 30, 45 e 60 min). Da tali prove si è notato che la resa in biocrude aumenta con il tempo di permanenza quando si è ad una temperatura di 310 °C mentre diminuisce quando la temperatura è pari a 350 °C. Pertanto, i tempi di residenza ottimali per ottenere una resa massima di bio-olio variano in base alla temperatura operativa, in generale alte temperature richiedono bassi tempi di permanenza e viceversa. Oltre alla resa, la durata del processo può anche influenzare la composizione dell'olio. In **Tabella 1.5** è mostrata la composizione elementare e il potere calorifico superiore di un bio-crude ottenuto da biomassa algale per diversi tempi di permanenza:

Tempo di permanenza (min)	C (wt.%)	H (wt.%)	0 (wt.%)	N (wt.%)	H/C	O/C	PCS (MJ/kg)
15	82,0	7,1	5,4	4,9	1,04	0,05	36,5
30	77,0	8,6	8,9	5,5	1,34	0,09	36,0
45	75,1	9,0	10,9	5,0	1,44	0,11	35,6
60	80,1	8,3	6,1	5,4	1,24	0,06	37,0
120	78,9	8,3	7,5	5,3	1,26	0,07	36,4

Tabella 1.5 tratta da [51] con modifiche: effetto del tempo di permanenza sulla composizione elementare, rapporti atomici e potere calorifico superiore del bio-crude ottenuto dall'HTL di *Laminaria saccharina* (macroalga).

Per concludere, viene evidenziata l'influenza del rapporto biomassa/acqua, un parametro anch'esso fondamentale per ottimizzare la resa in bio-olio. L'acqua durante il processo promuove svariate reazioni e tra le tante funzioni ha anche quella di stabilizzare i radicali liberi, che si traduce in una migliore qualità dell'olio prodotto. Poiché l'acqua è contenuta in tutti i tipi di biomassa, da una piccola quantità (nel legno) ad una maggiore (nelle alghe), è essenziale valutare questo parametro per ottimizzare il processo. Secondo Que et al. [49], partendo da una biomassa algale, un aumento del rapporto biomassa/acqua si traduce in una grande riduzione delle rese di biocrude. Un minore rapporto, invece, può portare a rese maggiori, tuttavia, l'uso estensivo dell'acqua richiede più energia e comporta costi maggiori per il trattamento delle acque reflue a valle. Secondo Jin et al. [52], che hanno studiato l'HTL di Spirulina platensis ed Entermorpha prolifera, il rapporto alghe/acqua ha una certa soglia oltre la quale un ulteriore aumento porta ad una riduzione delle rese di biocrude e ad un aumento delle rese di residuo. In generale, esiste un rapporto ottimale biomassa/acqua che è diverso per ogni esperimento (a seconda del tipo di materia prima, parametro operativo e capacità dell'unità HTL) che consente elevate rese di biocrude pur richiedendo energia moderata, la Tabella 1.6 mostra alcuni esempi di vari rapporti biomassa/acqua che sono stati utilizzati in diversi studi:
Biomassa	Tipo	Rapporto biomassa:acqua (g:mL)	Rese (wt.%)	Note	
Legno	Mix di piante perenni	3:47	82	HTL molto efficace della biomassa legnosa utilizzando un basso rapporto biomassa-solvente.	
Legno	Cunninghamia lanceolata	8:100 10:100 12,5:100	34	Un rapporto biomassa-solvente inferiore rende una resa in biocrude più elevata.	
Legno	Paulownia	1:6	Media: 27 Max: 45	Resa media ottenuta un rapporto biomassa-solvente elevato di 1/6.	
Alga	Dunaliella tertiolecta	1:10	25	Prestazioni HTL di alghe medio- basse con basso rapporto biomassa- solvente di 1/10.	
Alga	Nannochloropsis salina, spirulina	1:3	46	Resa media in biocrude da HTL di alghe con rapporto biomassa-solvente più elevato.	
Alga	Chlorella vulgaris, spirulina	3:27	Media: 27 Max: 19	Resa in biocrude da HTL di alghe molto bassa utilizzando un rapporto biomassa-solvente di 3:27.	
Alga	Spirulina platensis (SP), entermorpha prolifera (EP)	1:1 a 1:6	Media: 18 Max: 21	Resa in biocrude aumenta con la diminuzione del rapporto alghe/acqua. La resa max in biocrude è stata ottenuta con un rapporto alghe/acqua di 1:5,8. Un'ulteriore diminuzione del rapporto ha ridotto la resa di poco.	
Rifiuti	Fanghi di depurazione	17:135	Media: 12 Max: 15	L'alto rapporto biomassa-solvente ha fornito una resa in biocrude medio- bassa.	
Rifiuti	Residui di biomassa (mix)	1:10	Media: 28 Max: 36	Rapporto biomassa-solvente basso, resa in biocrude da HTL di biomassa di scarto nella media	
Rifiuti	Fanghi di depurazione	1:0 a 1:15	Media 44 Max: 53,9	Rapporti biomassa-solvente alti determinano alte rese in biocrude da HTL di fanghi di depurazione e alte conversione.	

Tabella 1.6 tratta da [6] con modifiche: effetto del rapporto biomassa/acqua sulla resa in bio-crude da HTL di varie biomasse.

L'ottimizzazione di processo deve essere comunque fatta su ulteriori parametri come la dimensione delle particelle, la presenza di un gas riducente nell'ambiente di reazione, la presenza di un catalizzatore ecc. che però risultano molto specifici e legati al caso d'interesse e di conseguenza non vengono approfonditi in questo elaborato.

1.2.4 Tecnologie di upgrading del bio-crude da HTL

I bio-oli ottenuti dall'HTL sono una miscela complessa di diverse centinaia di composti organici, contenenti principalmente acidi organici, alcoli, aldeidi, esteri, chetoni, fenoli e composti azotati; si presentano come liquidi viscosi di colore marrone scuro e dall'odore caratteristico. La presenza di questi composti al suo interno ne determina direttamente le proprietà e, generalmente, le peggiora. Le principali proprietà indesiderate per un bio-crude sono: il contenuto di umidità, la presenza di ossigeno, azoto (contenuti all'interno di molecole organiche) e ceneri, l'elevata viscosità e l'instabilità. In **Tabella 1.7** sono messe a confronto alcune proprietà di generici bio-oli provenienti da HTL e da pirolisi con quelle dell'olio combustibile da petrolio: risulta evidente che la qualità dei primi è inferiore rispetto a quella dell'ultimo.

Proprietà		Bio-olio da HTL di letame suino	Bio-olio da pirolisi di legno	Olio combustibile pesante
Contenuto di umidità (wt%)		2,37	15–30	0,1
pH		_	2,5	_
Gravità specifica		1	1,2	0,94
Composizione elementare (wt%)	С	72,58	54–58	85
	Η	9,76	5,5–7,0	11
	0	13,19	35–40	1,0
	Ν	4,47	0–0,2	0,3
Ceneri		0,78	0–0,2	0,1
PCS (MJ/kg)		36,05	16–19	40
Viscosità (a 50 °C) (cP)		843	40–100	180
Solidi (wt%)		_	0,2–1	1

Tabella 1.7 tratta da [53] con modifiche: confronto fra le proprietà di bio-oli prodotti dall'HTL del letame suino e dalla pirolisi del legno con quelle dell'olio combustibile pesante.

Quindi, prima di poter essere utilizzato per vari scopi come la produzione di sostanze chimiche e resine oppure la combustione in caldaie/bruciatori, motori/turbine per la produzione di calore e/o energia elettrica, è necessario migliorarne le proprietà tramite processi di upgrading [54], [55]. Esistono diverse tecnologie di upgrading che si basano sia su principi chimici sia su principi fisici.

1.2.4.1 Hydrotreating

L'hydrotreating è un processo di raffineria consolidato per ridurre il contenuto di O, N e S da tagli di petrolio o materie prime petrolchimiche. In questo processo viene principalmente

rimosso l'ossigeno come acqua dalla reazione catalitica con idrogeno ad alta pressione. Anche l'azoto e lo zolfo sono eliminati come NH₃ e H₂S. Il processo (esotermico) è in genere condotto ad alta pressione (fino a 20 MPa), a temperature moderate (300-450 °C) e richiede una fonte di idrogeno. I catalizzatori più comunemente utilizzati sono quelli a base di CoMo e NiMo, già affermati industrialmente per la rimozione di zolfo, azoto e ossigeno [56]. Oltre alla deossigenazione, denitrificazione e desolforazione, l'idrogenazione è un'altra reazione che può avvenire simultaneamente alle precedenti durante l'hydrotreating (la reazione principale è l'idro-deossigenazione) (Figura 1.21). In generale, è noto il fatto che maggiore è il contenuto di idrogeno di un prodotto combustibile, migliore è la qualità. Pertanto, l'idrogenazione può migliorare la qualità del bio-olio durante l'hydrotreating. Anche se l'obiettivo dell'hydrotreating non è il cracking di molecole pesanti, durante questo processo è previsto anche il cracking parziale. Questa tecnologia è utilizzata da molti anni nelle raffinerie di petrolio, il processo dunque è già ben stabilito, tuttavia, porta con sé lo svantaggio utilizzare H₂ ad alta pressione che si traduce in alti costi di investimento per le apparecchiature ad alta pressione, oltre ai costi per l'idrogeno che, in base all'origine, può essere dispendioso. Un altro svantaggio è la formazione di coke con conseguente disattivazione del catalizzatore durante il processo: nella maggior parte dei lavori di ricerca, la durata media del catalizzatore è poco superiore a 200 ore [57]. L'hydrotreating risulta comunque una tecnologia promettente per l'upgrading del bio-olio in quanto può rimuovere N, O e S, ma sono necessari più lavori di ricerca per aumentare la durata del catalizzatore e sviluppare una fonte di idrogeno sostenibile.



Figura 1.21 tratta da [58]: esempio di alcune reazioni coinvolte durante l'hydrotreating.

1.2.4.2 Hydro-cracking

L'idrocracking è un processo di cracking catalitico in presenza di idrogeno. Il processo avviene a temperature superiori a 350 °C e a pressioni relativamente elevate (5-140 bar) in presenza di un catalizzatore adatto. Nell'idrocracking, l'idrogenazione accompagna il cracking di molecole organiche complesse a molecole più semplici. I prodotti del processo di cracking catalitico sono costituiti da coke, fase acquosa, fase liquida organica e gas. Nell'idro-cracking, l'idrogeno è usato per rompere i legami C-C (**Figura 1.22**), mentre nell'hydrotreating, H₂ è utilizzato per rompere i legami C-N, C-O e C-S. Il processo viene eseguito da catalizzatori a doppia funzione a base di metalli su zeoliti, in cui quest'ultime forniscono la funzione di cracking, mentre metalli come platino o nichel forniscono la funzione di idrogenazione. L'idrocracking è un modo efficace per rompere le molecole pesanti prodotti leggeri, ma richiede alta temperatura e alta pressione dell'idrogeno che aumenta il costo del processo.

Hydro-cracking:
$$\begin{array}{c} CH_2 \\ R_1 \end{array}$$
 + $H_2 \longrightarrow R_1 - CH_3 + H_3C - R_2$

Figura 1.22 tratta da [58]: esempio di reazione di idro-cracking.

1.2.4.3 Steam reforming

Lo steam reforming è un metodo per la produzione di gas di sintesi (miscela di idrogeno e monossido di carbonio) da idrocarburi come il gas naturale. In questo processo, il combustibile fossile reagisce con il vapore ad alta temperatura (700-1000 °C). Il nichel è il catalizzatore più comune utilizzato nella scala industriale. Lo steam reforming dei combustibili fossili è una tecnologia consolidata mentre quello dei bio-oli è un'estensione di questa tecnologia. I parametri più importanti rimangono comunque la temperatura, il rapporto vapore-carbonio e il rapporto catalizzatore-alimentazione, i quali però devono avere valori molto diversi rispetto a quelli usati per lo steam reforming di idrocarburi fossili [56]. Anche in questo caso i catalizzatori più comuni sono a base di nichel. Inoltre, come per le tecniche di hydrotreating e di idro-cracking, la disattivazione dei catalizzatori dovuta alla formazione coke è uno dei principali problemi.

1.2.4.4 Esterificazione/Aggiunta di solvente

Solventi polari come metanolo, etanolo, acetato di etile e acetone sono stati utilizzati per molti anni per omogeneizzare e ridurre la viscosità degli oli da biomassa. Gli effetti immediati dell'aggiunta di questi solventi polari sono una diminuzione della viscosità ed un aumento del potere calorifico. L'aggiunta di solvente riduce la viscosità dell'olio grazie ai seguenti meccanismi: (1) diluizione fisica; (2) riduzione della velocità di reazione mediante diluizione molecolare o cambiando la microstruttura dell'olio; (3) reazioni chimiche tra il solvente e i componenti dell'olio che bloccano i meccanismi di ri-polimerizzazione stabilizzandolo [59]. Infatti, è stato dimostrato che la reazione dell'olio con alcoli (ad es. etanolo) e catalizzatori acidi (ad es. acido acetico) in condizioni miti utilizzando e distillazione reattiva, ha portato ad una migliore qualità del bio-olio [60]. Questo processo permette a molecole reattive come acidi organici ed aldeidi di convertirsi in esteri ed acetali rispettivamente attraverso reazioni di esterificazione ed acetalizzazione (Figura 1.23). Pertanto, oltre alla diminuzione della viscosità e dell'instabilità, portano anche altri cambiamenti desiderabili, come la riduzione dell'acidità, una migliore volatilità, un più alto potere calorifico ed una migliore miscibilità con i combustibili diesel. Tuttavia, il processo ha poco effetto sulla rimozione dell'azoto. La maggior parte dei catalizzatori utilizzati per questo tipo di tecnologia di upgrading del bio-olio sono catalizzatori eterogenei solidi. Considerando la semplicità, il relativo basso costo dei solventi come metanolo ed etanolo e gli effetti benefici sul bio-olio, questo metodo sembra essere l'approccio più pratico per il miglioramento della sua qualità.



Figura 1.23 tratta da [58]: esempio di reazioni coinvolte nell'upgrading di bio-crude con alcol: (1) acetalizzazione, (2) esterificazione.

1.2.4.5 Upgrading con solventi supercritici

Oltre a svolgere un ruolo determinante durante il processo di HTL, i fluidi supercritici possono essere utilizzati anche per migliorare le qualità dei bio-crude da processi di conversione termochimica. Diversi solventi sono stati studiati per il miglioramento del bio-olio, tra cui l'etanolo, il metanolo e l'acqua. Se si utilizzano alcol e catalizzatore acido, sarà simile all'esterificazione in condizioni supercritiche. Xu et al. [61] hanno studiato l'upgrading del bio-olio utilizzando 1-butanolo supercritico su un catalizzatore eterogeneo Ru/C. Il loro lavoro ha dimostrato chiaramente che l'uso di un solvente supercritico ha portato ad un prodotto con proprietà migliori rispetto al bio-olio ottenuto con upgrading senza solventi o con solvente subcritico. Duan e Savage [62] hanno indagato l'effetto che un catalizzatore Pt/C, H₂ ad alta pressione e pH hanno sull'upgrading in acqua supercritica (SCW) di un bio-crude dall'HTL di una microalga (*Nannochloropsis sp.*). Il trattamento con SCW ha portato ad un aumento del potere calorifico superiore e alla diminuzione del numero di acidi, del contenuto di ossigeno e azoto e della viscosità. Il bio-olio migliorato a seguito del trattamento catalitico in SCW ha dimostrato proprietà simili a quelle dei combustibili a base di petrolio.

2. Materiali e metodi

In questo capitolo vengono illustrate tutte le procedure sperimentali, i reagenti e le sostanze chimiche utilizzate per svolgere le prove, nonché la strumentazione analitica adoperata per l'elaborazione dati ed infine i metodi di calcolo impiegati per valutare i parametri significativi.

Le prove di liquefazione idrotermale sono state realizzate su miscele binarie, ternarie e composti singoli, in particolare, la campagna sperimentale è stata focalizzata sui potenziali effetti di sinergia o antagonismo che l'acido oleico potrebbe presentare insieme al glucosio e alla glicina durante il processo. In particolare, in questo studio sono state eseguite prove con solo acido oleico, con acido oleico e glucosio, con acido oleico e glicina e infine con tutti e tre i composti: la concentrazione massica di ogni composto è stata mantenuta fissa al 5%. Tutte le prove effettuate hanno avuto una durata di 1 h e per valori di temperatura pari a 200, 250, 300 e 350 °C.

Inoltre, per avere una maggiore significatività dei risultati, ogni prova è stata replicata almeno due volte, calcolando le barre degli errori sulla base delle deviazioni standard.

2.1 Pre-reazione

In questo paragrafo vengono descritti tutti gli step necessari che portano all'avvio delle prove, ciascuna condotta in modalità batch.

2.1.1 Reagenti e preparazione della miscela feed

Come già accennato all'inizio del capitolo precedente, i reagenti utilizzati sono dei composti modello: il glucosio (nella forma D-(+)-glucosio), la glicina e l'acido oleico, ognuno rappresentativo delle principali macromolecole biologiche (carboidrati, proteine e lipidi). I reagenti sono stati prodotti da Sigma Aldrich con una purezza del 99,5%, 99% e 94,4% rispettivamente per glucosio, glicina e acido oleico, quest'ultimo conservato in frigo da 2 a 8 °C. Le impurezze non trascurabili contenute all'interno dell'acido oleico sono state evidenziate qualitativamente tramite analisi al gascromatografo con rilevatore di massa per avere una più chiara comprensione della composizione dell'alimentazione le quali hanno indicato la presenza di acido palmitico, acido stearico e acido linoleico.

La miscela di partenza per ogni prova è stata preparata mantenendo fissa la massa totale pari a 200 g contenente la massa del/i reagente/i più quella dell'acqua distillata, prodotta internamente. Un altro parametro mantenuto fisso è stato il carico di reagente, in particolare, si è scelto di alimentare una percentuale di solido in peso rispetto al totale pari al 5% per le prove con un singolo componente, al 10% per le prove con miscela binaria e 15% per le prove con miscela ternaria, facendo attenzione in questi ultimi due casi a suddividere in modo equo il contributo di ciascun reagente e, infine, portando a complemento con acqua, per esempio: per le prove con glucosio-acido oleico, vengono pesati 10 g di glucosio e 10 g di acido oleico separatamente ed in seguito trasferiti all'interno di un becher da 250 mL precedentemente tarato, all'interno del quale si aggiunge gradualmente l'acqua distillata mescolando continuamente con una spatola fino a raggiungere i 200 g di massa totale; così facendo, sia la concentrazione di glucosio sia quella di acido oleico sono pari al 5% e ovviamente la concentrazione di solido totale è pari al 10%. Per garantire una pseudo-omogeneità della miscela (dal momento in cui acido oleico ed acqua sono immiscibili) e quindi minori perdite di reagente sulle pareti del becher, la miscela con acqua e reagenti viene trattata con onde ad ultrasuoni a temperatura ambiente mediante l'utilizzo di un sonicatore, in modo tale da solubilizzare completamente glucosio e/o glicina e allo stesso tempo emulsionare finemente l'acido oleico.

2.1.2 Allestimento del reattore e del controllore per avvio processo di HTL

Le reazioni sono state condotte in modalità batch in un reattore miscelato Parr 4575A HP/HT (**Figura 2.1**) con un volume nominale pari a 500 mL e vessel costituito da una lega Hastelloy C-276⁶; considerando anche lo spazio di testa ed i vari fittings, il volume totale effettivo dell'ambiente di reazione è stato misurato pari a circa 567 mL.

Il reattore è dotato di un sistema di raffreddamento ad acqua con serpentina interna al vessel e di un sistema di riscaldamento elettrico esterno tramite una camicia. La miscelazione è garantita dalla presenza di una girante a flusso assiale collegata ad un motore elettrico: il sistema di raffreddamento ha anche un'altra linea sempre attiva per impedire il surriscaldamento della testa durante la rotazione della girante. Il vessel è collegato alla testa tramite una chiusura splitring con 8 bulloni di compressione ed una guarnizione in PTFE che garantisce la tenuta del collegamento fino ad una temperatura di 350 °C; la massima pressione raggiungibile operando ancora in sicurezza è pari a 345 bar, in casi di emergenza per pressioni più elevate è presente un disco di rottura. Maggiori livelli di sicurezza vengono garantiti dalla presenza di un'aspirazione posta al di sopra del reattore (sempre attiva durante lo svolgimento della prova e durante il post-reazione) e da una struttura di contenimento in acciaio con sportello mobile rispettivamente per evitare la dispersione di eventuali perdite nell'ambiente di lavoro e per avere una schermatura in caso di esplosione.



Figura 2.1: immagini del reattore Parr 4575A HP/HT utilizzato per le prove di HTL, con illustrazioni.

Il sistema di controllo è gestito da un controllore Parr 4848 e comprende misuratori di temperatura e pressione, in particolare una termocoppia di tipo J posta all'interno di un pozzetto

⁶ La lega C-276 è una lega di nichel cromo-molibdeno. Inizialmente è stata sviluppata per l'uso con cloro umido, ma offre anche un'eccellente resistenza a forti ossidanti come i cloruri rameici e ferrici. Grazie alla sua ampia resistenza chimica, questa lega è la seconda lega più popolare, dopo la T316SS, per i vessel utilizzati nei lavori di ricerca e sviluppo [88].

e un trasduttore collocato sulla testa del reattore con un intervallo di misurazione da 0 a 5000 psig (\approx 345 barg). Il controllore, oltre a regolare la velocità di rotazione della girante, gestisce principalmente la temperatura in fase di riscaldamento all'interno del reattore regolando la potenza dissipata dalla resistenza nella camicia basandosi su valori di set-point scelti e su una logica di controllo di tipo PID (con azione proporzionale-integrale-derivativa). La fase di raffreddamento, invece, viene gestita manualmente tramite un controllo ON-OFF che, una volta terminata la durata della prova, permette di aprire completamente un'elettrovalvola la quale fa passare una portata d'acqua a temperatura ambiente all'interno della serpentina. Per quanto riguarda la pressione, essa non viene controllata in modo diretto durante il processo bensì in modo indiretto attraverso una pressurizzazione iniziale con elio; il controllore agisce direttamente sulla pressione attraverso il sistema di raffreddamento solo in caso di sicurezza: se si dovesse superare un prestabilito valore di set-point (espresso in barg) durante la prova, il controllore istantaneamente scollega la resistenza dall'alimentazione ed apre l'elettrovalvola del circuito di raffreddamento: nel caso in cui qualche elemento dovesse fallire, entra in gioco il disco di rottura.

I valori di temperatura e pressione misurati in continuo possono essere campionati in base a necessità, registrati dal software dedicato ed essere visualizzati in tempo reale tramite computer.

La procedura di lavoro seguita prevede che, prima di trasferire la soluzione feed all'interno del vessel, si ispezionino tutte le parti del reattore e si verifichi che queste siano completamente asciutte, pulite e correttamente montate, in caso positivo si procede versando la miscela, chiudendo il reattore e attivando la girante, che viene regolata per farla ruotare ad un valore fisso pari a circa 510 rpm. Per rimuovere l'aria presente all'interno dell'ambiente di reazione, si eseguono 3 cicli consecutivi di pressurizzazione fino a 6 barg con elio e conseguente spurgo fino a pressione atmosferica, così facendo la quantità di ossigeno e di azoto si può ritenere trascurabile; tra la pressurizzazione e lo spurgo del primo ciclo si lasciano passare 10 minuti per verificare che non ci siano perdite di pressione e che quindi il collegamento fra testa e vessel sia ben serrato. Conclusi i cicli di inertizzazione, si procede pressurizzando fino a 2 barg (sempre con elio) con lo scopo di raggiungere una pressione sufficiente ad innescare il processo di liquefazione idrotermale una volta raggiunta la temperatura di set-point. Infine, si posiziona la camicia riscaldante attorno al vessel, si prende nota della temperatura ambiente indicata dalla termocoppia per avere un riferimento a fine reazione e dopo aver impostato un valore di setpoint per la temperatura ed un valore massimo accettabile per la pressione si fa partire la fase di riscaldamento. A causa della significativa inerzia termica del sistema, la temperatura di reazione viene raggiunta in un intervallo temporale che va da circa 40 a 80 minuti (in base alla temperatura impostata); per praticità si è scelto di considerare come tempo di inizio della prova il momento in cui il valore monitorato della temperatura raggiungeva il valore di set-point. Trascorso il tempo di reazione, si passa al controllo manuale ON-OFF precedentemente citato e si avvia la fase di raffreddamento, rimuovendo la camicia (spenta) dal vessel; questa fase, generalmente più veloce di quella di riscaldamento, non è comunque immediata ed in un intervallo che varia da 30 a 60 minuti si raggiunge la temperatura ambiente inizialmente annotata dando inizio alla procedura di post-reazione.

2.2 Post-reazione

In questo paragrafo si passa invece alla descrizione di quelli che sono i passi necessari per arrivare ad ottenere dei prodotti di reazione ben definiti ed analizzabili.

2.2.1 Fine reazione, pulizia e separazione delle fasi prodotte

Conclusa la fase di raffreddamento, ha inizio il post-reazione, durante il quale vengono definite 5 fasi:

- GAS
- SOLIDO o CHAR
- AP (fase acquosa)
- B-S o CRUDE-S (fase oleosa "pesante")
- B-AP o CRUDE-AP (fase oleosa "leggera")

La procedura che permette di ottenere le suddette fasi prevede, come prima cosa, di fermare la girante, di chiudere il sistema di raffreddamento e successivamente registrare i valori finali di temperatura e pressione. Dunque, si procede campionando la fase gas mediante l'utilizzo di una siringa di plastica (polipropilene), previo lavaggio della stessa con 3 cicli di riempimento e spurgo con il gas da prelevare. In seguito, il campione viene mandato ad analisi al gascromatografo: quando i dati ottenuti da 3 analisi consecutive dello stesso campione riportano gli stessi risultati, si può procedere con l'apertura del reattore.

Prima di aprire il reattore è necessario assicurarsi di depressurizzare fino a pressione atmosferica e rimuovere con un ciclo di pressurizzazione/depressurizzazione con elio fino a 1 barg eventuali prodotti di reazione tossici; dunque, si procede con l'apertura utilizzando comunque una maschera antigas e l'aspirazione ancora in funzione.

A questo punto, il contenuto del vessel viene trasferito in un becher da 250 mL da cui si può procedere con la separazione delle altre fasi.

Innanzitutto, viene separato il solido dalle fasi liquide contenute nel becher per mezzo di una filtrazione sottovuoto utilizzando una beuta codata, un filtro Büchner, un filtro in acetato di cellulosa con porosità da 0,45 µm e una pompa da vuoto regolabile. Il liquido filtrato ottenuto costituisce la fase acquosa "AP" e contiene ancora la fase oleosa leggera "B-AP", che viene estratta in seguito; fino a questo punto della procedura, per motivi pratici, la fase "AP" viene chiamata "AP-tale" con lo scopo di indicare ancora la presenza della fase oleosa leggera al suo interno e, prima di iniziare l'estrazione, se ne misura sia la massa sia il pH.

La separazione del "B-AP" dalla fase acquosa viene realizzata tramite estrazione con solvente in un imbuto separatore. È stato utilizzato dietiletere (DEE) come solvente estraente per via della sua modesta polarità e scarsa miscibilità con acqua, cose che lo rendono particolarmente adatto per sciogliere sostanze organiche poco polari o apolari; inoltre, la sua elevata volatilità (T_{eb.}= 34 °C) ne facilita di molto la rimozione. Il protocollo operativo prevede di utilizzare una quantità di DEE in rapporto 1:1 in volume con la fase acquosa da distribuire in 3 estrazioni (in generale circa 170 mL di DEE in totale). Completata la procedura di estrazione si ottengono due becher, uno contenente la fase acquosa che da questo punto in poi viene chiamata "AP-raffinata" e un altro contenente l'etere in cui è disciolta la fase oleosa leggera "B-AP". A causa della separazione non ideale, e seppur in piccole quantità, all'interno della fase acquosa è presente del DEE e viceversa: ciò non è un problema per l' "AP-raffinata" che risulta quindi essere pronta per l'analisi all'HPLC, al contrario lo è per il "B-AP" in quanto anche solo una piccolissima quantità di acqua potrebbe compromettere le analisi al GC-MS e danneggiare lo strumento. Dunque, per completare la separazione della fase oleosa leggera dal resto, si procede con altri due trattamenti: 1) disidratazione con solfato di sodio per rimuovere l'acqua, seguita da filtrazione con cotone 2) distillazione del DEE con evaporatore rotante. Il primo trattamento prevede lo sversamento di solfato di sodio fino a coprire il fondo del becher, dopodiché si miscela con una spatola per garantire il contatto fra acqua e solfato; quando l'acqua viene assorbita il solfato tende ad agglomerarsi, sulla base di ciò se ne aggiunge poco

alla volta fino a quando quell'effetto non si manifesta più. Successivamente si procede con la filtrazione con cotone, tramite un imbuto di vetro, sufficiente a bloccare le particelle di sale. Il solfato rimanente viene lavato con altro DEE (fino a quando non risulta bianco), anch'esso filtrato ed unito al precedente. Una volta disidratata, la soluzione di DEE e "B-AP" può passare al secondo trattamento per la rimozione del solvente: si imposta la temperatura del bagno termostatato a 40 °C e un vuoto pari a 550 mbar, fino a quando non vi è più DEE da distillare. Alla fine della procedura si ottiene un pallone (precedentemente tarato) da 250 mL contenente la fase "B-AP.

Per quanto riguarda la fase oleosa pesante, il "B-S", questa è impregnata all'interno del solido, il quale oltre ad essere presente nella miscela contenuta nel vessel lo si ritrova anche attaccato alle pareti del vessel e agli altri elementi interni del reattore (girante, serpentina di raffreddamento e pozzetto per la termocoppia. Dunque, durante la filtrazione del solido contenuto nella fase acquosa, si procede con la rimozione meccanica per mezzo di spatola del solido attaccato alle superfici, per facilitare la raccolta viene usato etil acetato (EA), anch'esso poco polare e meno volatile del DEE (Teb.= 77 °C). Il solido filtrato dalla fase acquosa viene raccolto delicatamente dal filtro in acetato di cellulosa (evitando di strapparlo) e unito al solido raccolto dalle pareti del reattore in un becher con etil acetato, insieme vengono trattati con ultrasuoni tramite l'utilizzo di un sonicatore per aumentare l'efficienza di estrazione di fase oleosa nel solvente. La miscela ottenuta viene filtrata a vuoto, come per l' "AP-tale", in un'altra beuta codata ma utilizzando lo stesso filtro per minimizzare le perdite. A questo punto, si arriva ad ottenere il solido o CHAR depositato sul filtro e una soluzione di etil acetato e fase oleosa pesante "B-S": il solido, ancora umido, viene asciugato lasciando il filtro in stufa a 105 C° per almeno una notte, infine può essere pesato; la soluzione con EA e "B-S" segue la stessa identica procedura utilizzata per la separazione del "B-AP" dal DEE, con l'unica differenza nell'impostazione del valore di vuoto fissato a 150 mbar durante la distillazione con evaporatore rotante, essendo l'etil acetato meno volatile rispetto all'etere. Si ottiene così un altro pallone da 250 mL contenente la fase "B-S".

Prima di procedere con le analisi, si inizia a preparare il reattore per la prova successiva. In particolare, contemporaneamente alla procedura di separazione delle fasi, si provvede a pulire l'intero reattore (compresi fittings) dai residui rimasti dopo la raccolta del solido attaccato alle superfici e successivamente si avviano almeno 4 lavaggi con acqua fino ad una temperatura di 350 °C per almeno un paio d'ore. La pulizia viene sempre effettuata tra un lavaggio e l'altro utilizzando sgrassatore heavy duty, etil acetato distillato e carta vetrata.

2.2.2 Preparazione campioni per analisi

Prima di preparare i campioni da analizzare, ogni fase viene pesata per il calcolo della resa, eccetto la fase GAS, di cui però si registra il valore di pressione a fine reazione raggiunto grazie ad essa. Il solido non viene sottoposto ad analisi

La fase acquosa, in particolare l' "AP-raffinata", campionata in una vial da 2 mL viene analizzata all'HPLC, previa eventuale diluizione con acqua distillata nel caso in cui il pH sia maggiore di 8, per non danneggiare l'apparecchiatura.

La fase GAS, già campionata in fase di apertura del reattore, è inviata al Micro-GC.

Per le analisi delle fasi oleose al GC-MS, invece, è previsto un percorso leggermente più lungo rispetto a quello delle precedenti; infatti, a causa della delicatezza dello strumento è necessario effettuare delle diluizioni con etil acetato. Nello specifico, sia per il "B-AP" sia per il "B-S", dopo averne misurato la massa effettiva contenuta all'interno di ciascun pallone si procede aggiungendo circa 1,1 mL di etil acetato per ogni grammo di olio e si miscela fino ad

ottenere un liquido omogeneo; successivamente vengono prelevati 0,2 mL da quest'ultima soluzione e inseriti in un matraccio da 10 mL che viene portato a volume con altro etil acetato per effettuare un'ulteriore diluizione. In questo modo le fasi oleose risultano diluite in rapporto 1:100 circa e sono pronte per essere campionate in vial da 2 mL da analizzare.

Tuttavia, la maggior parte delle analisi al GC-MS sono state effettuate su campioni derivatizzati, in modo tale da migliorare la qualità dei dati.

2.2.2.1 Derivatizzazione fasi oleose

In chimica analitica, la derivatizzazione è quel processo tramite cui, con delle reazioni chimiche, vengono sostituiti gruppi funzionali di molecole: questo per rendere adatti all'analisi in GC-MS composti che altrimenti non lo sarebbero o che comunque sarebbero difficilmente identificabili.

La derivatizzazione si divide in quattro gruppi, a seconda della reazione esplicata e quindi dell'agente derivatizzante impiegato:

- sililazione (comunemente trimetilsililazione)
- acilazione (classi di reattivi: fluoroanidridi acide, fluoroacilimidazoli)
- alchilazione (reattivi più comuni: dimetilformammide-dialchil-acetali, trialchilossoniofluoroborati)
- esterificazione e trans-esterificazione (classi di reattivi: alcoli con catalisi con HCl o BF₃)

In questo caso si è scelto di utilizzare la sililazione come metodo per derivatizzare le fasi oleose. Questo processo di derivatizzazione consiste nell'introdurre un gruppo -SiR₃ in una molecola, solitamente sostituendo un idrogeno attivo, dove R rappresenta un generico sostituente idrocarburico, il più comune dei quali è il gruppo metile -CH₃ (sililazione con gruppo trimetilsilile: -Si(CH₃)₃). Questo comporta una riduzione della polarità e l'impossibilità di realizzare legami ad idrogeno per le molecole da analizzare oltre ad una maggiore stabilità e volatilità.

In particolare, l'agente sililante utilizzato per queste prove è il BSTFA (N,Obis(trimetilsilil)trifluoroacetammide) con l'aggiunta dell'1% di TMCS (trimeticlorosilano) (**Figura 2.2**) che ha un effetto catalitico. Il BSTFA è un efficace donatore del gruppo trimetilsilile e reagisce con un ampio gruppo di composti organici come alcoli, ammine, acidi carbossilici e fenoli sostituendo gli idrogeni attivi. Per contro, questo reagente e i suoi derivati sono estremamente sensibili all'umidità che è in grado di decomporli facilmente, producendo N-(trimetilsilil)trifluoroacetamide, trifluoroacetamide, acido cloridrico e esametildisilossano.



Figura 2.2: struttura molecolare degli agenti derivatizzanti.

Per quanto riguarda la derivatizzazione dei campioni, si osserva la seguente procedura partendo dalla soluzione già diluita nel matraccio:

- 1. si prelevano 0,9 mL di soluzione e li si inseriscono all'interno di una vial da 2 mL
- 2. vengono aggiunti 100 μ L di BSTFA + 1% TMCS
- 3. si inserisce un'ancoretta magnetica all'interno della vial (contenente campione diluito e derivatizzante), la si avvolge per metà con del Parafilm e la si posiziona sopra ad una piastra magnetica, lasciando avvenire la reazione per almeno 1 ora ad una temperatura di 70 °C e miscelazione continua
- 4. trascorso il tempo di reazione, si rimuove il Parafilm, l'ancoretta magnetica e si invia il campione al GC-MS

La quantità di BSTFA + 1% TMCS da aggiungere è stata calcolata ipotizzando che tutto l'olio fosse formato da acido acetico (acido carbossilico più piccolo, che a parità di peso è presente in un numero maggiore di moli) e in modo tale da essere in eccesso di 1:5 rispetto alla stechiometria della reazione generale (**Figura 2.3**).



Figura 2.3 tratta da [63]: meccanismo di reazione per derivatizzazioni con BSTFA.

2.3 Strumentazione analitica ed elaborazione dati

Di seguito vengono illustrati quelli che sono i principali strumenti analitici usati in questo lavoro per processare i campioni ottenuti durante le prove ed i metodi per elaborare i dati acquisiti.

Innanzitutto, subito dopo aver misurato le masse di ciascuna fase prodotta (tramite bilancia analitica), si calcolano le rispettive rese massiche rispetto alla massa totale di reagenti con le seguenti espressioni (2.1)-(2.5):

$$resa_{GAS} = \frac{massa_{GAS}}{massa_{reagente}}$$
(2.1)

$$resa_{CHAR} = \frac{massa_{CHAR}}{massa_{reagente}}$$
(2.2)

$$resa_{B-S} = \frac{massa_{B-S}}{massa_{reagente}}$$
(2.3)

$$resa_{B-AP} = \frac{massa_{B-AP}}{massa_{reagente}}$$
(2.4)

$$resa_{AP} = 1 - resa_{GAS} - resa_{CHAR} - resa_{B-S} - resa_{B-AP}$$
(2.5)

La massa della fase GAS prodotta, rispetto a quella delle altri fasi, non viene pesata bensì è calcolata sulla base delle analisi al Micro-GC con la seguente equazione (2.6):

$$m_{gas} = \sum_{i=1}^{c-3} mol_i \cdot PM_i \tag{2.6}$$

dove:

- c è il numero di composti rilevati al Micro GC (si sottrae 3 alla sommatoria per tenere conto dei composti che non sono stati effettivamente prodotti, quali O₂, N₂ e He)
- moli sono le moli del componente i-esimo
- PM_i è il peso molecolare del composto i-esimo

Per valutare i potenziali effetti di sinergia o antagonismo fra i reagenti verso le varie fasi nelle prove con miscela binaria e ternaria, è necessario avere anche i valori delle le rese per le prove mono componente (per le prove con glucosio, glicina e glucosio-glicina si fa riferimento ad un precedente lavoro di Tesi svolto presso il Politecnico di Torino all'interno dei medesimi laboratori), in modo tale da calcolare l'effetto di interazione (assoluto e relativo), per le miscele binarie, con le seguenti definizioni (2.7) e (2.8):

$$E.I._{FASE,ass,X-Y} = resa_{FASE,X-Y} - \frac{(resa_{FASE,X} + resa_{FASE,Y})}{2}$$
$$= resa_{FASE,X-Y} - resa_{FASE,X-Y,teorica}$$
(2.7)

$$E.I._{FASE,rel,X-Y} = \frac{E.I._{FASE,ass,X-Y}}{resa_{FASE,X-Y,teorica}}$$
(2.8)

dove:

- *E.I.*_{FASE,ass,X-Y} è l'effetto di interazione assoluto verso la generica FASE nelle prove a miscela binaria fra i reagenti X e Y
- *resa_{FASE,X}*, *resa_{FASE,Y}* sono le rese verso la generica FASE nelle prove mono componente rispettivamente con solo reagente X e con solo reagente Y
- resa_{FASE,X-Y} è la resa verso la generica FASE nelle prove con entrambi i reagenti X e Y

e per le miscele ternarie, con le seguenti definizioni (2.9) e (2.10):

$$E.I._{FASE,ass,X-Y-Z} = resa_{FASE,X-Y-Z} - \frac{(resa_{FASE,X} + resa_{FASE,Y} + resa_{FASE,Z})}{3}$$
$$= resa_{FASE,X-Y-Z} - resa_{FASE,X-Y-Z,teorica}$$
(2.9)

$$E.I._{FASE,rel,X-Y-Z} = \frac{E.I._{FASE,ass,X-Y-Z}}{resa_{FASE,X-Y-Z,teorica}}$$
(2.10)

dove:

- *E.I.FASE,ass,X-Y-Z* è l'effetto di interazione assoluto verso la generica FASE nelle prove a miscela ternaria fra i reagenti X, Y e Z
- *resa_{FASE,X}*, *resa_{FASE,Y}*, *resa_{FASE,Z}* sono le rese verso la generica FASE nelle prove mono componente rispettivamente con solo reagente X, con solo reagente Y e con solo reagente Z
- resa_{FASE,X-Y-Z} è la resa verso la generica FASE nelle prove con i tre reagenti X, Y e Z

La media aritmetica fra le rese delle prove mono componente che compare nelle equazioni (2.7) e (2.9) scritte in precedenza, rappresenta quella che viene chiamata resa teorica (o resa mediata sulle frazioni massiche): è la resa che si otterrebbe, nella prova binaria o in quella terziaria, se i reagenti fossero indipendenti e quindi non interagissero fra di loro.

Infine, per indagare meglio il comportamento dell'acido oleico, si è andati a definire un ulteriore parametro, il quale mette in evidenza il potenziale effetto di interazione che esso presenterebbe rispetto alla miscela binaria glucosio-glicina durante il processo di HTL, piuttosto che rispetto ai due reagenti presi singolarmente. Il parametro, simile a quelli già definiti, è espresso nel modo seguente (2.11) e (2.12):

$$E.I._{FASE,ass,X-Y,Z} = resa_{FASE,X-Y-Z} - \frac{\left(2 \cdot resa_{FASE,X-Y} + resa_{FASE,Z}\right)}{3}$$
$$= resa_{FASE,X-Y-Z} - resa_{FASE,X-Y,Z,teorica}$$
(2.11)

$$E.I._{FASE,rel,X-Y,Z} = \frac{E.I._{FASE,ass,X-Y,Z}}{resa_{FASE,X-Y-Z,teorica}}$$
(2.12)

dove:

- *E.I.*_{FASE,ass,X-Y,Z} è l'effetto di interazione assoluto verso la generica FASE nelle prove a miscela ternaria fra la miscela di reagenti X-Y (glucosio-glicina) e Z (acido oleico)
- *resa_{FASE,Z}* è la resa verso la generica FASE nella prova mono componente rispettivamente con solo reagente Z (acido oleico)
- *resa_{FASE,X-Y}* è la resa verso la generica FASE nelle prove con entrambi i reagenti X e Y (glucosio e glicina)
- *resa_{FASE,X-Y-Z}* è la resa verso la generica FASE nelle prove con i tre reagenti X, Y e Z (glucosio, glicina e acido oleico)

2.3.1 Micro-GC

Il campione contenente la fase GAS prodotta durante la reazione di HTL è analizzato da un gas cromatografo SRA Micro-GC equipaggiato con due colonne differenti e un detector a rivelazione a conducibilità termica TCD. Le colonne differiscono per carrier utilizzato, condizioni operative e composti identificabili:

- colonna MolSieve 5A: separa N₂, O₂, H₂, CO e CH₄ ed utilizza l'argon come gas carrier; lavora ad una temperatura di 85 °C ed una pressione di circa 1,93 bar (in testa)
- colonna Pora PLOT U: separa CO₂, H₂O, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈ ed utilizza l'elio come gas carrier; lavora ad una temperatura di 80 °C ed una pressione di circa 2,07 bar (in testa)

Grazie al rivelatore TCD, il quale si basa su proprietà fisiche delle sostanze (in particolare la conducibilità termica), si possono identificare potenzialmente tutti quei composti che hanno una conducibilità termica diversa da quella del carrier nelle colonne, che è presa come riferimento: di conseguenza, maggiore è la differenza fra le conducibilità più facile è per il detector rilevare le sostanze. Per le molecole organiche la sensibilità è più bassa rispetto, per esempio, al detector a ionizzazione di fiamma (FID) che invece rileva esclusivamente i legami C-H (distruggendo il campione) differenziando meglio quei composti con conducibilità termica molto simile.

Nello specifico, il detector è formato principalmente da un circuito a ponte di Wheatstone (**Figura 2.4**) dove il campione da analizzare, miscelato con il carrier gassoso, uscendo dalla colonna passa attraverso il canale di misura che contiene un filamento resistivo riscaldato elettricamente. È presente un secondo canale in cui fluisce solo il carrier e che ha ruolo di riferimento, anch'esso contenente una resistenza. Il variare della conducibilità termica all'interno del canale di misura dovuto alla presenza di composti diversi dal carrier, determina un aumento della temperatura della resistenza, il quale a sua volta viene tradotto in una

variazione di tensione (per la legge di Ohm). Questa variazione genera il segnale di output, che è proporzionale alla concentrazione del campione presente e viene rappresentato con un cromatogramma.



Figura 2.4: schema del circuito che costituisce il TCD.

A livello pratico si inizia collegando la siringa contenente il campione alla linea di ingresso dell'apparecchiatura e si procede tramite software. Innanzitutto, si sceglie il numero di analisi da effettuare poi il metodo di analisi, il quale stabilisce anche la durata di ogni corsa: per tutte le prove si è scelto di effettuare almeno 5 analisi consecutive, in modo tale da ricavare un set di dati mediati più significativo (in genere la prima corsa viene scartata in quanto ha lo scopo di eluire i composti rimasti all'interno della linea appartenenti ad altre analisi). I dati veri e propri, quindi le frazioni molari dei composti individuati, si ottengono dopo le analisi integrando le aree relative ai picchi dei vari cromatogrammi. L'integrazione si basa sul metodo di analisi scelto all'inizio e fondamentalmente su due parametri, calibrati per ognuna delle due colonne e di cui i valori sono riportati in **Tabella 2.1**.

Colonna Micro-GC	Pendenza assoluta, [/]	Larghezza del picco assoluta, [/]	
MolSieve 5A	0,5	0,35	
Pora PLOT U	0,3	1	

Tabella 2.1: valori utilizzati per i parametri di integrazione al Micro-GC.

Una volta ricavati i valori delle frazioni molari, per ogni componente identificato e per ogni corsa effettuata, si procede alla loro elaborazione su un foglio di calcolo. Nello specifico, vengono mediati e normalizzati rispetto al totale, al netto delle percentuali di O_2 e N_2 che si ipotizza provengano dalle infiltrazioni d'aria all'interno del campione durante la procedura di analisi. In seguito, si calcolano le moli totali di gas secondo le misure al Micro-GC e secondo la legge dei gas perfetti rispettivamente con le equazioni (2.13) e (2.14).

$$mol_{tot,\mu-GC} = \sum_{i=1}^{c-2} mol_i$$

$$= \sum_{i=1}^{c-2} y_i \cdot (mol_{He,in} + mol_{prod,\mu-GC})$$

$$= \sum_{i=1}^{c-2} y_i \cdot \left(\frac{mol_{He,in}}{y_{He,fin}} + \frac{mol_{He,fin}}{y_{He,fin}} - mol_{He,in} \right) = \sum_{i=1}^{c-2} y_i \cdot \frac{mol_{He}}{y_{He,fin}}$$

$$mol_{tot,id} = \frac{P_{fin} \cdot (V_{reattore} - V_{liquido})}{T_{fin} \cdot R}$$

$$(2.14)$$

dove:

- c è il numero di composti rilevati al Micro GC (si sottrae 2 alla sommatoria per tenere conto dei composti non significativi O₂ e N₂)
- $-y_i$ è la frazione molare del composto i-esimo (misurata e su base libera da O₂ e N₂)
- *mol_{prod,µ-GC}* sono le moli totali prodotte secondo le misure al Micro-GC (al netto di He, O₂ e N₂)
- V_{reattore} = 0,566 L è il volume totale dell'ambiente reattivo
- *R* è la costante dei gas perfetti

Si noti che le moli di elio, essendo inerte, devono rimanere invariate durante tutto il processo e quindi $mol_{He,in} = mol_{He,fin} = mol_{He}$.

Infine, si valuta l'errore relativo fra i due valori precedentemente calcolati con la seguente equazione (2.15):

$$err.rel. = \frac{mol_{tot,\mu-GC} - mol_{tot,id}}{mol_{tot,id}}$$
(2.15)

Se l'errore relativo è minore in valore assoluto al 10% la prova può essere considerata come accettabile. In generale, in base al segno dell'errore relativo si possono fare due considerazioni: in caso di errore positivo si può dire che c'è stato un problema nella lettura della pressione finale da parte del trasduttore oppure una perdita durante la reazione; se si verifica un errore negativo, il problema potrebbe essersi verificato in fase di analisi, poiché strumentalmente non si è riusciti ad identificare l'intera quantità di moli della fase gassosa prodotta.

Sulla base delle misure al Micro-GC, è possibile ricavare anche la pressione parziale di ogni composto rilevato semplicemente moltiplicando l'i-esima frazione molare per il delta di pressione calcolato attraverso l'equazione (2.16) sulla base delle moli prodotte secondo le misure al Micro-GC:

$$\Delta P = \frac{mol_{prod,\mu-GC} \cdot \bar{T}}{(V_{reattore} - V_{liquido})}$$
(2.16)

In conclusione, bisogna specificare che l'acquisizione quantitativa delle frazioni molari di ogni composto presente all'interno del campione è resa possibile esclusivamente da precedenti calibrazioni effettuate per ognuno di essi.

2.3.2 GC-MS

Le vials contenenti i campioni delle fasi oleose "B-S" e "B-AP" vengono analizzate anch'esse con una tecnica di gascromatografia, in questo caso però sia la colonna che il rivelatore sono differenti.

L'apparecchiatura utilizzata è un gas cromatografo con spettrometro di massa 5975C Series GC/MSD System fornito dalla Agilent Techonologies ed è equipaggiato con una colonna capillare J&W DB-5ms.

Le parti che costituiscono il GC-MS per l'appunto sono un cromatografo e uno spettrometro di massa (Figura 2.5). Il primo, consiste di un iniettore (auto-campionatore), un sistema per il controllo della temperatura della colonna e per la gassificazione del campione infine di una linea che consente all'effluente della colonna di entrare nello spettrometro di massa; in questo caso viene flussato elio come carrier. Il secondo, consiste di una camera di ionizzazione (sorgente di ioni), di un analizzatore di masse (analizzatore a quadrupolo) e di un rivelatore di ioni; il tutto tenuto sotto vuoto spinto mediante pompe a diffusione supportate da pompe molecolari. Nello specifico, l'apparecchiatura può essere impostata sia per la ionizzazione elettronica che per quella chimica e possiede un detector a moltiplicatore di elettroni brevettato [64].



GAS CROMATOGRAFIA

SPETTROMETRIA DI MASSA

Figura 2.5 tratta da [9] con modifiche: schema a blocchi per gas cromatografia con spettrometro di massa.

È proprio il rivelatore che produce una serie di segnali elettrici, i quali una volta amplificati vengono tradotti in un cromatogramma (e in uno spettro di massa).

La procedura pratica, anche in questo caso, prevede la scelta di un metodo con il quale condurre l'analisi che risulta di fondamentale importanza per ottenere un cromatogramma con picchi bene definiti. Quindi, dopo averlo scelto, si posizionano le vials nell'auto-iniettore e si procede tramite software. Conclusa l'analisi si passa all'identificazione e all'integrazione dei picchi tramite l'ausilio della libreria NIST, che confronta lo spettro di massa corrispondente al picco da identificare con tutti quelli contenuti in vari database; dopo aver scandagliato ed identificato tutti i picchi più rilevanti del cromatogramma viene prodotto un report, all'interno del quale vengono riportati i valori delle aree ottenuti dalle integrazioni e anche le loro percentuali rispetto alla somma totale.

A causa della grande varietà di sostanze presenti all'interno dei campioni delle fasi oleose, non è stato possibile effettuare calibrazioni con le quali ricavare risultati quantitativi, pertanto i risultati ottenuti sono puramente qualitativi.

2.3.3 HPLC

La fase acquosa è sottoposta ad analisi di cromatografia liquida ad alte prestazioni, in quanto la presenza di acqua impedisce l'analisi al GC-MS.

Questa tecnica prevede che una soluzione (prima fase) venga pompata, con una pressione dell'ordine delle centinaia di atmosfere, attraverso una colonna che contiene un imballaggio di piccole particelle porose con una seconda fase legata alla superficie. Questa soluzione ha il compito di trasportare con se il campione lungo la colonna: le diverse solubilità dei componenti del campione nelle due fasi fanno sì che i componenti si muovano attraverso la colonna con velocità medie diverse, creando così una separazione di questi componenti. La soluzione pompata rappresenta la fase mobile, mentre la fase nella colonna rappresenta la fase stazionaria.

In particolare, l'apparecchiatura utilizzata è equipaggiata con una colonna Rezex ROA Organic Acid H+ (8%) con fase mobile una soluzione 5 mM di H₂SO₄. Il metodo di analisi scelto prevede di lavorare con una portata pari a 0.7 mL/min di fase mobile ed una temperatura della colonna di 50 °C;

Dopo essere usciti dalla colonna, i composti passano attraverso due rivelatori mostrati schematicamente in (Figura 2.6): il PDA, un detector a serie di fotodiodi che misura la quantità di luce ultravioletta e visibile assorbita dai componenti della miscela, con un range di lavoro dai 190 ai 380 nm, traducendola in un cromatogramma e in uno spettro UV. La luce prima attraversa il campione nella "flow cell" e infine un filtro necessario alla diffusione dello spettro sui fotodiodi; il RID, detector ad indice di rifrazione si basa sulla differenza di rifrazione fra la fase mobile e il campione. La luce proviene da una lampada in tungsteno, e tramite una lente viene diretta sulle due celle, una di riferimento in cui è presente la fase mobile, l'altra relativa al campione. Dopo aver attraversato le due celle, la luce incontra un fotodiodo che misura l'entità della rifrazione e converte il segnale ottico in una tensione che a sua volta viene tradotta in un cromatogramma.



Figura 2.6 tratta da [65] con modifiche: schema concettuale della HPLC con (a) PDA e (b) RID.

Il PDA non riesce a "vedere" quei composti che non assorbono le radiazioni nel range degli UV e del visibile, di conseguenza data la complessità della composizione del campione si è scelto di utilizzare solamente i dati acquisiti con il RID che, seppur con una sensibilità minore rispetto al primo, garantiscono una più completa caratterizzazione della fase acquosa. In particolare viene analizzata l' "AP-raffinata", ovvero la fase acquosa privata del "B-AP".

La procedura di analisi è praticamente identica a quella seguita per il GC-MS: si imposta il metodo e si fa iniziare l'analisi tramite software, ottenuto il cromatogramma si identificano i picchi più rilevanti (sulla base dei tempi di ritenzione di composti noti) e li si integra. Infine, grazie ai fattori di calibrazione ed elaborazioni su fogli di calcolo, si ottengono la concentrazione e le moli e di tali composti.

2.3.4 pH-metro

Un altro parametro significativo per la fase acquosa è il pH, questo però viene ottenuto effettuando la misura sull' "AP-tale".

Semplicemente, la misura viene effettuata con un pHmetro da banco digitale XS pH 8 PRO Giorgio Bormac ed un elettrodo di vetro con sistema di riferimento Ag/AgCl incapsulato avente come elettrolita una soluzione di KCl 3M: mantenendo immerso l'elettrodo fino alla linea di riferimento, per qualche decina di secondi all'interno dell' "AP-tale", si ottiene una misura stabile del pH. Vengono effettuate almeno 3 misure in questo modo, e si considera come valore finale del pH la media dei valori ottenuti. È necessario specificare che tra una misura e l'altra il corpo dell'elettrodo dev'essere lavato con un getto continuo di acqua distillata fino a quando il pH visualizzato a schermo non si stabilizza intorno alla neutralità (pH = 7).

2.3.5 Kit analisi ammoniaca

Un'ultima misura, sempre effettuata sulla fase acquosa ed in particolare su quella priva della fase oleosa leggera "AP-raffinata" (analizzata anche all'HPLC), consiste nel valutare la quantità di ammoniaca disciolta. Questo parametro è rilevante per tutte le prove che hanno coinvolto la glicina (l'unico reagente contenente azoto fra quelli usati) in quanto dà informazioni circa la distribuzione dell'azoto verso le varie fasi a seguito del processo di HTL.

Per la procedura di analisi si è utilizzato un kit prodotto da Megazyme, in particolare "Ammonia Assay Kit (Rapid)", il quale si basa sulla quantità di NADPH consumato durante la reazione (2.17): in presenza di glutammato deidrogenasi (GIDH), gli ioni ammonio reagiscono con il NADPH e il 2-ossoglutarato per formare i prodotti. Grazie ad uno spettrofotometro impostato su una lunghezza d'onda pari a 340 nm, si può misurare il valore d'assorbanza prima e dopo la reazione e che varia proprio con la concentrazione di NADPH, quindi in base ad un fattore di calibrazione e alla differenza di assorbanza si può ricavare la concentrazione di ammoniaca disciolta nella fase acquosa.

$$2 - ossoglutarato + NADPH + NH_4^+ \xrightarrow{(GIDH)} L - acido glutammico + NADP^+ + H_2O \quad (2.17)$$

La procedura pratica [66] prevede la preparazione di 2 cuvette per ogni campione da analizzare, una di riferimento e l'altra contenente il campione, tuttavia per rendere i dati più significativi sono stati eseguiti dei duplicati, i cui valori ottenuti sono stati mediati. Ottenuti i valori di assorbanza prima e dopo la reazione, sia per il riferimento e sia per il campione, si calcola la differenza fra le differenze di assorbanza (equazione (2.20)) e successivamente la concentrazione di ammoniaca in g/L con l'equazione (2.21):

$$\Delta A_{rif} = A_{pre-reazione,rif} - A_{post-reazione,rif}$$
(2.18)

$$\Delta A_{campione} = A_{pre-reazione, campione} - A_{post-reazione, campione}$$
(2.19)

 $\Delta A_{ammoniaca} = \Delta A_{campione} - \Delta A_{rif} \tag{2.20}$

$$c = \frac{V \cdot PM}{\varepsilon \cdot d \cdot v} \cdot \Delta A_{ammoniaca} \rightarrow$$
(2.21)

sostituendo i valori per $\mathrm{NH}_3 \rightarrow c = 0,07082 \cdot \Delta A_{ammoniaca} = [g/L]$

3. Risultati sperimentali e discussione

In questo capitolo vengono esposti quelli che sono i risultati ottenuti dalle prove sperimentali di liquefazione idrotermale in modalità batch, seguendo procedure e metodologie standard per condurre le esperienze e per elaborare i dati.

Di seguito verranno presentati e discussi i risultati delle prove mono componente con solo acido oleico, delle prove con miscela binaria fra acido oleico e ciascuno degli altri due reagenti e delle prove con miscela ternaria.

3.1 Prove con 5% acido oleico

3.1.1 Stabilità dell'acido oleico e rese

Le prove di HTL dell'acido oleico sono state eseguite per temperature pari a 300 °C e 350 °C e 1 ora come tempo di reazione. Il reagente utilizzato (puro al 94,4%) conteneva una percentuale di impurezze non trascurabile, per questo motivo prima di tutto sono state effettuate analisi al GC-MS di un campione di acido oleico per definirne meglio la composizione. In **Figura 3.1** è rappresentato il relativo cromatogramma:



Figura 3.1: cromatogramma GC-MS dell'acido oleico utilizzato per le prove di HTL: (1) acido palmitico, (2) e (3) FAME, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico, (7) acido linoleico.

I picchi rilevati individuano, oltre all'acido oleico, una piccola frazione di acido palmitico, acido stearico, FAME e isomeri dell'acido oleico

La scelta di non effettuare prove a temperature inferiori ha riscontro da precedenti lavori di letteratura che dimostrano la stabilità di alcuni acidi grassi (in particolare quelli con più di 12

atomi di carbonio [67]) in condizioni subcritiche fino a 300 °C. Infatti, nel lavoro di Shin et al. [37] sono state effettuate prove di stabilità termica in acqua subcritica a 20 MPa per vari acidi grassi tra cui acido stearico, acido oleico e acido linoleico **Figura 3.2**:



Figura 3.2 tratta da [37]: recupero di acidi grassi dopo trattamento in acqua subcritica a varie temperature ed a 20 MPa.

Nei grafici viene mostrato come varia il recupero dei vari acidi grassi in funzione del tempo di reazione e per varie temperature. L'andamento dell'acido oleico mostra che per temperature inferiori a 350 °C si ottiene un recupero praticamente totale, mentre l'acido linoleico si recupera completamente per temperature inferiori a 300 °C, a causa del maggior numero di insaturazioni presenti nella sua struttura molecolare che lo rendono più reattivo a temperature più basse; l'acido stearico non è mostrato perché viene recuperato completamente fino a 370 °C. Da queste evidenze si può dire che l'oleico rimane stabile in condizioni idrotermali fino a 350 °C.

Un'ulteriore conferma è data dalla composizione mostrata nei cromatogrammi dell'acido oleico in **Figura 3.3** dove a 370 °C si nota una significativa isomerizzazione cis/trans ed una piccolissima frazione di prodotti di degradazione:



Figura 3.3 tratta da [37] con modifiche: gas cromatogramma della degradazione dell'acido oleico in acqua a 20 MPa ed alla temperatura di 300 °C e 370 °C per 30 min: (a) 1-undecene, (b) acido eptanoico (c) acido 6-eptenoico, (d) acido ottanoico, (e) acido nonanoico (f) acido 10-undecenoico, (g) acido stearico, (h) acido oleico, (i) acido elaidico, (j) acido 11-ottadecenoico, (k) acido 10-ottadecenoico.

I risultati ottenuti dal lavoro di Shin et al. sono coerenti con quelli ottenuti dalle prove di HTL a 300 °C e 350 °C infatti, in **Figura 3.4**, si nota come all'aumentare della temperatura il picco relativo all'acido oleico diventi sempre più piccolo mentre quello dell'acido elaidico aumenti; la distribuzione qualitativa dei prodotti⁷ in **Figura 3.5** sottolinea quanto detto.

⁷ La distribuzione qualitativa dei prodotti è calcolata sulla base delle aree dei picchi ottenute dopo l'integrazione di ciascun cromatogramma. La percentuale si riferisce alla frazione di area sottesa da un picco rispetto all'area totale integrata.



Figura 3.4: cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL con acido oleico a 300 °C, 350 °C e acido oleico alimentato: (1) acido palmitico, (2) e (3) FAME, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico, (7) acido linoleico.



Figura 3.5: distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL dell'acido oleico al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Dunque, si può confermare con sicurezza il fatto che per temperature minori di 350 °C l'acido oleico resiste al trattamento idrotermale e le uniche reazioni a cui va in contro sono principalmente quelle di isomerizzazione cis/trans e posizionale. Bisogna anche aggiungere che, con l'aumentare della temperatura, si nota un aumento della frazione di acido stearico

seppur di lieve entità: ciò potrebbe essere spiegato dall'instaurarsi di reazioni di idrogenazione che vanno a saturare il doppio legame dell'acido oleico. Il meccanismo di reazione, come nel caso dell'idrogenazione catalitica di oli vegetali, potrebbe essere completato in due step, uno in cui l'acido oleico isomerizza e l'altro in cui il doppio legame viene saturato (**Figura 3.6**). Tuttavia, rispetto al processo catalitico ci sono differenze significative come l'assenza di un catalizzatore, lo svolgimento della reazione in ambiente acquoso e l'assenza di pressione parziale di idrogeno. Anche le condizioni operative sono molto diverse: si opera dai 60-160 °C con 2-30 bar di H₂. È noto che, nel processo catalitico, l'aumento di temperatura promuove reazioni di isomerizzazione da *cis* a *trans* e saturazione dei doppi legami, mentre un'elevata pressione parziale di H₂ limita le prime a favore delle ultime [68]. In questo caso, l'assenza di idrogeno gassoso potrebbe non permettere un'idrogenazione completa dell'acido oleico, il quale grazie alle più elevate temperature operative tende ad isomerizzare nella configurazione *trans*. Il processo, inoltre, è favorito in ambiente acido e quindi a valori elevati del prodotto ionico dell'acqua, a sua volta dipendente dalla temperatura.



Figura 3.6 tratta da [68]: schema semplificato degli step di reazione dell'idrogenazione catalitica di acidi grassi polinsaturi (L = acido linoleico, C = acido oleico, T = acido elaidico, S = acido stearico).

Dunque, il bio-olio ottenuto da queste prove è praticamente composto solo da acidi grassi e quindi la resa verso la fase oleosa totale⁸ dell'HTL (**Figura 3.7**) risulta molto alta. Al contrario, le rese in solido e gas sono estremamente basse.

⁸ Somma della resa in "B-S" (fase oleosa pesante) + "B-AP" (fase oleosa leggera). Il contributo della fase oleosa leggera è trascurabile, risultando pari a meno dell'1% del "B-S".



Figura 3.7: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL dell'acido oleico al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

La resa in gas, seppur molto bassa (dell'ordine dello 0,1-0,2%), è stata analizzata al Micro-GC, ma viste le scarsissime rese in gioco, l'analisi risulta essere poco significativa. Per completezza viene comunque mostrata la sua composizione (**Figura 3.8**) al netto di He, O₂, N₂ e H₂O: il gas risulta essere composto principalmente da CO₂, si registrano anche degli alcani, ma in tracce.



Figura 3.8: composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL dell'acido oleico al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

I risultati relativi all'HTL del set di prove con glucosio ed acido oleico, effettuate per temperature di 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C e 1 ora come tempo di reazione, vogliono mettere in evidenza i potenziali effetti di interazione che possono instaurarsi durante il processo di degradazione della biomassa composta da carboidrati e lipidi.

Analizzando le rese massiche del processo verso le varie fasi prodotte (Figura 3.9) si nota anche in questo caso un'alta resa in bio-crude per tutte le temperature, con un massimo pari al 73,3% a 250 °C, ma comunque minore della resa ottenuta dall'HTL di solo acido oleico. L'acido oleico da solo, come visto in precedenza, non dà alcun contributo al solido e al gas fino a 350 °C, al contrario l'HTL di solo glucosio (come si vede in Figura 3.10) produce gas e solido già a 200 °C. La decomposizione del glucosio tramite disidratazione, come già noto in diversi studi [69], porta infatti alla formazione di 5-HMF (idrossimetilfurfurale). È proprio a causa di questo composto che probabilmente si produce una significativa quantità di solido nelle prove binarie, il 5-HMF infatti prende parte a reazioni di sintesi insieme ad altre molecole di glucosio e/o molecole di 5-HMF idrato per formare le humine, macromolecole ad alto peso molecolare insolubili in acqua e in grado di rimanere relativamente stabili anche all'aumentare della temperatura [70]. Questa ipotesi è avvalorata dal fatto che la resa in solido sembra stabilizzarsi al crescere della temperatura piuttosto che aumentare, come ci si dovrebbe invece aspettare, dal momento che per alte temperature le reazioni radicaliche responsabili della formazione di composti condensati ad alto peso molecolare ("char") sono predominanti: la stabilità delle humine potrebbe essere predominante rispetto alla formazione di altri composti di condensazione che porterebbero invece ad un aumento della resa in solido all'aumentare della temperatura.



Figura 3.9: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.10 tratta da [71] con modifiche: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL del glucosio al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Osservando il cromatogramma ottenuto dalle analisi al GC-MS della fase oleosa totale (Figura 3.11) osserviamo, come per le prove con solo acido oleico, una significativa isomerizzazione dell'acido oleico al crescere della temperatura ed una contemporanea idrogenazione dei doppi legami: si osserva una diminuzione dell'area dell'acido palmitico (C16:0) ed un aumento di quella dell'acido stearico (C18:0). In questo caso, l'HTL del glucosio con l'acido oleico sembra accentuare questi percorsi di reazione rispetto all'HTL del solo acido oleico, probabilmente a causa dell'aumento di acidità dell'ambiente acquoso (Figura 3.13), infatti, il pH a 350 °C registrato per la fase acquosa derivante dalla prova 5% glucosio – 5% acido oleico è più basso di circa 2 punti rispetto a quello della prova 5% acido oleico. In particolare dalla distribuzione qualitativa dei prodotti in Figura 3.12 si può osservare come la percentuale di acido oleico sia circa pari ad 1/5 di quella dell'acido elaidico a 300 °C, mentre per le prove con solo acido oleico la sua percentuale è inferiore al massimo di circa il 10% (a 350 °C) rispetto a quella del suo isomero trans, evidenziando come l'isomerizzazione sia più favorita in questo caso. Anche l'idrogenazione risulta accentuata rispetto alle prove con solo acido oleico, infatti la percentuale di acido stearico raggiunge circa il 10% a 350 °C (il doppio rispetto alle prove con solo acido oleico): questo meccanismo può dirsi anch'esso favorito dalla presenza di composti nella fase acquosa da glucosio e dall'ambiente più acido, fattori che contribuiscono all'aumento di disponibilità di idrogeno [72].



Figura 3.11: cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora: (1) acido 2-furoico, (2) pirogallolo, (3) acido palmitico, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico.



Figura 3.12: distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL di 5% glucosio -5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.13: andamento del pH della fase acquosa dell'HTL di diverse prove al variare della temperatura.

Il gas prodotto dalla miscela sembra invece aumentare di poco al crescere della temperatura e come si vede dal grafico in **Figura 3.14** è composto principalmente da CO₂. Si nota però che la sua concentrazione diminuisce gradualmente all'aumentare della temperatura a causa della formazione di altri composti quali principalmente H₂, CO ma anche piccole percentuali di CH₄ ed idrocarburi a catena corta C_{2+} . In **Figura 3.15** è mostrato, per completezza, anche l'andamento delle pressioni parziali dei vari composti rilevati al variare della temperatura.



Figura 3.14: composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.15: pressione parziale dei composti presenti nella fase gassosa dell'HTL di 5% glucosio -5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

In generale, sono stati evidenziati degli effetti di interazione nonostante siano di lieve entità. In **Figura 3.16** si nota principalmente che, per tutte le temperature, esiste una sinergia per la produzione di bio-crude. In particolare, a 250 °C si registra sia la resa massima (73,7%) sia il massimo effetto di interazione (+24,5%). Per quanto riguarda la fase solida e la fase gas, si osservano modeste interazioni a 200 °C: l'interazione verso il residuo solido aumenta fino al

+41,7% mentre verso gas prodotto diminuisce del -36,8%. Tuttavia, questi effetti sembrano appiattirsi con l'aumentare della temperatura.



Figura 3.16: effetti di interazione (relativi) fra i reagenti verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

L'interazione positiva verso la formazione di bio-olio da HTL di miscele contenenti carboidrati e lipidi è stata osservata anche da Déniel et al. [73] in uno studio volto a comprendere i meccanismi di interazione che si instaurano durante l'HTL di composti modello, in miscele binarie e ternarie. Nello specifico, hanno osservato un effetto di sinergia verso la resa in bio-crude nella prova con glucosio ed acido linoleico (C18:2) a 300 °C per 1 ora. Questo risultato sembra essere in linea con la prova con acido oleico e glucosio ed è probabilmente attribuibile ad un effetto di riduzione delle reazioni di ri-polimerizzazione e condensazione che avrebbero con il solo glucosio (come per esempio quelle che portano alla formazione delle humine) a favore di prodotti riconducibili alla fase oleosa [73]. Per quanto riguarda la composizione del bio-olio, il rilevamento di composti come γ -stearolattone, τ -stearolattone e acido 2-furoico (seppur in bassa percentuale) dimostrano invece un'interazione tra glucosio ed acido oleico, in particolare fra i loro derivati. Composti come i derivati del fenolo (m-idrochinone, pirocatecolo, pirogallolo) e l'acido levulinico provengono dai prodotti di degradazione del glucosio (**Figura 3.17**) [71], [74].



Figura 3.17 tratta da [73] con modifiche: possibile schema dei vari percorsi di reazione dell'HTL del glucosio.

Infine, la presenza di idrocarburi a catena lunga (come l'8-eptadecene e l'undecilcicloesano) rilevati in scarse percentuali nella prova a 350 °C, potrebbero dare prova dell'instaurarsi di reazioni di decarbossilazione degli acidi grassi (**Figura 3.18**), percorsi che sembrano essere meno importanti durante l'HTL di solo acido oleico: una spiegazione potrebbe essere data dalla maggiore presenza di radicali liberi provenienti dalla decomposizione del glucosio che vanno ad interagire con i legami all'interno dei gruppi carbossilici degli acidi grassi [75].



Figura 3.18 tratta da [73] con modifiche: possibile schema di reazione dell'HTL dell'acido oleico.

3.3 Prove con miscela binaria 5% glicina – 5% acido oleico

In questo paragrafo, vengono esposti i risultati ottenuti dalle prove con 5% glicina – 5% acido oleico effettuate seguendo le stesse condizioni operative delle prove descritte in precedenza, in questo caso però si vogliono mettere in evidenza i potenziali effetti di interazione che possono instaurarsi durante l'HTL di proteine e lipidi insieme.

In queste prove, risulta molto importante capire quale sia la distribuzione di azoto in modo tale da definire le condizioni operative migliori per ottenere un bio-olio di qualità che contenga la minor quantità possibile di composti azotati. Osservando le rese massiche delle prove binarie in Figura 3.19, si nota un andamento circa costante della resa in bio-crude all'aumentare della temperatura ed un andamento crescente della fase gas. Noto che l'HTL di solo acido oleico produce quantità trascurabili di gas e osservando le rese dell'HTL di glicina al 5% in peso in Figura 3.20 si deduce che la maggior parte di fase gas nelle prove binarie sia generata dal contributo della glicina. Infatti, vista la semplicità molecolare della glicina (l'unico amminoacido a non avere enantiomeri e catene laterali), le principali possibili reazioni a cui prende parte durante l'HTL sono la decarbossilazione e la deaminazione, con conseguente produzione di metilammia e anidride carbonica nel primo caso ed ammoniaca, acido formico ed acido glicolico (come prodotti di decomposizione) nel secondo [76]. Altri studi sull'HTL della glicina hanno evidenziato anche l'instaurarsi di reazioni di oligomerizzazione a dare principalmente diketopiperazine e diglicina [77]. Le analisi della fase gassosa al Micro-GC confermano quanto detto, infatti, si può vedere dalla composizione della fase gas e dalle pressioni parziali, nei grafici in Figura 3.21 e Figura 3.22 rispettivamente, che la CO₂ risulta il composto predominante, indice di decarbossilazione.



Figura 3.19: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.


Figura 3.20 tratta da [71] con modifiche: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL della glicina al 5% (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.21: composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.22: pressione parziale dei composti presenti nella fase gassosa dell'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Un aspetto interessante è dato dalla composizione della fase oleosa totale prodotta, in Figura 3.23 è mostrato il cromatogramma ottenuto dalle analisi al GC-MS delle prove con glicina ed acido oleico al variare della temperatura. Nella prova a 200 °C, come per la prova con solo acido oleico, non si sono rilevati composti diversi dall'oleico e dalle sue impurezze presenti nell'alimentazione (acido palmitico, acido stearico, acido linoleico). Questo risultato indica che a quella temperatura i due reagenti sembrerebbero non interagire fra di loro e seguire i rispettivi percorsi di degradazione indipendentemente l'uno dall'altro. Per temperature superiori si possono notare effetti più interessanti: a 250 °C, infatti, si inizia a registrare la presenza di ammidi dell'acido oleico ed altri composti azotati come l'oleonitrile e ossime. Il composto azotato maggiormente rilevato risulta l'N-metil-oleilammide, con un picco intorno a 83,5 min; osservando la distribuzione dei prodotti nel grafico in Figura 3.24, l'N-metil-oleilammide mostra un andamento decrescente con la temperatura, con una percentuale massima registrata a 250 °C e pari a circa il 60%. Un altro aspetto significativo di queste analisi è che fino alla temperatura di 300 °C l'acido oleico non sembra più convertirsi nel suo isomero trans, bensì nelle sue ammide/ammidi-N-alchilate. Questa tendenza sembra cambiare direzione, a 350 °C infatti si registra un calo significativo della percentuale di N-metil-oleilammide. Simoneit et al. [78] hanno evidenziato, in assenza di una significativa quantità di ammoniaca, un alto tasso di idrolisi delle ammidi già a 300 °C a dare i rispettivi acidi grassi, effetto che potrebbe spiegare l'aumento della percentuale di acido oleico nel bio-crude a 350 °C: a questa temperatura, infatti, la concentrazione di ammoniaca disciolta nella fase acquosa pari a 3,82 g/L (Figura 3.26) potrebbe non essere abbastanza sufficiente da compensare l'idrolisi dell'ammide. Inoltre, a quella temperatura, anche l'isomerizzazione ad acido elaidico sembra diventare significativa, ma comunque marginale rispetto ai precedenti casi di HTL senza glicina. È confermato da altri studi [78], [79] che le ammidi in ambiente idrotermale si originano dalla condensazione di acidi grassi con i prodotti di degradazione degli amminoacidi.



Figura 3.23: cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora: (1) acido palmitico, (2) acido 10-ottadecenoico, ME, (3) acido linoleico, (4) acido oleico, (5) acido elaidico, (6) acido stearico, (7) oleilammide, (8) N-metil-oleilammide, (9) 5-metil-2-esanone ossima, (10) N,N-dimetiloleilammide.



Figura 3.24: distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

In particolare, la presenza nel bio-olio di ammidi primarie deriverebbe dalla reazione di acidi grassi con ammoniaca o reazioni di β -eliminazione di N-acil-amminoacidi mentre la presenza di ammidi secondarie è attribuibile alla decarbossilazione di N-acil-amminoacidi o

coniugazione di acidi grassi con ammine prodotte dalla decarbossilazione degli amminoacidi stessi [80]. Dunque, è plausibile ipotizzare che si instaurino percorsi competitivi fra la formazione di ammidi e l'isomerizzazione seguita dall'idrogenazione durante l'HTL di acidi grassi ed amminoacidi. In **Figura 3.25** sono illustrati i principali percorsi di reazione che si verificano durante l'HTL di glicina ed acidi grassi.



Figura 3.25 tratta da [67], [78] con modifiche: possibile schema (a) dei meccanismi di degradazione dell'HTL della glicina e (b) dei meccanismi di reazione per la formazione di ammidi da acidi grassi (ad es. acido erucico) ed ammoniaca in condizioni idrotermali.

L'analisi del contenuto di ammoniaca nella fase acquosa (**Figura 3.26**) sembra essere consistente con la letteratura. Nel lavoro di Dote et al. [81] si è dimostrato che l'HTL a 300 °C per 1 ora di diversi amminoacidi (presi singolarmente) produce una fase acquosa contenente in media più dell'85% dell'azoto totale contenuto nell'amminoacido di partenza, mentre il resto si distribuisce nella fase oleosa. Tuttavia, per quanto riguarda solo la glicina, l'azoto contenuto nella fase acquosa è al 60-70% sottoforma di specie organica mentre il restante 30-40% è sottoforma di ammoniaca. L'andamento della concentrazione di quest'ultima al variare della temperatura, ottenuto tramite l'analisi dell'"AP-raffinata", presenta un massimo a 300 °C con un valore pari a 4,02 gNH₃/L ed una resa massima ad ammoniaca del 30% circa (da un contenuto iniziale di 10 g di glicina), in linea con lo studio di Dote et al..



Figura 3.26: concentrazione di NH₃ nella fase acquosa (barre blu) e resa della glicina ad ammoniaca (linea rossa) per le prove di HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Per quanto riguarda i possibili effetti di interazione verso le varie rese massiche del processo (**Figura 3.27**), in generale, le prove con glicina ed acido oleico sembrano non mostrare alcun particolare effetto, tranne che per la fase gas a 350 °C dove si nota una sinergia del +44,9%. L'elevata incertezza rappresentata dalle barre degli errori, principalmente per quanto riguarda il residuo solido, è correlata a difficoltà pratiche durante la procedura di separazione delle fasi: nello specifico, ad ogni temperatura si è osservata la presenza di un'emulsione stabile di bio-olio disperso nella fase acquosa la quale, oltre ad ostacolare la loro separazione, ha reso difficile anche la quantificazione del solido. Questo fenomeno è stato riscontrato anche durante il lavoro di Fan et al. [82] dopo aver eseguito prove di HTL con lisina e acido palmitico.



Figura 3.27: effetti di interazione (relativi) fra i reagenti verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

3.4 Prove con miscela ternaria 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico

In questo ultimo paragrafo dedicato ai risultati, si passano in rassegna quelle che sono le prove di HTL della miscela ternaria con tutti e tre i reagenti studiati. La presenza contemporanea di tutte e tre le classi di composti completa ed integra i risultati ottenuti precedentemente ed è di fondamentale importanza per mettere le basi per la comprensione dell'HTL di sistemi più complessi, come la biomassa reale.

Prima di discutere i risultati ottenuti in questa sezione, risulta necessario dare un quadro generale di quelli che sono i principali effetti di interazioni fra glucosio e glicina (senza la presenza di acido oleico) durante il processo di HTL. Infatti, sono già ampiamente noti in letteratura i principali meccanismi di reazione che si instaurano durante l'HTL di miscele di carboidrati e proteine, i quali prendono il nome di reazione di Maillard [32], [73], [83], [84]. Questa reazione è in realtà composta da una serie di step distinti fra loro (Figura 3.28): il primo step avviene quando il doppietto elettronico sul gruppo amminico primario dell'amminoacido intraprende un attacco nucleofilo sul gruppo carbonile dello zucchero. Lo zucchero e l'amminoacido si combinano per formare il cosiddetto composto di Amadori, quindi, nella seconda fase della reazione di Maillard, il composto di Amadori subisce una serie di reazioni dalle quali si ottengono svariate altre sostanze tra cui composti eterociclici (ad es. pirroli e furani) e anche CO_2 (tramite degradazione di Strecker). Il terzo ed ultimo step prevede la formazione di composti polimerici ad alto peso molecolare comunemente chiamati melanoidine e derivanti dalla condensazione, disidratazione e ciclizzazione degli intermedi precedentemente formati. I prodotti della reazione di Maillard sono responsabili di molti dei caratteristici colori marroni e sapori del cibo, tra cui i colori marroni e i sapori associati alla maggior parte dei prodotti da forno e molti dei sapori della carne alla griglia [85].



Figura 3.28 tratta da [84]: schema concettuale della reazione di Maillard e dei prodotti formati.

Osservando adesso le rese sperimentali ottenute dall'HTL della miscela ternaria 5% glucosio - 5% glicina - 5% acido oleico (Figura 3.30) e quelle ottenute dalla miscela binaria 5% glucosio – 5% glicina (Figura 3.31) (svolte in collaborazione con un altro lavoro di Tesi) si nota come principale differenza il valore della resa verso la fase oleosa al variare della temperatura, una differenza che però sembra essere proporzionale in un caso rispetto all'altro. Infatti, il suo andamento è qualitativamente lo stesso per entrambi i casi, ma per le prove a miscela ternaria la presenza dell'acido oleico influisce positivamente aumentandone i valori. Le altre fasi invece, sempre per le prove con miscela ternaria, sembrano non risentire della presenza dell'acido oleico: il gas prodotto risulta circa costante intorno al 6-8% per tutte le temperature, mentre il residuo solido decresce durante il passaggio da 250 °C a 300 °C, dal 6% al 2,7%. La composizione della fase gas in Figura 3.32 evidenzia, per tutte le temperature, come la CO₂ sia il composto preponderante ed indica anche la presenza (in percentuali molto basse, intorno all'1%) di idrogeno e monossido di carbonio solo per temperature superiori a 300 °C. La forte presenza di CO₂ è giustificata dal meccanismo di reazione già precedentemente citato noto come degradazione di Strecker (Figura 3.29), meccanismo secondo il quale composti α-dicarbonilici, derivanti dalla degradazione di monosaccaridi, reagiscono insieme ad α-amminoacidi (subendo amminazione riduttiva) per dare un'aldeide, NH₃ e CO₂. In Figura 3.33 viene riportato, per completezza, l'andamento delle pressioni parziali dei composti contenuti nella fase gassosa.



Figura 3.29 tratta da [86]: step di reazione della degradazione di Strecker.



Figura 3.30: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.31 tratta da [71] con modifiche: rese verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.32: composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL di 5% glucosio -5% glicina -5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.



Figura 3.33: pressione parziale dei composti presenti nella fase gassosa dell'HTL di 5% glucosio -5% glicina -5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Nonostante le molte similitudini in termini di rese massiche, le prove con miscela ternaria presentano una composizione molto diversa da quella che ci si aspetterebbe dalle prove con miscela binaria glucosio-glicina. Infatti, osservando il cromatogramma della fase oleosa prodotta da glucosio-glicina-acido oleico (Figura 3.34) e la relativa distribuzione dei prodotti (Figura 3.35) si rilevano composti già individuati nelle prove binarie glicina-acido oleico. In

particolare, pure in questo caso, si è rilevato (come ci si aspettava) l'acido oleico non convertito insieme agli altri acidi grassi e in maniera inaspettata anche le ammidi. I tipici composti provenienti delle reazioni di Maillard (pirazine, piridine, pirroli e furani) non sono stati rilevati al GC-MS a causa del seguente motivo: per tutte le analisi effettuate sulla fase oleosa, si è reso necessario l'utilizzo di un metodo particolarmente adatto all'individuazione di composti più pesanti come per esempio l'acido oleico, con il quale però, i picchi dei composti più leggeri come quelli derivanti dalle reazioni di Maillard non erano abbastanza grandi da poter essere definiti con significatività. Un altro aspetto interessante è la presenza di oleilammide ed Nmetil-oleilammide già a 200 °C, di fatto non rilevate per le prove con glicina ed acido oleico alla stessa temperatura. Continuando il confronto rispetto alle prove con miscela binaria glicinaacido oleico, si può notare anche in questo caso un andamento decrescente dell'N-metloleilammide con la temperatura, con la differenza che le percentuali sul totale risultano più basse: si registra un valore massimo pari al 31% a 300 °C, mentre nella prova binaria alla stessa temperatura arrivava fino al 60%. Questa diminuzione da parte dell'ammide è compensata da una maggiore presenza di acido oleico, che arriva fino al 50% a 300 °C e 350 °C, e di acido elaidico con un massimo a 350 °C pari al 20%. Una spiegazione di tale riduzione della frazione di ammidi a tutte le temperature, dal caso con glicina ed acido oleico al caso con miscela ternaria, potrebbe essere attribuita al fatto che la quantità di azoto disponibile venga ridotta a favore delle reazioni di Maillard.



Figura 3.34: cromatogramma GC-MS della fase oleosa totale per le prove di HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora: (1) acido palmitico, (2) acido 10-ottadecenoico, ME, (3), (4) acido linoleico, (5) acido oleico, (6) acido elaidico, (7) acido stearico, (8) oleilammide, (9) N-metil-oleilammide, (10) 5-metil-2-esanone ossima, (11) N,N-dimetiloleilammide.



Figura 3.35: distribuzione dei prodotti rilevati dalla fase oleosa totale, basata sul principio delle aree relative, per le prove di HTL di 5% glucosio -5% glicina -5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Per chiarire invece quanto riguarda l'andamento dell'ammide (simile fra le prove con glicina-acido oleico e con quelle ternarie), sono state formulate delle possibili ipotesi sulla base di due diversi studi: Tang et al. [87], studiando l'HTL di microalghe, hanno evidenziato come all'aumentare della temperatura in un range da 220-300 °C aumenti anche la frazione di ammine ed ammidi all'interno del bio-olio ottenuto, mentre Changi et al. [80] hanno dimostrato come le oleilammidi N-alchilate, in particolare l'N-feniletil-9-octadecenamide (PEODM), a 350 °C risultino instabili nel tempo (**Figura 3.36**) degradandosi in oleilammide tramite deamidazione o idrolisi per dare rispettivamente ammide e sostituente alchilico oppure ammina ed acido carbossilico: questo spiegherebbe l'andamento complementare dell'oleilammide (percentuale minima quando quella dell'N-metil-oleilammide è massima). Ricapitolando, è possibile ipotizzare che all'aumentare della temperatura e fino 250-300 °C aumenti anche la formazione di ammidi ed in particolare di N-metil-oleilammide, probabilmente sotto controllo cinetico, mentre per temperature più alte la termodinamica sfavorevole porti ad instabilizzarle e a favorirne la deamidazione o l'idrolisi.



Figura 3.36 tratta da [80] con modifiche: resa totale di oleilammidi per vari tempi di residenza.

Inoltre, in **Figura 3.37** sono raccolti i risultati ottenuti dall'analisi del contenuto di ammoniaca nelle "AP-raffinate" di tutte le prove contenenti glicina. Complessivamente si osserva lo stesso andamento per tutte e tre le configurazioni, la concentrazione cresce con la temperatura fino ad arrivare ad un massimo a 300 °C per poi diminuire a 350 °C. Tuttavia, la variazione che si osserva da 300 °C a 350 °C per le prove con glicina ed acido oleico risulta significativamente minore rispetto alla variazione delle altre prove. Per quanto riguarda le rese di glicina ad ammoniaca, valgono le stesse considerazioni fatte in precedenza per le prove con glicina.



Figura 3.37: concentrazione di NH₃ nella fase acquosa (barre) e resa della glicina ad ammoniaca (linee rossa) per varie prove e a diverse temperature per 1 ora.

Infine, si è andati a valutare gli effetti di interazione in termini di rese massiche (**Figura 3.38**). Risulta subito evidente la grande sinergia a 200 °C verso il gas che però tende a diminuire con l'aumentare della temperatura. Il solido, invece, è favorito solo a 200 °C e per temperature maggiori si registra un effetto antagonista crescente in valore assoluto. Per quanto riguarda la fase oleosa, fino a 250 °C non si osserva alcun effetto di interazione fra i reagenti, mentre per temperature superiori il bio-crude sembra essere leggermente favorito dalle interazioni.



Figura 3.38: effetti di interazione (relativi) fra i reagenti verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio – 5% glicina – 5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

Dall'analisi preliminare fatta precedentemente sulle rese del processo, sia per le prove ternarie sia per le prove binarie glucosio-glicina, sembrerebbe che la presenza dell'acido oleico in condizioni idrotermali non vada ad influire sulle rese verso le varie fasi prodotte. Questa ipotesi può essere visualizzata meglio nel grafico in **Figura 3.39** dove si è andati a valutare, sempre tramite sovrapposizione degli effetti (con l'equazione (2.12)), l'influenza dell'acido oleico sulla miscela binaria glucosio-glicina, e quindi non sui singoli reagenti. In generale, tenendo conto delle barre degli errori e quindi della significatività dei risultati ottenuti, si osserva che l'aggiunta di acido oleico alla miscela binaria sembrerebbe sfavorire leggermente la produzione di residuo solido a 250 °C, 300 °C ed in particolare a 350 °C, mentre sembrerebbe favorirla a 200 °C. L'influenza sul gas e sul bio-crude non segue un andamento ben preciso ed in generale è quasi nulla: a 300 °C si osserva una sinergia verso la fase oleosa totale, mentre a 250 °C la si osserva verso la fase gas.



Figura 3.39: effetti di interazione (relativi) fra l'acido oleico e la miscela binaria glucosio-glicina verso le varie fasi prodotte dall'HTL di 5% glucosio -5% glicina -5% acido oleico (in peso) a diverse temperature per 1 ora.

In ultima analisi, si può dire che, dal confronto fra le rese massiche verso le varie fasi delle prove binarie e ternarie, ed in particolare fra i loro andamenti, le reazioni di Maillard entrano in competizione con le reazioni di condensazione fra ammoniaca ed ammine con acidi grassi, risultando però predominanti rispetto alle ultime a tutte le temperature.

4. Conclusioni

Il processo di liquefazione idrotermale delle biomasse rappresenta ad oggi una tecnologia molto promettente per la produzione di produzione efficiente di bio-combustibili rinnovabili simili al petrolio greggio e non solo, infatti, le altre fasi del processo come la fase acquosa ed il residuo solido contengono anche molti nutrienti organici ed inorganici che possono essere valorizzati, esempio. per la crescita della biomassa ad come substrati algale o come ammendanti/fertilizzanti per il terreno. Tuttavia, per sfruttare appieno le potenzialità di questo processo risulta necessaria un'adeguata conoscenza di tutti quelli che possono essere i vari meccanismi di reazione che si instaurano durante l'HTL della biomassa reale. Infatti, esistono varie tipologie di feedstock ognuna delle quali presenta una composizione molto diversa dall'altra: l'ottimizzazione dei parametri, sulla base delle interazioni fra tutte le molecole contenute al suo interno, è un aspetto chiave per lo scale-up del processo a livello industriale.

Nel presente lavoro di Tesi, si è andati ad indagare attraverso una campagna sperimentale quelli che sono gli effetti di interazione fra le principali macrobiomolecole in particolare fra lipidi, carboidrati e proteine, utilizzando nello specifico dei composti modello per mettere le basi ad altri futuri progetti di ricerca sull'HTL della biomassa reale. In particolare, la campagna si è focalizzata sull'esplorazione del comportamento dell'acido oleico insieme a glucosio e glicina, sia per mezzo di prove con miscela binaria che con miscela ternaria.

Nello specifico, i test effettuati con solo acido oleico hanno evidenziato una notevole stabilità termica dello stesso fino a temperature pari a 350 °C il quale però, già a 300 °C, va in contro a reazioni di isomerizzazione in particolare verso il suo isomero trans: a 350 °C si ottiene la percentuale di acido elaidico massima nella fase oleosa, pari al 60% del totale. Le prove con miscela binaria di glucosio ed acido oleico hanno evidenziato l'ipotesi che l'isomerizzazione fosse favorita a valori di pH minori, effetto causato dai prodotti di degradazione del glucosio come gli acidi carbossilici a catena corta: si è notato infatti che la frazione di acido elaidico è 5 volte maggiore di quella dell'acido oleico. Anche l'idrogenazione ad acido stearico sembra essere più favorita in queste condizioni. Dal punto di vista delle rese massiche si è registrato un sensibile effetto di sinergia sulla produzione di bio-crude a tutte le temperature. Dalle prove binarie con glicina ed acido oleico si è osservata la formazione di ammidi, in particolare oleilammide e N-alchil-oleilammidi fra cui l'N-metil-oleilammide, preponderante rispetto alle altre. La loro origine è attribuita a reazioni di condensazione fra acidi grassi ed ammoniaca disciolta. Nello specifico si è registrato un andamento con un massimo a 250 °C per quanto riguarda la percentuale di N-metil-oleilammide con una conseguente diminuzione all'aumentare della temperatura: si è ipotizzato, con confronti in letteratura, che le ammidi siano instabili per alte temperature, dove subentrano reazioni di deamidazione e/o idrolisi delle stesse. Tuttavia, non si sono registrati significativi effetti di interazione per quanto riguarda le rese verso le varie fasi del processo. Con le prove a miscela ternaria si è andati invece ad indagare l'influenza dell'acido oleico sulle già note interazioni fra carboidrati e proteine, che prendono il nome di reazioni di Maillard. Confrontando gli effetti di interazione delle prove con glucosio e glicina con quelli delle prove ternarie si può dire che la presenza dell'acido oleico sulla miscela binaria degli altri due durante il processo di HTL non comporti significativi effetti di sinergia o antagonismo verso le varie fasi. Le reazioni di Maillard sembrano dunque essere predominanti in questa configurazione ternaria, ciò nonostante, sono state osservate anche in questo caso ammidi all'interno della fase oleosa. Quest'ultime seguono lo stesso andamento, al variare della temperatura, riscontrato per le prove glicina - acido oleico, tuttavia la loro percentuale è minore, probabilmente a causa della minor disponibilità di azoto che partecipa maggiormente alle reazioni di Maillard. In generale, il prodotto gassoso per tutte le prove consiste essenzialmente in CO_2 , con basse percentuali di CO e H_2 , derivanti dalla decomposizione dei reagenti.

In ultima analisi, si può dire che con questo studio si sono andate ad esplorare solo alcune delle possibili vie di interazione che possono verificarsi durante il processo di HTL della biomassa reale, infatti, lo studio attraverso composti modello permette di analizzare molto meglio quelli che sono casi specifici ma in generale è poco rappresentativo per sistemi più complessi. Il lavoro di Tesi esposto in questa trattazione rimane dunque una solida base di partenza per ricerche future sull'HTL di miscele di composti più complessi, con lo scopo di delucidare sempre meglio tutti i meccanismi finora ancora poco conosciuti ma fondamentali per lo sviluppo del processo su scala industriale.

Bibliografia

- [1] "Data.GISS: GISS Surface Temperature Analysis (v4): Analysis Graphs and Plots." https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs v4/ (accessed Jun. 15, 2022).
- [2] M. R. Hannah Ritchie and P. Rosado, "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions," *Our World in Data*, 2020.
- [3] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzer. Gian-Kasper Plattner. Accessed: Jun. 15, 2022. [Online]. Available: http://www.ipcc.ch.
- [4] "bp energy charting tool | Energy economics | Home." https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-charting-tooldesktop.html#/results/et/prim-cons/unit/EJ/regions/tWORLD/view/line (accessed Jun. 16, 2022).
- [5] M. R. Hannah Ritchie and P. Rosado, "Energy," *Our World in Data*, 2020.
- [6] A. Dimitriadis and S. Bezergianni, "Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, pp. 113–125, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.120.
- [7] Y. Wu *et al.*, "Applications of catalysts in thermochemical conversion of biomass (pyrolysis, hydrothermal liquefaction and gasification): A critical review," *Renew Energy*, vol. 196, pp. 462–481, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.07.031.
- [8] "DIRETTIVA (UE) 2018/2001 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO
 dell'11 dicembre 2018 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili".
- [9] "Wikipedia, the free encyclopedia." https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page
- [10] "Acidi grassi trans: cosa sono, perché fanno male Tuscany Diet." https://www.tuscanydiet.net/2014/06/27/acidi-grassi-trans/ (accessed Sep. 23, 2022).
- [11] M. A. Islam, M. N. Amin, S. A. Siddiqui, M. P. Hossain, F. Sultana, and M. R. Kabir, "Trans fatty acids and lipid profile: A serious risk factor to cardiovascular disease, cancer and diabetes," *Diabetes and Metabolic Syndrome: Clinical Research and Reviews*, vol. 13, no. 2, pp. 1643–1647, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.DSX.2019.03.033.
- [12] U. Risérus, "Trans fatty acids, insulin sensitivity and type 2 diabetes," *Scand J Food Nutr*, vol. 50, no. 4, pp. 161–165, Dec. 2006, doi: 10.1080/17482970601133114.
- [13] S. S. Mader, *Immagini e concetti della biologia*. 2012.
- [14] L. J. Gibson, "The hierarchical structure and mechanics of plant materials," *J R Soc Interface*, vol. 9, no. 76, pp. 2749–2766, Nov. 2012, doi: 10.1098/RSIF.2012.0341.
- [15] L. Serrano, J. A. Cecilia, C. García-Sancho, and A. García, "Lignin Depolymerization to BTXs," *Top Curr Chem*, vol. 377, no. 5, pp. 1–28, Oct. 2019, doi: 10.1007/S41061-019-0251-6/FIGURES/1.

- [16] P. Biller *et al.*, "Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process," *Algal Res*, vol. 1, no. 1, pp. 70–76, May 2012, doi: 10.1016/J.ALGAL.2012.02.002.
- [17] S. Bensaid, R. Conti, and D. Fino, "Direct liquefaction of ligno-cellulosic residues for liquid fuel production," *Fuel*, vol. 94, pp. 324–332, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.FUEL.2011.11.053.
- [18] J. Lu, J. Watson, Z. Liu, and Y. Wu, "Elemental migration and transformation during hydrothermal liquefaction of biomass," 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126961.
- [19] 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.
- [20] J. F. Connolly, "Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Solution Temperatures.," J Chem Eng Data, vol. 11, no. 1, pp. 13–16, Jan. 1966, doi: 10.1021/je60028a003.
- [21] P. Kritzer, "Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, no. 1–2, pp. 1–29, 2004, doi: 10.1016/S0896-8446(03)00031-7.
- [22] H. S. Kambo and A. Dutta, "A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 359–378, May 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2015.01.050.
- [23] S. Nagappan *et al.*, "Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products – A review," *Fuel*, vol. 285, p. 119053, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119053.
- [24] L. L. Schaleger, C. Figueroa, and H. G. Davis, "Direct liquefaction of biomass: results from operation of continuous bench scale unit in liquefaction of water slurries of Douglas fir wood," May 1982. doi: 10.2172/6920702.
- [25] T. P.L. and B. W. L. Jr., "Liquid fuels from wood by continuous operation of the Albany, Oregon biomass liquefaction facility.," 1982, doi: 10.3/JQUERY-UI.JS.
- [26] Y. Dote, S. Sawayama, S. Inoue, T. Minowa, and S. ya Yokoyama, "Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction," *Fuel*, vol. 73, no. 12, pp. 1855–1857, Dec. 1994, doi: 10.1016/0016-2361(94)90211-9.
- [27] P. E. Savage, "Algae Under Pressure and in Hot Water," *Science (1979)*, vol. 338, no. 6110, pp. 1039–1040, Nov. 2012, doi: 10.1126/science.1224310.
- [28] L. G. Alba *et al.*, "Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept," *Energy Fuels*, vol. 26, pp. 642–657, 2012, doi: 10.1021/ef201415s.
- [29] D. C. Hietala, J. L. Faeth, and P. E. Savage, "A quantitative kinetic model for the fast and isothermal hydrothermal liquefaction of Nannochloropsis sp.," *Bioresour Technol*, vol. 214, pp. 102–111, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.067.
- [30] H. J. Huang and X. Z. Yuan, "Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 49, pp. 59–80, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.PECS.2015.01.003.

- [31] T. Rogalinski, K. Liu, T. Albrecht, and G. Brunner, "Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water," *J. of Supercritical Fluids*, vol. 46, pp. 335–341, 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2007.09.037.
- [32] 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.
- [33] R. L. Holliday, J. W. King, and G. R. List, "Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- And Supercritical Water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 36, no. 3, pp. 932–935, 1997, doi: 10.1021/ie960668f.
- [34] J. W. King, R. L. Holliday, and G. R. List, "Hydrolysis of soybean oil . in a subcritical water flow reactor," *Green Chem.*, vol. 1, no. 6, pp. 261–264, 1999, doi: 10.1039/A908861J.
- [35] P.-Q. Yuan, C.-C. Zhu, Y. Liu, F. Bai, Z.-M. Cheng, and W.-K. Yuan, "Solvation of hydrocarbon radicals in sub-CW and SCW: An ab initio MD study," *J Supercrit Fluids*, vol. 58, no. 1, pp. 93–98, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.supflu.2011.05.006.
- [36] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, and C. Mas, "Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water," *J Supercrit Fluids*, vol. 22, no. 1, pp. 37–53, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0896-8446(01)00105-X.
- [37] H. Y. Shin, J. H. Ryu, S. Y. Park, and S. Y. Bae, "Thermal stability of fatty acids in subcritical water," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 98, pp. 250–253, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2012.08.003.
- [38] M. Watanabe, T. Iida, and H. Inomata, "Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water," *Energy Convers Manag*, vol. 47, no. 18–19, pp. 3344–3350, 2006, doi: 10.1016/j.enconman.2006.01.009.
- [39] J. Yang, Q. (Sophia) He, H. Niu, K. Corscadden, and T. Astatkie, "Hydrothermal liquefaction of biomass model components for product yield prediction and reaction pathways exploration," *Appl Energy*, vol. 228, pp. 1618–1628, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.142.
- [40] 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, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.028.
- [41] 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.
- [42] Y. Li, S. Leow, A. C. Fedders, B. K. Sharma, J. S. Guest, and T. J. Strathmann, "Quantitative multiphase model for hydrothermal liquefaction of algal biomass," vol. 19, p. 1163, 2017, doi: 10.1039/c6gc03294j.
- [43] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, "Modelling and Predictive Study of Hydrothermal Liquefaction: Application to Food Processing Residues," *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, no. 6, pp. 2087–2107, Sep. 2017, doi: 10.1007/S12649-016-9726-7/FIGURES/11.
- [44] Y. Xue, H. Chen, W. Zhao, C. Yang, P. Ma, and S. Han, "A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass," *Int J Energy Res*, vol. 40, no. 7, pp. 865–877, Jun. 2016, doi: 10.1002/ER.3473.

- [45] Z. Zhu, S. S. Toor, L. Rosendahl, and G. Chen, "Analysis of product distribution and characteristics in hydrothermal liquefaction of barley straw in subcritical and supercritical water," *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 737–743, Oct. 2014, doi: 10.1002/EP.11977.
- [46] 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/ASSET/IMAGES/LARGE/IE960250HF00009.JPEG.
- [47] B. M. Kabyemela, M. Takigawa, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, "Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub-and Supercritical Water," 1998, Accessed: Sep. 07, 2022. [Online]. Available: https://pubs.acs.org/sharingguidelines
- [48] F. Wang et al., "Hydrothermal liquefaction of Litsea cubeba seed to produce bio-oils," Bioresour Technol, vol. 149, pp. 509–515, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.09.108.
- [49] Y. Qu, X. Wei, and C. Zhong, "Experimental study on the direct liquefaction of Cunninghamia lanceolata in water," *Energy*, vol. 28, no. 7, pp. 597–606, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0360-5442(02)00178-0.
- [50] B. E. Eboibi, D. M. Lewis, P. J. Ashman, and S. Chinnasamy, "Effect of operating conditions on yield and quality of biocrude during hydrothermal liquefaction of halophytic microalga Tetraselmis sp.," *Bioresour Technol*, vol. 170, pp. 20–29, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.083.
- [51] K. Anastasakis and A. B. Ross, "Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga Laminaria Saccharina: Effect of reaction conditions on product distribution and composition," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 7, pp. 4876–4883, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.01.031.
- [52] B. Jin, P. Duan, Y. Xu, F. Wang, and Y. Fan, "Co-liquefaction of micro- and macroalgae in subcritical water," *Bioresour Technol*, vol. 149, pp. 103–110, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.045.
- [53] S. Xiu and A. Shahbazi, "Bio-oil production and upgrading research: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7, pp. 4406–4414, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.028.
- [54] A. Galadima and O. Muraza, "Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 12–23, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.030.
- [55] B. Hao, D. Xu, G. Jiang, A. Sabri, Z. Jing, and Y. Guo, "Green Chemistry TUTORIAL REVIEW Chemical reactions in the hydrothermal liquefaction of biomass and in the catalytic hydrogenation upgrading of biocrude," 2021, doi: 10.1039/d0gc02893b.
- [56] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," 2006, doi: 10.1021/cr068360d.
- [57] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Appl Catal A Gen*, vol. 407, no. 1–2, pp. 1–19, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2011.08.046.
- [58] M. Saber, B. Nakhshiniev, and K. Yoshikawa, "A review of production and upgrading of algal bio-oil," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 918–930, May 2016, doi: 10.1016/J.RSER.2015.12.342.

- [59] A. Oasmaa and S. Czernik, "Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilssState of the Art for the End Users," 1999, doi: 10.1021/ef980272b.
- [60] F. H. Mahfud, Melián-Cabrera, R. Manurung, and H. J. Heeres, "Biomass to fuels upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 85, no. 5 B, pp. 466– 472, 2007, doi: 10.1205/PSEP07013.
- [61] X. Xu, C. Zhang, Y. Zhai, Y. Liu, R. Zhang, and X. Tang, "Upgrading of Bio-Oil Using Supercritical 1-Butanol over a Ru/C Heterogeneous Catalyst: Role of the Solvent," 2014, doi: 10.1021/ef500968a.
- [62] P. Duan and P. E. Savage, "Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 2, pp. 1899–1906, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2010.08.013.
- [63] "Handbook of analytical derivatization reactions. By DANIEL R. KNAPP. Wiley, One Wiley Drive, Somerset, NJ 08873. 1979. 741pp.," *J Pharm Sci*, vol. 69, no. 5, p. 619, 1980, doi: https://doi.org/10.1002/jps.2600690549.
- [64] "Agilent 5975C TAD Series GC/MSD System Data Sheet".
- [65] "Shimadzu |." https://www.shimadzu.it/
- [66] "AMMONIA (Rapid) ASSAY PROCEDURE", [Online]. Available: www.megazyme.com
- [67] 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.
- [68] P. Albrand, C. Julcour, F. Veyrine, and A.-M. Billet, "Sunflower oil hydrogenation mechanisms and kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, p. 129854, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129854.
- [69] 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.
- [70] 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, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.CARRES.2013.08.029.
- [71] L. Leucci, "POLITECNICO DI TORINO Liquefazione idrotermale di biomasse per la produzione di bio-olio".
- [72] M. Žula, M. Grilc, and B. Likozar, "Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena," *Chemical Engineering Journal*, vol. 444, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.136564.
- [73] 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.
- [74] J. Lu, Z. Liu, Y. Zhang, and P. E. Savage, "Synergistic and Antagonistic Interactions during Hydrothermal Liquefaction of Soybean Oil, Soy Protein, Cellulose, Xylose, and

Lignin," ACS Sustain Chem Eng, vol. 6, no. 11, pp. 14501–14509, Nov. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03156.

- [75] Y. Chen, C. Wang, W. Lu, and Z. Yang, "Study of the co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil for hydrocarbon oil production," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 12, pp. 4600–4607, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2010.01.071.
- [76] W. Abdelmoez, H. Yoshida, and T. Nakahasi, "Pathways of amino acid transformation and decomposition in saturated subcritical water conditions," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8, no. 1, Jul. 2010, doi: 10.2202/1542-6580.1903/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [77] D. K. Alargov, S. Deguchi, K. Tsujii, and K. Horikoshi, "REACTION BEHAVIORS OF GLYCINE UNDER SUPER-AND SUBCRITICAL WATER CONDITIONS," 2002.
- [78] B. R. T. Simoneit, A. I. Rushdi, M. R. B. Abas, and B. M. Didyk, "Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning," *Environ Sci Technol*, vol. 37, no. 1, pp. 16–21, Jan. 2003, doi: 10.1021/ES020811Y/ASSET/IMAGES/LARGE/ES020811YF00005.JPEG.
- [79] S. Chiaberge *et al.*, "Amides in Bio-oil by Hydrothermal Liquefaction of Organic Wastes: A Mass Spectrometric Study of the Thermochemical Reaction Products of Binary Mixtures of Amino Acids and Fatty Acids," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 9, pp. 5287–5297, Sep. 2013, doi: 10.1021/ef4009983.
- [80] S. Changi, M. Zhu, and P. E. Savage, "Hydrothermal Reaction Kinetics and Pathways of Phenylalanine Alone and in Binary Mixtures," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 9, pp. 1743– 1757, Sep. 2012, doi: 10.1002/CSSC.201200146.
- [81] 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.
- [82] Y. Fan, U. Hornung, K. Raffelt, and N. Dahmen, "The influence of lipids on the fate of nitrogen during hydrothermal liquefaction of protein-containing biomass," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 147, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104798.
- [83] R. Posmanik, D. A. Cantero, A. Malkani, D. L. Sills, and J. W. Tester, "Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 119, pp. 26–35, 2017, doi: 10.1016/j.supflu.2016.09.004.
- [84] I. A. Basar, H. Liu, H. Carrere, E. Trably, and C. Eskicioglu, "A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications," *Green Chemistry*, vol. 23, no. 4, pp. 1404–1446, 2021, doi: 10.1039/D0GC04092D.
- [85] 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", doi: 10.1021/ie9014809.
- [86] R. A. Buffo and C. Cardelli-Freire, "Coffee flavour: An overview," *Flavour Fragr J*, vol. 19, no. 2, pp. 99–104, Mar. 2004, doi: 10.1002/FFJ.1325.
- [87] X. Tang, C. Zhang, Z. Li, and X. Yang, "Element and chemical compounds transfer in bio-crude from hydrothermal liquefaction of microalgae," *Bioresour Technol*, vol. 202, pp. 8–14, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2015.11.076.

[88] "Parr Instrument Company." https://www.parrinst.com/

Appendice



Figura A.1: andamento della temperatura e della pressione all'interno del reattore batch Parr 4575A HP/HT durante una generica prova di HTL in fase di riscaldamento (in questo caso $T_{set-point} = 300$ °C).



Figura A.2: andamento della temperatura e della pressione all'interno del reattore batch Parr 4575A HP/HT durante una generica prova di HTL in fase di raffreddamento (in questo caso $T_{set-point} = 300$ °C).

Ringraziamenti

Ai miei genitori, grazie per essermi stati sempre vicini anche quando ero più lontano da casa, per avermi fatto sentire sempre sereno e non avermi mai fatto mancare nulla, tutto ciò è merito vostro.

A Marta, il mio amore e anche l'unica persona in grado di sopportarmi e starmi vicino quando più ne ho bisogno, senza mai dubitare di me... c'è poco da dire, senza di te, non ce l'avrei mai fatta.

Alla mia famiglia, Marti, Fra, a tutti i miei zii, i miei nonni, tutti i miei cugini e i miei splendidi nipotini, grazie per aver sempre creduto in me fin dall'inizio e riempirmi di gioia.

Ai miei amici, che per ringraziarli non basterebbero 100 pagine e come una seconda famiglia ci sono sempre stati.

Per ultimo, ma non meno importante, un grazie al Professor Pirone e al Professor Bensaid per avermi dato l'opportunità di lavorare a questo progetto sperimentale dal quale ho imparato moltissimo. Infine, grazie anche ad Edoardo per avermi seguito costantemente durante la campagna sperimentale con grande professionalità e avermi condotto a questo traguardo.