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

Ottimizzazione dell'aqueous phase reforming di glicerolo e dei reflui dell'HTL tramite applicazione della response surface methodology



Relatori Prof. Samir BENSAID Prof. Raffaele PIRONE Ing. Giuseppe PIPITONE **Candidato** Niccolò BENELLA

Dicembre 2022

Indice

El	enco	delle tabelle	V
El	enco	delle figure	VI
A	croni	mi v	III
1	Intr	oduzione	1
	1.1	Gestione delle acque reflue	1
	1.2	Limitazioni dei combustibili fossili	5
	1.3	Biomasse	9
		1.3.1 Biodiesel	12
		1.3.2 Liquefazione Idrotermale	13
	1.4	Aqueous Phase Reforming	15
		1.4.1 Termodinamica e cinetica	15
		1.4.2 Catalizzatore	18
		1.4.3 Possibili applicazioni	21
	1.5	Response Surface Methodology	23
		1.5.1 Aspetti generali	23
		1.5.2 Analisi della varianza (ANOVA)	26
		1.5.3 Design sperimentale	28
	1.6	Obiettivo della tesi	30
2	Mat	eriali e metodi	31
	2.1	Materiali	31
	2.2	Test catalitici	31
		2.2.1 Reattore	32
	2.3	Tecniche di analisi	34
		2.3.1 Micro-GC	34
		2.3.2 HPLC	34
	2.4	Parametri di interesse	35
	2.5	Design Expert	37

3	Rist	ıltati sperimentali	39	
	3.1	APR della miscela sintetica	39	
		3.1.1 Influenza delle variabili operative	39	
		3.1.2 ANOVA	45	
		3.1.3 Validazione e ottimizzazione	48	
	3.2	APR del glicerolo	50	
		3.2.1 Influenza delle variabili operative	50	
		3.2.2 ANOVA	55	
		3.2.3 Validazione e ottimizzazione	58	
4	Con	clusioni	61	
Bi	Bibliografia			

Elenco delle tabelle

1.1	Maggiori scarti agricoli disponibili a livello mondiale [19]	9
1.2	Andamento attuale e variazione prevista dell'utilizzo di biomasse	
	durante 25 anni. I valori sono espressi in percentuale rispetto al	
	totale (100%) [19]	10
1.3	Analisi della varianza per la significatività della regressione e della	
	mancanza di adattamento	27
1.4	Box-Behnken design per un modello del secondo ordine e tre variabili.	29
2.1	Composizione in g/L dei composti costituenti la miscela sintetica. $% f(x)=\int f(x) dx$.	31
2.2	Composizione in g/L del composto modello (glicerolo)	32
2.3	Composizione $\%$ wt. relativa tra i componenti	32
2.4	Stechiometria della reazione di APR per i composti presenti nelle	
	alimentazioni utilizzate [5]	36
2.5	Bilanci sul carbonio in ingresso ed in uscita dal reattore, per la	
	miscela sintetica (270 °C, 0.5 mL/min, 10 g/L) e per il glicerolo (270	
	°C, 0.75 mL/min, 10 g/L)	37
3.1	Conversione dei composti (%) della miscela sintetica. \ldots \ldots \ldots	42
3.2	Tabella ANOVA per la resa in idrogeno. .	46
3.3	Tabella ANOVA per la conversione di carbonio a gas	46
3.4	Punti di convalida per l'APR della miscela sintetica	48
3.5	Box-Behnken dell'APR della miscela sintetica	49
3.6	Aumento di resa in idrogeno, di conversione del glicerolo, del rapporto	
	H_2/CO_2 e di selettività a propilen glicole (PG) in funzione di una	
	variazione dei parametri operativi	52
3.7	Tabella ANOVA per la resa in idrogeno. .	56
3.8	Tabella ANOVA per la conversione di carbonio a gas	56
3.9	Punti di convalida per l'APR del glicerolo	58
3.10	Box-Behnken dell'APR del glicerolo.	59

Elenco delle figure

1.1	Percentuale di acque reflue domestiche raccolte nel mondo (2020). Fosse settiche (viola), fognature (celeste), totale (blu) [3]	3
1.2	Percentuale di acque reflue trattate in modo sicuro (2020). >75- 100% (verde), >50-75% (giallo), 0-50% (rosso), dati non disponibili	
	(grigio) [3]	3
1.3	Confronto dei consumi globali di energia primaria [9]	6
1.4	Temperature medie stagionali negli Stati Uniti (1896-2021) [13]	$\overline{7}$
1.5	Tecniche di conversione di residui agricoli in biocombustibili (adat-	
	tata da [29]). \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	11
1.6	Reazione di transesterificazione (adattata da [31])	12
1.7	Energia libera di Gibbs per il reforming in fase vapore di alcani e alcoli leggeri, water-gas shift e pressione di vapore degli alcoli (linee	
	tratteggiate)[36].	16
1.8	Cammini di reazione dell'APR del glicerolo [38]	17
1.9	Velocità della reazione di rottura del legame C-C (grigio), della reazione di water-gas shift (bianco), della reazione di metanazione (nero). Possibile confronto di una reazione tra i vari metalli ma non	
	tra le reazioni associate ad un metallo preciso [36]	19
1.10	Influenza del supporto sull'APR del glicole etilenico. Condizioni di	
	reazione: 225 °C, soluzione al 10 w t $\%$ di glicole etilenico [40]	20
1.11	Esempio di un BBD a tre fattori [47]	29
2.1	Reattore PID Microactivity-Efficient MME61020.	33
2.2	Schema del separatore gas-liquido definito su ASPEN plus	37
2.3	Design Expert	38
3.1	Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di temperatura (°C) e portata (mL/min).	40
3.2	Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di	
	temperatura (°C) e concentrazione (g/L)	40

3.3	Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di portata	
	(mL/min) e concentrazione (g/L)	41
3.4	Effetto della temperatura (sinistra) e della portata (destra). I picchi	
	si riferiscono a: glicolico (1), lattico (2), glicerolo (3), acetico (4),	
	propionico (5) e metanolo (6). \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	42
3.5	Effetto della concentrazione. I picchi si riferiscono a: glicolico (1),	
	lattico (2) , glicerolo (3) , acetico (4) , propionico (5) e metanolo (6) .	43
3.6	Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al	
	variare di temperatura (°C) e portata (mL/min). $\ldots \ldots \ldots$	44
3.7	Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al	
	variare di temperatura (°C) e concentrazione (g/L)	45
3.8	Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al	
	variare di portata (mL/min) e concentrazione (g/L)	45
3.9	Parity plot relativi all'APR della miscela sintetica	47
3.10	Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di	
	temperatura (°C) e portata (mL/min). $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	50
3.11	Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di	
	temperatura (°C) e concentrazione ($\%$ wt.).	51
3.12	Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di portata	
	(mL/min) e concentrazione (% wt.)	51
3.13	Effetto della temperatura (sinistra) e della portata (destra)	53
3.14	Effetto della concentrazione	53
3.15	Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al	
	variare di temperatura (°C) e portata (mL/min). $\ldots \ldots \ldots$	54
3.16	Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al	
	variare di temperatura (°C) e concentrazione ($\%$ wt.)	54
3.17	Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al	
	variare di portata (mL/min) e concentrazione ($\%$ wt.)	55
3.18	Parity plot relativi all'APR del glicerolo.	57

Acronimi

\mathbf{APR}

aqueous phase reforming

BBD

Box-Behnken design

\mathbf{COD}

domanda chimica di ossigeno

FAME

metil-estere di acidi grassi

GHG

greenhouse gas

\mathbf{HTL}

liquefazione idrotermale

NID

normalmente ed indipendentemente distribuito

\mathbf{PEM}

proton exchange membrane

\mathbf{PG}

propilen glicole

\mathbf{PSA}

pressure swing adsorption

RSM

 $response \ surface \ methodology$

WGS

water-gas shift

Capitolo 1 Introduzione

1.1 Gestione delle acque reflue

La popolazione mondiale odierna è di 8 miliardi di persone, e sta continuando a crescere, concentrandosi sempre più nei centri urbani. Fino al 2100 continuerà ad aumentare, toccando gli 8.5 miliardi nel 2030, i 9.7 miliardi nel 2050 e i 10.4 miliardi nel 2100. L'aumento della popolazione porta con se due grandi problemi: il primo riguarda l'aumento di rifiuti prodotti ogni anni, mentre il secondo l'aumento dell'energia richiesta per soddisfare il fabbisogno energetico mondiale. Vengono prodotti miliardi di tonnellate di rifiuti ogni anno, che comprendono fanghi e acque reflue. Il potenziale di tali scarti dipende dal contesto, infatti possono essere raccolti oppure no, trattati o addirittura essere usati direttamente o indirettamente. In letteratura, i dati sulle portate in gioco sono pochi e presentano lacune a livello globale. Nell'ultimo decennio, organizzazioni come FAO attraverso AQUASTAT, UN-Habitat e il Global Water Intelligence (GWI) hanno permesso l'aggiornamento di tali dati.

Reflui e fanghi urbani contengono risorse valorizzabili, come acqua, materia organica, energia e nutrienti (e.g. azoto e fosforo) che possono essere recuperate per scopi economici, sociali ed ambientali. Tuttavia, la mancanza di dati a livello globale sulle portate in gioco non è sufficiente a poter quantificare tali risorse.

Il contenuto di acqua all'interno dei fanghi puri è circa il 98% rendendo il compostaggio inadatto e il trasporto difficile. Con la sedimentazione si può arrivare ad una percentuale di acqua di circa il 90%, e tramite essiccamento anche del 20%.

Le informazioni sui livelli attuali di generazione dei reflui e sul trattamento che ne dovrebbe derivare sono decisamente importanti per lo sviluppo di politiche nazionali e piani d'azione, ma purtroppo i dati non sono costantemente monitorati, portando ad una scarsità di conoscenza nel settore [1].

Il forte incremento dell'industrializzazione ha portato ad una crescita della

produzione di acque reflue, ovvero sottoprodotti dell'attività umana, ma ci troviamo in un mondo dove, anche se sviluppo tecnologico e capacità di ricerca hanno portato a grandi cose, se si affronta il problema di tali rifiuti ci si ritrova a fronteggiare un'apatia generale nei suoi confronti. Anche ai giorni nostri, circa l'80% di tutte le acque di scarto viene direttamente scaricato nell'ambiente senza nessun trattamento, causando inquinamento dell'acqua ed impattando sulla sostenibilità ambientale, salute umana ed economia. La concezione sulle acque reflue deve cambiare se si vogliono fare dei passi in avanti e valorizzare tale scarto, ma per prima cosa bisogna dare una loro definizione.

Sulla base della loro origine possono essere divise in:

- domestiche e comunali.
- industriali.
- agricole.

Possono essere considerate anche come una combinazione di una o più categorie:

- Effluenti domestici che comprendono:
 - Acque nere (urina, escrementi e fanghi associati).
 - Acque grigie (da cucine e bagni).
- Acque da istituzioni e imprese commerciali, inclusi gli ospedali.
- Effluenti industriali, acque piovane e deflusso urbano.
- Deflusso agricolo, orticolo e dall'acquacoltura.

In Fig. 1.1 sono riportate le percentuali di acque reflue domestiche raccolte a livello mondiale [2].

Globalmente, il 5-20% di tutte le acque viene utilizzato nelle industrie, ma a causa di diversi governi, esecuzioni e politiche locali nelle differenti aree, c'è un divario enorme nel controllo delle acque reflue associate, andando dall'inesistente per le nazioni sottosviluppate o in via di sviluppo, all'elevato controllo nei paesi sviluppati. Si stima che quasi il 70% di tutti gli scarti industriali nei paesi in via di sviluppo viene scaricato senza aver subito trattamenti. Ogni settore produce reflui con composizione propria e questo richiede sistemi di trattamento diversi. Quelli provenienti dall'industria della cellulosa e della carta sono composti da un alto contenuto di sostanze clorurate, mentre quelli dall'industria del latte contengono soprattutto zuccheri, proteine e grassi. Altri settori come l'energetico, il tessile, del ferro e dell'acciaio, del cibo e delle miniere hanno tutti caratteristiche specifiche dei loro scarti. Questo pone dei seri problemi per quei paesi in via di sviluppo che non



Figura 1.1: Percentuale di acque reflue domestiche raccolte nel mondo (2020). Fosse settiche (viola), fognature (celeste), totale (blu) [3].

riescono ad avere un adeguato setup industriale per un appropriato trattamento [2].

Il settore del cibo, insieme a quello agricolo, producono una grande quantità di reflui. Un esempio è l'industria della birra, che oltre a consumare molta acqua pulita, è colpevole di produrne altrettanta contaminata (3-10 litri di reflui per litro di birra) [4]. In Fig. 1.2 sono riportate le proporzioni di acque reflue trattate nel mondo.



Figura 1.2: Percentuale di acque reflue trattate in modo sicuro (2020). >75-100% (verde), >50-75% (giallo), 0-50% (rosso), dati non disponibili (grigio) [3].

Tutto questo ha portato alla necessità di controllare e rilevare gli inquinanti che possono portare al danneggiamento dell'ambiente che ci circonda. Nell'Agenda 2030 dell'ONU compaiono infatti due obiettivi riguardanti l'argomento [5]:

- Obiettivo 6: migliorare la qualità dell'acqua eliminando le discariche, riducendo l'inquinamento e il rilascio di prodotti chimici e scorie pericolose, dimezzando la quantità di acque reflue non trattate e aumentando considerevolmente il riciclaggio e il reimpiego sicuro a livello globale.
- Obiettivo 12: raggiungere la gestione eco-compatibile di sostanze chimiche e di tutti i rifiuti durante il loro intero ciclo di vita, e ridurre il loro rilascio in aria, acqua e suolo per minimizzare il loro impatto negativo sulla salute umana e sull'ambiente [6].

L'obiettivo generale della gestione delle acque reflue è uno sviluppo sostenibile che mira alle necessità odierne senza compromettere quelle delle future generazioni, puntando sulla prevenzione invece che sui trattamenti, ovvero sulla promozione di tecnologie pulite.

Ad oggi i processi di trattamento dei reflui sono divisi in:

- Pretrattamento: impiegato per rendere lo scarto compatibile con i processi successivi, come neutralizzazione per l'aggiustamento del pH, addizione di nutrienti, rimozione di inibitori o sostanze tossiche, rimozione di solidi per flottazione, sedimentazione o filtrazione.
- Trattamenti primari: sono una sottocategoria dei metodi di pretrattamento che includono la separazione fisica per filtrazione, dissabbiatura e sedimentazione.
- Trattamenti secondari: sono essenzialmente un processo biologico dopo i trattamenti primari, generalmente di tipo aerobico (ad esempio fanghi attivi).
- Trattamenti terziari: possono raggiungere qualsiasi efficienza di rimozione, e comprendono precipitazione, filtrazione, coagulazione e flocculazione, stripping con aria, scambio ionico, adsorbimento, membrane e nitrificazione/denitrificazione.

La rimozione della materia organica, come per esempio i Composti Organici Volatili (VOC), può richiedere l'ossidazione chimica, l'impiego di carbone attivo, resine polimeriche o persino l'osmosi inversa per una effettiva rimozione. Inoltre, tali sostanze possono causare problemi di cattivo odore, ed ancora più importante, i possibili effetti tossici sull'ambiente acquatico e sulla salute umana ancora non sono stati delineati in maniera precisa [7].

1.2 Limitazioni dei combustibili fossili

Come accennato nella sezione precedente, l'altro grande problema riguarda il soddisfacimento del fabbisogno energetico. I combustibili fossili hanno sempre ricoperto la prima posizione nel consumo di energia primaria a livello globale. Anche se la quota del loro utilizzo è diminuita negli ultimi anni ed è prevista una ulteriore decrescita, comunque continueranno a rivestire il ruolo di leader nel settore dell'energia finché non verranno esplorati nuovi tipi di combustibile. Il consumo totale è cresciuto di circa il 51% tra il 1995 ed il 2015, ed è previsto un ulteriore aumento (18% in più) nel periodo 2015-2035.

Le forme più antiche di energia, come petrolio, gas naturale e carbone, vengono generate e accumulate in riserve sotterranee grazie a processi naturali avvenuti milioni di anni fa. Si prevede che queste fonti di energia si esauriscano a causa dell'aumento della popolazione mondiale e dello sviluppo industriale [8]. A causa di quest'ultimo, numerosi prodotti, come plastiche, tessuti, fertilizzanti e prodotti dall'industria petrolchimica e dell'acciaio, sono stati creati per soddisfare le necessità di oggi. Vengono costruiti sempre più impianti, con conseguente aumento dell'energia richiesta. La popolazione mondiale sta crescendo rapidamente, specialmente nei paesi in via di sviluppo, con un aumento di circa 80 milioni ogni anno. Questo conduce ad una richiesta maggiore di beni e quindi di energia. Inoltre, considerando un equilibrio precario tra domanda e offerta dovuto all'esaurimento delle risorse non rinnovabili, ci si potrebbe trovare ad affrontare dei conflitti di interesse internazionali. Per questo motivo la ricerca di energia rinnovabile e il miglioramento delle tecnologie esistenti sono fondamentali. Tra il 1973 e il 2010, il consumo energetico globale è cresciuto del 186%, mentre la richiesta a livello industriale del 157%. Attualmente, l'energia proviene principalmente dal settore dei combustibili fossili, idroelettrico, nucleare, eolico, solare ed altri rinnovabili.

Il Consiglio Mondiale dell'Energia (WEC) e l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) hanno riportato che la richiesta energetica salirà a più di un terzo entro il 2035 sulla base dei livelli attuali. La domanda globale crescerà per tutte le fonti, compreso il petrolio (13%), carbone (17%), gas naturale (48%), nucleare (66%) e rinnovabili (77%). Il contributo dell'energia rinnovabile, incluso idroelettrico, geotermico e solare, prevede di raggiungere il 30% dell'energia elettrica da fornire entro 11 2035. Tuttavia, l'elettricità generata tramite carbone, gas naturale ed energia nucleare servirà ancora, ed il carbone continuerà ad avere la quota più grande in tale mercato.

Durante gli ultimi due decenni, centinaia di milioni di persone che vivono nei paesi in via di sviluppo, in particolare Cina ed India, hanno avuto accesso ai servizi dell'energia moderna grazie al loro rapido sviluppo economico e crescita urbana. Tuttavia, ci sono ancora 2.6 miliardi di persone che fanno ancora affidamento sull'energia derivante dalla biomassa tradizionale, come legname, per cucinare e



Figura 1.3: Confronto dei consumi globali di energia primaria [9].

riscaldarsi. Inoltre, il Global Energy Assessment (GEA) ha dichiarato che circa nove miliardi di persone avranno bisogno dell'accesso a servizi energetici entro il 2050. L'energia rinnovabile ha recentemente riscontrato una crescita esponenziale nel mercato dell'energia, ma pur sempre rappresentando una piccola parte del totale e non prevedendo un forte impatto nell'immediato futuro. Lo sviluppo di rinnovabili non deve inoltre confrontarsi solo con l'elevata richiesta, ma anche soprattutto con i supporti finanziari e legali provenienti dai governi in via di sviluppo. Infatti, il tasso di crescita del miglioramento di tali tecnologie si è mostrato più basso di quello che ci si aspettava 20 anni fa.

Il combustibile fossile gioca un ruolo fondamentale nella vita come la conosciamo (trasporto, elettricità, riscaldamento) [10]. Tale fonte si crea da processi naturali, ad esempio decomposizione anaerobica di organismi morti come le piante, con esposizione a calore e pressione nella crosta terrestre per milioni di anni. Questo combustibile contiene un'alta percentuale di carbonio, comprendendo carbone, petrolio e gas naturale e ricoprendo un ampio range di sostanze, dai materiali non

volatili composti quasi solo da carbonio puro (e.g. antracite), a quelli volatili con basso rapporto carbonio su idrogeno (e.g. metano) fino ai liquidi (e.g. petrolio) [11].

I combustibili fossili si formano continuamente, ma generalmente ci si riferisce a loro come risorse non rinnovabili perché hanno bisogno di milioni di anni per generarsi, inoltre le riserve conosciute si stanno esaurendo ad un ritmo decisamente più alto di quelle nuove messe a disposizione. La Fig. 1.3 mostra che il consumo di energia globale nel 2015 era diviso in: 32.9% petrolio, 29.2% carbone e 23.9% gas naturale, con un totale dell'86%. Il consumo di energia non fossile nel 2015 era diviso in: 6.8% idroelettrico, 4.4% nucleare, 1.4% eolico, 0.45% solare e altri rinnovabili per un 0.89% [12].

Molto importante è l'impatto dei combustibili fossili sull'ambiente che ci circonda. La combustione di tale fonte produce circa 21.3 miliardi di tonnellate di anidride carbonica (CO_2) all'anno, e i processi naturali riescono ad assorbirne solo una parte, ovvero circa il 50%; quindi ci sono 10.65 miliardi di tonnellate di CO_2 che vengono rilasciate in atmosfera ogni anno. La CO_2 è un noto gas serra che incrementa la forza radiativa dell'atmosfera a causa del suo potenziale di riscaldamento globale, contribuendo all'innalzamento della temperatura. In Fig. 1.4 viene mostrato l'andamento delle temperature medie stagionali negli Stati Uniti, ed in tutti i casi si nota un incremento generale, soprattutto dal 1990.



Figura 1.4: Temperature medie stagionali negli Stati Uniti (1896-2021) [13].

C'è anche un importante collegamento tra energia ed acqua, infatti l'estrazione ed

il processo dei combustibili fossili richiede una grande quantità di acqua, impattando negativamente sulla qualità di quest'ultima.

A causa dei problemi ambientali, il contributo dei combustibili fossili è destinato a calare con una rapida crescita delle risorse rinnovabili [9].

Nella sezione seguente verrà fatta una panoramica sulle biomasse ed i processi di trasformazione ad esse associate, con particolare attenzione alla produzione di biodiesel e alla liquefazione idrotermale.

1.3 Biomasse

Le riserve di combustibili fossili sono quindi non rinnovabili e limitate, inoltre molte ricerche riportano chiari segnali dell'esaurimento in corso di tali risorse. Secondo le stime, le riserve di petrolio recuperabili stanno diminuendo di 4 miliardi di tonnellate all'anno con un possibile termine entro il 2060. Si potrebbero scoprire più riserve entro questo periodo, che allungherebbero la scadenza, tuttavia la minaccia è tutt'ora esistente. Quindi è importante trovare delle alternative energetiche, al tempo stesso rinnovabili e sostenibili.

I prodotti agricoli portano grandi benefici nel limitare la crescita atmosferica della CO_2 , sequestrandola biologicamente, riuscendo a spostare l'attenzione sulla biomassa come possibile risorsa di energia rinnovabile [14].

Ai giorni d'oggi c'è un interesse sempre crescente nell'uso di prodotti agricoli per la preparazione di biodiesel, con emissioni minori rispetto al combustibile tradizionale [15]. E' riportato che entro il 2050 più del 50% dell'energia netta necessaria, nella maggior parte dei paesi sviluppati, sarà fornita dalle biomasse [16], con circa il 75% proveniente dal settore agricolo. Già in Svezia, Danimarca e Polonia, circa il 50% dell'energia richiesta deriva da rinnovabili. La biomassa agricola potrebbe essere sfruttata per la produzione di biocombustibili, garantendo la sicurezza futura dell'energia senza competere con la disponibilità di cibo.

La biomassa viene generata in grande quantità a livello globale, comprendendo mais, grano, riso e canna da zucchero. L'Asia produce la più grande quantità di grano e riso, mentre gli USA di mais e canna da zucchero [17]. Le ricerche degli ultimi 30 anni rivelano un potenziale energetico delle biomasse di 3203 PJ all'anno [18].

Scarti agricoli	Quantità (milioni di tonnellate)
Paglia di grano	354.34
Paglia di riso	731.3
Residui di mais	128.02
Bagassa di canna da zucchero	180.73

 Tabella 1.1: Maggiori scarti agricoli disponibili a livello mondiale [19].

I materiali chiave per la produzione di biocombustibile sono i lignocellulosici, presenti in grandi quantità. In Europa, circa 950 milioni di tonnellate di biomassa vengono generate annualmente, che possono essere sfruttate per la produzione di 300 milioni di tonnellate di combustibile equivalente. Questo significa che la biomassa ha la potenzialità di soddisfare circa il 65% del consumo annuale di greggio in Europa [20].

La biomassa agricola può essere considerata un precursore per produrre energia sostenibile, ma il suo contenuto energetico dipende fortemente dal tipo di specie.

C'è una notevole differenza nell'uso di energia proveniente dalla biomassa tra i paesi sviluppati e quelli in via di sviluppo, rispettivamente 4% e 22%, fenomeno dovuto alle limitazioni imposte nei primi per proteggere l'ambiente [21].

La biomassa agricola può essere utilizzata come fonte di energia in diverse forme, a seconda delle sue proprietà fisiche e chimiche in aggiunta alla sua disponibilità.

A livello mondiale, più del 30% dell'energia domestica usata per cucinare, riscaldare ed illuminare proviene da biomasse, infatti ogni tipologia proveniente dal settore agricolo è adeguata alla produzione di calore e potenza su scala commerciale. In Cina, circa il 37% di tale biomassa viene sfruttata direttamente per cucinare e riscaldare, oltre che per altri usi domestici [22]. Il biogas, derivante sempre dalla biomassa, viene stoccato e trasportato per uso domestico. La Germania possiede circa il 50% degli impianti di produzione di bio-metano basati sulla biomassa agricola.

Tale materiale può essere utilizzato per produrre bio-etanolo, sfruttato come combustibile nelle automobili. La Polonia è un paese leader nel settore, che sfrutta additivi di bio-etanolo nella benzina, ma i due colossi sono USA e Brasile, con una quota di circa l'85% della produzione mondiale di etanolo.

Tabella 1.2: Andamento attuale e variazione prevista dell'utilizzo di biomasse durante 25 anni. I valori sono espressi in percentuale rispetto al totale (100%) [19].

Alternative per l'utilizzo di biomasse	2006	2010	2020	2030
Elettricità	3.8	6.3	14.9	16.1
Calore	94	83.3	71.4	72.3
Biocombustibili	2.2	10.4	15.7	11.6

Un altro importante aspetto è quello della produzione di gas serra (GHG), infatti, la concezione comune è quella che la combustione di biomassa contribuisca al riscaldamento globale. Ciò è vero, ma l'emissione netta di GHG è decisamente inferiore rispetto ai combustibili fossili tradizionali, grazie al carbonio catturato dalla piante durante la loro coltivazione [23]. L'utilizzo di miscele al 10% di etanolo possono diminuire l'emissione di GHG di circa il 12%-19% rispetto ai combustibili fossili. Similmente, la combustione di una miscela all'85% di etanolo può ridurre le emissioni di NO_x del 10% rispetto ai carburanti classici [24]. I biocombustibili tradizionali sono prodotti a partire dalla biomassa derivante dai raccolti di cibo. Al momento, la prima generazione di biocombustibili sembra non avere giustificazioni a causa della pressione che mette sugli alimenti [25]. Tuttavia, con la seconda generazione vengono sfruttate biomasse di tipo non-alimentare, che possono oltrepassare il problema della precedente [26].

La coltivazione di tale tipo di biomassa utilizza terra e acqua, che potrebbero coincidere con quelli necessari alla coltivazione di alimenti, tuttavia, molti dei raccolti per la produzione di biocombustibili possono crescere anche in posti aridi e sterili che non hanno molto potenziale agricolo [27].

Ci sono diversi processi termochimici in grado di trasformare la biomassa in prodotti di maggiore interesse, come gassificazione, pirolisi e combustione. Questi prodotti possono essere sfruttati per generare energia e per produrre carburanti e composti chimici, utilizzando metodi chimici o biologici [28]. La conversione della biomassa avviene principalmente tramite combustione, gassificazione, pirolisi, idrolisi enzimatica, fermentazione microbica, digestione anaerobica e processi chimici come la transesterificazione (Fig. 1.5).



Figura 1.5: Tecniche di conversione di residui agricoli in biocombustibili (adattata da [29]).

Un altro processo è la liquefazione idrotermale (HTL), opzione eccellente per convertire materiale lignocellulosico in combustibile poiché il sistema non richiede l'essiccamento della biomassa, riuscendo a produrre un combustibile di buona qualità, con proprietà simili a quelle dell'olio di pirolisi. Tuttavia, il processo richiede importanti spese energetiche dovute alle alte pressioni in gioco [19].

1.3.1 Biodiesel

Come descritto precedentemente, la produzione di combustibili alternativi riveste un ruolo sempre più importante [30]. Uno di questi è il biodiesel, generalmente prodotto da olio vegetale o grassi animali i cui costituenti principali sono i trigliceridi. La reazione alla base del processo è la transesterificazione di grassi e oli vegetali in presenza di un catalizzatore. Il biodiesel porta il nome di *metil – estere di acidi grassi*, solitamente abbreviato con "FAME". Un comune metodo di produzione prevede il mixing di scarti di oli vegetali e grassi con il catalizzatore ed il metanolo (o etanolo) nelle proporzioni appropriate, tipicamente 87% olio, 1% catalizzatore (NaOH), e 12% alcol. Viene preferito metanolo poiché reagisce facilmente ed è meno costoso di molti altri alcoli. Possono essere utilizzati sia catalizzatori acidi che basici, ma quest'ultimi sono quelli più comuni. L'NaOH non è riciclabile, quindi si utilizza un'alimentazione "non-green" per produrre del biodiesel "green". Negli ultimi anni la ricerca si è indirizzata proprio verso la produzione di catalizzatori riciclabili con lo scopo di creare prodotti totalmente "green" [31].

La reazione è reversibile, per cui si utilizza un eccesso di metanolo tra il 60% e il 200%. I tempi di reazione sono di circa 1 ora a 60° C [32].

La figura 1.6 mostra la reazione di conversione dei trigliceridi in biodiesel, e il suo sottoprodotto, il glicerolo. Il glicerolo non può essere sfruttato come combustibile



Figura 1.6: Reazione di transesterificazione (adattata da [31]).

per il trasporto, il che rende il suo smaltimento il principale problema.

Un percorso alternativo in fase di sviluppo per il biodiesel prevede una reazione non catalitica, dove la transesterificazione dei trigliceridi avviene con metanolo supercritico (circa 293°C, 8.1 MPa). Quest'ultimo può essere riciclato e riutilizzato, ma per fare ciò il processo deve avvenire ad alte temperature e pressioni. La reazione ha luogo in un letto fisso o fluidizzato, dove con quest'ultimo si ha il vantaggio dell'efficiente rimozione del calore di reazione.

Il biodiesel, come accennato, genera una gran quantità (circa il 10%) di glicerolo $(HOCH_2CH[OH]CH_2OH)$ come sottoprodotto che viene inserito nel mercato. Per esempio, ogni chilogrammo di biodiesel produce 0.1 kg di glicerolo. Se prodotto con

la giusta purezza (>99%), il glicerolo può essere venduto per il settore cosmetico e farmaceutico, ma il loro mercato non è abbastanza grande da assorbirlo tutto. Altre usi commerciali sono:

- Conversione catalitica del glicerolo in biogas (miscela di metano ed anidride carbonica).
- Reforming in fase liquida o gas per produrre idrogeno.

C'è un elevato numero di prodotti chimici che possono essere potenzialmente prodotti a partire da glicerolo, tramite processi di ossidazione (per ottenere acido glicerico e diidrossiacetone), transesterificazione, esterificazione, idrogenolisi, carbossilazione, disidratazione catalitica, pirolisi e gassificazione [31].

Mentre il reforming in fase gas è stato ampliamente studiato, negli ultimi anni la ricerca si è soffermata su alternative che evitano la vaporizzazione di elevate quantità di acqua, e quindi un minor consumo di energia [30].

1.3.2 Liquefazione Idrotermale

Ci sono diverse strade per la conversione delle biomasse, ed una di queste è la liquefazione idrotermale (HTL), sfruttata per ottenere un intermedio energetico chiamato biocrude, con un contenuto di ossigeno che dipende dalla natura della biomassa di partenza.

Uni dei più grandi vantaggi dell'HTL, rispetto a processi come la pirolisi, è la possibilità di trattare materia con un alto contenuto di umidità, anche fino al 90%, eliminando la necessità di pretrattamenti come l'essiccamento [33].

L'HTL è un processo dove la biomassa è combinata con acqua per formare uno slurry, il quale è pompato all'interno di un reattore in fase condensata [34]. Le condizioni operative prevedono medie temperature combinate ad alte pressioni (250-400 °C; 4-30 MPa), con tempi di residenza inferiori ad 1 h [35].

L'HTL, oltre al biocrude, produce anche una fase gassosa ricca in CO_2 , una fase solida contenente la materia inorganica nell'alimentazione ed una fase acquosa che presenta idrocarburi ossigenati a catena corta che non sono solubili nella fase organica. Uno degli aspetti più importanti per lo sviluppo di tale processo è la necessità di ricircolare l'acqua di scarto per minimizzare la portata di make-up da sorgenti esterne.

In generale, tali acque contengono il 2 wt.% del carbone organico, tuttavia, bisogna soffermarsi su un altro dato, ovvero sulla frazione di carbonio che finisce nella fase acquosa rispetto a quello presente nella biomassa di partenza che è circa 28-45 wt.%. Questa informazione non è solo importante per capire che bisogna sfruttare i composti organici presenti in tale scarto, ma fa notare la necessità di trattare tale fase per poterla ricircolare all'inizio del processo [33]. La caratterizzazione della fase acquosa derivante dall'HTL della lignina riporta che essa è costituita principalmente da:

- Acidi carbossilici (acetico, glutarico, propionico e succinico).
- Idrossiacidi (glicolico e lattico).
- Metanolo.
- Glicerolo.

Si trovano disciolti anche degli aromatici ossigenati, come catecolo, fenolo, guaiacolo e siringolo, derivanti dalla depolimerizzazione della struttura aromatica della lignina e dalla loro parziale solubilizzazione nella frazione acquosa. L'acido lattico non viene prodotto durante la reazione, bensì era già presente nella biomassa di partenza a causa della fermentazione avvenuta allo step precedente. La degradazione del glucosio in mezzi neutri o alcalini porta alla produzione di acido acetico. Anche la presenza di metanolo è un indice della depolimerizzazione della lignina [35].

I due principali sottoprodotti della produzione di biodiesel e dell'HTL della lignina sono rispettivamente il glicerolo e la fase acquosa contenente composti ossigenati. Una reazione che mostra alto potenziale per la valorizzazione di tali scarti è l'aqueous phase reforming (APR), i cui aspetti principali verranno illustrati nella sezione seguente.

1.4 Aqueous Phase Reforming

1.4.1 Termodinamica e cinetica

L'aqueous phase reforming (APR) è una reazione catalitica fatta avvenire ad una temperatura di circa 200 - 270 °C e pressione autogena di 15 - 55 bar. In queste condizioni, l'acqua si trova allo stato liquido, permettendo la produzione di idrogeno evitando l'energia necessaria alla vaporizzazione [5]. Di seguito sono riportate le reazioni di steam reforming (1.1) e Water-Gas Shift (WGS) (1.2) di un generico alcano $C_n H_{2n+2}$.

$$C_n H_{2n+2} + nH_2 O \leftrightarrow nCO + (2n+1)H_2 \tag{1.1}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
 (1.2)

L'equazione 1.3 è la classica stechiometria del reforming di carboidrati, caratterizzati da un rapporto C:O di 1:1.

$$C_n H_{2n} O_n \leftrightarrow nCO + yH_2 \tag{1.3}$$

Segue la reazione di Water-Gas Shift, favorita anch'essa alle condizioni dell'APR. Infine, la 1.4 rappresenta l'equazione somma, che riporta la produzione di idrogeno e anidride carbonica a partire da carboidrati.

$$C_n H_{2n} O_n + n H_2 O \leftrightarrow n C O_2 + (y+n) H_2 \tag{1.4}$$

Nel primo step, la molecola ossigenata si deve adsorbire sulla superficie del catalizzatore. Questo può avvenire sia tramite gli atomi di carbonio sia con quelli di ossigeno. Dipendentemente dalla geometria di adsorbimento, segue la rottura di un legame C-C oppure di uno C-O, producendo rispettivamente H_2 e CO o alcoli. Il monossido di carbonio formato può reagire ulteriormente e dare CO_2 , tramite la reazione di Water-Gas Shift. Gli intermedi alcolici, che si possono formare da processi di deidrogenazione/idrogenazione, subiscono ulteriori reazioni catalitiche che portano alla formazione di alcani. Oltre a tali intermedi ce ne sono altri, come gli acidi organici, che possono generarsi da reazioni di deidrogenazione/riarrangiamento [30].

La buona termodinamica del processo porta a dei vantaggi. La WGS, avvenendo alle stesse condizioni del reforming, permette di ridurre al minimo il contenuto di monossido di carbonio nella corrente di gas in uscita, permettendo l'eventuale utilizzo di idrogeno in una cella a combustibile PEM (Proton Exchange Membrane). L'idrogeno viene prodotto non solo dalla biomassa ma anche dal solvente utilizzato nello step precdente. Inoltre, la miscela in uscita può essere separata tramite Pressure Swing Adsorption (PSA) grazie alle pressioni alle quali è prodotta (15 -55 bar) [5].



Figura 1.7: Energia libera di Gibbs per il reforming in fase vapore di alcani e alcoli leggeri, water-gas shift e pressione di vapore degli alcoli (linee tratteggiate)[36].

In Fig. 1.7 sono mostrate le variazioni dell'energia libera di Gibbs ($\Delta G^{\circ}/RT$) riferite ad una serie di alcani ($CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14}$). Si può notare come lo steam reforming di alcani è favorito termodinamicamente (quindi valori negativi di $\Delta G^{\circ}/RT$) solo a temperature maggiori di 675 K (e superiori a 900 K per il reforming del metano). Sono interessanti i carboidrati, idrocarburi ossigenati aventi un rapporto C:O di 1:1. Composti famosi con tali caretteristiche sono il metanolo (CH_3OH), glicole etilenico ($C_2H_4(OH)_2$), glicerolo ($C_3H_5(OH)_3$) e sorbitolo ($C_6H_8(OH)_6$). In Fig. 1.7 sono riportati anche gli andamenti dello steam reforming associato a questi carboidrati. Si nota che la produzione di CO e H_2 è favorita termodinamicamente a temperature di molto inferiori rispetto a quelle degli alcani con un numero simile di atomi di carbonio. Anche la reazione di WGS (linea grigia in Fig. 1.7) è maggiormente favorita a temperature più basse, rendendo possibile far avvenire le reazioni di reforming e water-gas shift in un unico step.

Lo steam reforming, viene generalmente condotto in fase vapore, tuttavia, se si considerano i carboidrati, potrebbe essere limitato dalla loro pressione di vapore. La Fig. 1.7 riporta gli andamenti del logaritmo della pressione di vapore (in atm) di CH_3OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3 \in C_6H_8(OH)_6$ in funzione della temperatura. Per metanolo, glicole etilenico e glicerolo, il reforming in fase vapore può avvenire intorno ai 550 K (termodinamicamente favorita e pressione di vapore di tali composti maggiore di 1 atm a queste temperature). Mentre per il sorbitolo, il reforming in fase vapore deve essere condotto a circa 750 K.

Tuttavia, oltre alle reazioni primarie di reforming e WGS, diventano importanti anche le reazioni secondarie, legate alla selettività del processo; infatti, H_2 e CO_2 prodotti a bassa temperatura sono termodinamicamente instabili rispetto ad alcani ed acqua [36].

Degli esempi sono l'idrogenazione e l'idrogenolisi del glicerolo a dioli [37].



Figura 1.8: Cammini di reazione dell'APR del glicerolo [38].

Un'altra reazione secondaria è la metanazione di $CO \in CO_2$ (Eq. 1.5 e 1.6), favorita in tali condizioni, riuscendo a spiegare la presenza di CH_4 nella fase gas [39].

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$$
 (1.5)

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{1.6}$$

Per esempio, la costante di equilibrio a 500 K per la conversione di CO_2 e H_2 a metano è dell'ordine di 10¹⁰ per mole di CO_2 [36].

In Fig. 1.8 vengono mostrati i cammini di reazione del glicerolo ad idrogeno e anidride carbonica in presenza di acqua liquida. Nei processi di reforming, i legami C-C vengono rotti portando alla formazione di idrogeno e monossido di carbonio (adsorbito sul sito attivo), che genera CO_2 tramite la reazione di Water-Gas Shift.

Nei cammini a prodotti gassosi si nota come l'atmosfera ricca di idrogeno favorisce le reazioni di metanazione di CO e CO_2 , grazie alle basse temperature dell'APR. D'altra parte, il glicerolo può subire disidratazione e/o idrogenazione/deidrogenazione per produrre composti liquidi come metanolo, etanolo, acetone, acido acetico e glicole propilenico [38].

1.4.2 Catalizzatore

In generale, i catalizzatori attivi per l'APR devono avere una elevata attività catalitica per la reazione di WGS ed un'attività catalitica sufficiente a rompere il legame C-C. I catalizzatori attivi per l'idrogenazione del CO portano ad una minore selettività verso l'idrogeno e alla formazione di alcani leggeri. Supporti acidi in combinazione con un metallo favoriscono le reazioni di disidratazione/idrogenazione, con conseguente consumo di idrogeno. Tra tutti i metalli, nobili e comuni, il platino è il catalizzatore più selettivo per la formazione di idrogeno [37].

Considerando glicole etilenico, il Pt mostra una buona attività catalitica per la rottura del legame C-C, ma non alta come altri metalli (Ru, Ni, Ir e Rh). Tuttavia, un buon catalizzatore non deve essere attivo solamente per la rottura del legame C-C, ma anche per la reazione di Water-Gas Shift, rimuovendo il CO dalla superficie del metallo alle basse temperature della reazione di reforming (Fig. 1.9). Il Cu, tra tutti i metalli, esibisce le più alte velocità per la reazione di WGS (ma nessuna attività per la rottura del legame C-C); anche Pt, Ru e Ni mostrano un'apprezzabile attività per tale reazione. Infine, per ottenere un'alta selettività in idrogeno, il catalizzatore non deve facilitare reazioni parallele indesiderate, come metanazione e sintesi Fischer-Tropsch (Fig. 1.9). Ru, Ni e Rh hanno le più grandi velocità di metanazione, mentre Pt, Ir, e Pd mostrano attività minori verso tale reazione (Fig. 1.9). Quindi, tra tutti i metalli, Pt e Pd sono da preferirsi per la produzione di idrogeno mediante reforming di idrocarburi ossigenati, processo che richiede un'alta attività per la rottura del legame C-C e per la reazione di Water-Gas Shift, e bassa attività per la metanazione [36].



Figura 1.9: Velocità della reazione di rottura del legame C-C (grigio), della reazione di water-gas shift (bianco), della reazione di metanazione (nero). Possibile confronto di una reazione tra i vari metalli ma non tra le reazioni associate ad un metallo preciso [36].

Un altro importante aspetto da analizzare è la dimensione delle particelle di metallo utilizzato come catalizzatore, infatti, l'APR è una reazione che dipende fortemente dalla struttura di esso.

Per esempio, è stato riportato che la selettività ad idrogeno aumenta con il crescere della dimensione delle particelle, senza modificarne la conversione. Altri lavori affermano invece che la selettività è più grande con particelle più piccole, oltre ad una leggere modifica della conversione. Quindi si può notare come non esista un preciso trend sull'influenza della dimensione.

Negli ultimi studi si è osservato che la velocità di produzione di idrogeno, normalizzata per unità di superficie del metallo, aumenta linearmente con la dimensione media della particella.

È stato mostrato che particelle più grandi influenzano la conversione aumentandola (attività), modificando anche la distribuzione dei prodotti (selettività). Piccole particelle favoriscono la deidrogenazione, mentre le grandi la disidratazione.

Generalmente, in catalisi eterogenea viene utilizzato un supporto per la fase

attiva con lo scopo di aumentarne la dispersione.

Per quanto riguarda il supporto, esso può influenzare i siti di idrogenazione, come nel caso dell'APR, dove il sistema Pt/allumina è meno idrogenante rispetto a Pt depositato su silice allumina amorfa a causa di una minore elettronegatività. La



Figura 1.10: Influenza del supporto sull'APR del glicole etilenico. Condizioni di reazione: 225 °C, soluzione al 10 wt % di glicole etilenico [40].

Turnover Frequency (TOF) dell'idrogeno a 225 °C, con supporti per Pt metallico, è stata mostrato essere:

$$TiO_2 > carbone, Al_2O_3 > SiO_2 - Al_2O_3, ZrO_2 > CeO_2, ZnO, SiO_2$$

con Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 che presentano la maggiore selettività [40]. Il carbone attivo presenta un buon compromesso tra diversi parametri: conversione di carbonio a gas, attività e selettività per l'idrogeno ed infine stabilità [41]. Tra tutti i supporti in carbone studiati, il carbone attivo presenta la più alta produzione di gas, mentre l'ossido di grafene la selettività a idrogeno maggiore.

Anche per il supporto diventa rilevante la morfologia, infatti è stato studiato che l'attività aumenta con la diminuzione della dimensione delle particelle, così come anche con pori più stretti. Anche la struttura, 3-D o 2-D, ha un suo impatto. Per esempio, carbone mesoporoso ordinato con struttura 3-D ha permesso una minore sinterizzazione delle particelle di Pt; invece, una configurazione cava mesoporosa favorisce il trasporto di reagenti verso i siti attivi e l'allontanamento dei prodotti da essi [40].

Oltre a quelli a base di carbonio, il supporto con la selettività più alta (>90%) è invece la $\gamma - Al_2O_3$, tuttavia risulta instabile nelle tipiche condizioni di reazione dell'APR [37].

1.4.3 Possibili applicazioni

Oltre ai processi alimentari, ce ne sono altrettanti che generano una grande quantità di effluenti liquidi, come ad esempio il processo dell'HTL di biomassa lignocellulosica. Il contenuto organico può variare in un ampio range (2.38 - 104.2 g/L), così come la Domanda Chimica di Ossigeno (COD) (11.35 - 185 g/L). I composti disciolti nella fase acquosa comprendono alcoli ed acidi carbossilici fino ad arrivare ad ammidi e molecole eterocicliche.

Generalmente, queste correnti hanno un elevato contenuto organico, con presenza di metalli pesanti, inorganici e inquinanti chimici e biologici, e vengono inoltre prodotte in grande quantità. Vengono solitamente trattate tramite diverse tecnologie, come processi fisici, chimici e biologici, per rientrare nei limiti di legge. Processi più avanzati comprendono ozonizzazione, clorurazione e filtrazione tramite carboni attivi e membrane. Una delle problematiche principali è l'incertezza sulla composizione, che dipende fortemente dalla biomassa di partenza e dalle condizioni di reazione.

L'APR può essere sfruttato su miscele costituite da acidi organici e zuccheri, oltre a composti modello come metanolo e glicerolo, producendo due correnti, una gas ed una liquida. La composizione del liquido è complessa e varia con la biomassa utilizzata, mentre quella del gas è principalmente costituita da H_2 , CO_2 , CH_4 , alcani leggeri $(C_2 - C_6)$ e tracce di CO.

L'Aqueous Phase Reforming (APR) viene utilizzato per convertire i composti idrocarburici ossigenati disciolti in acqua in idrogeno, con condizioni moderate rispetto allo steam reforming. La reazione viene solitamente attivata cataliticamente da un metallo nobile supportato (generalmente Pt). Questo processo potrebbe essere sfruttato da quelle industrie che necessitano di ridurre il contenuto organico all'interno dei loro sottoprodotti liquidi, così da rientrare nei limiti di legge ambientali, e contemporaneamente ottenere un prodotto a più alto valore, ovvero H_2 .

Oggigiorno, l'idrogeno viene principalmente prodotto da fonti non rinnovabili e non sostenibili, come lo steam reforming del gas naturale e l'ossidazione parziale della frazione pesante del petrolio. Alternative in fase di ricerca che sfruttano biomassa sono lo steam reforming della frazione acquosa del bio-olio o il reforming supercritico dell'acqua.

L'APR è stato principalmente studiato con composti modello semplici, come glicerolo, metanolo e sorbitolo, ma decisamente meno tramite miscele sintetiche o addirittura acque reflue reali [5].

Il substrato migliore per l'APR dovrebbe contenere un rapporto C:O di 1:1 nella molecola, quindi, risorse rinnovabili facili da trovare, come glicerolo, sorbitolo e glucosio, rappresentano l'alimentazione ideale per questo tipo di reazione [30].

Tra tutte le possibili materie prime, il glicerolo è una risorsa interessante grazie alla sua ampia disponibilità come sottoprodotto derivante dalla produzione di biodiesel. Inoltre, può essere sfruttato non solo come composto modello per studiare la conversione a H_2 e CO_2 , ma anche per dettagliare le trasformazioni chimiche nei diversi alcoli [37].

Per studiare i parametri di interesse di una reazione, come può essere l'APR, è necessario procedere con un approccio critico e non dispendioso. Generalmente, l'influenza di una variabile viene studiata mantenendo fisse tutte le altre, rendendo di difficile comprensione il sistema in esame. In tale contesto, la response surface methodology rappresenta un'ottima soluzione, che verrà dettagliata nella sezione seguente.

1.5 Response Surface Methodology

1.5.1 Aspetti generali

In molte applicazioni, si vuole trovare una relazione tra delle variabili controllabili (fattori) ed una risposta, ma il modello teorico associato può essere non disponibile oppure molto complesso. In questi casi, le informazioni su tale relazione dovrebbero essere ottenute in maniera empirica. La response surface methodology (RSM), introdotta da Box e Wilson, è una collezione di tecniche matematiche e statistiche il cui scopo è quello di analizzare problemi che presentano le difficoltà descritte. Gli obiettivi dell'RSM sono:

- Conoscere ciò che avviene nel dominio di interesse;
- Stimare in maniera affidabile la varibilità sperimentale (errore puro);
- Garantire l'adeguatezza tra il modello proposto e i dati sperimentali (per rendere immediata l'identificazione della mancanza di adattamento (lack of fit));
- Predire la risposta osservata, il più precisamente possibile, nei punti del dominio dove non sono stati fatti esperimenti;
- Mantenere un'alta efficienza in rapporto al costo economico, tempo, e qualsiasi altro tipo di limitazione pratica;
- Rendere facile l'identificazione degli outlier data;
- Rendere possibile il prendere decisioni sotto condizioni incerte, riducendo l'ambiguità;
- Ottimizzare la risposta del sistema.

Si capisce subito che l'RSM consiste in molto di più del model fitting e dell'analisi dei dati, infatti, è diventata uno degli strumenti più importanti nel settore della sperimentazione industriale. A titolo di esempio sono riportati vari tipi di applicazione:

- Ottimizzazione di un reattore industriale di idrogenazione di metilacetilene e propadiene [42].
- Studiare l'effetto del biogas sulle prestazioni ed emissioni di un motore diesel [43].
- Ottimizzazione della miscela di rubbercrete [44].

• Ottimizzazione dell'estrazione di materiale vegetale [45].

Supponiamo di avere una riposta sperimentale di nostro interesse, η , che viene influenzata da k variabili controllate (fattori) U_1, U_2, \ldots, U_k , che varieranno all'interno di uno spazio chiamato dominio sperimentale. Tale dominio è costituito da tutti gli intervalli dei fattori considerati $[U_j^0 - \Delta U_j, U_j^0 + \Delta U_j]$, all'interno del quale vogliamo ottimizzare la nostra risposta. Quest'ultima, viene definita come la misura di interesse del sistema sotto osservazione o controllo.

La relazione tra le variabili e la risposta è descritta da una funzione che identifica il meccanismo fisico del problema in esame:

$$y = f(U_1, U_2, \dots, U_k) + \varepsilon \tag{1.7}$$

Nell'equazione 1.7, ε rappresenta la variabilità associata a fonti che non sono state considerate nel modello f, come l'errore nella determinazione della risposta.

 ε è una variabile casuale che si ipotizza seguire una distribuzione normale con media nulla e varianza σ^2 . Dal momento che il valore medio è zero, il valore previsto E(y) della risposta sperimentale è esattamente la funzione f.

Le variabili U_1, U_2, \ldots, U_k sono i fattori di interesse (o variabili naturali), tuttavia, sono espressi in unità di misura differenti e variano in intervalli diversi l'uno dall'altro. Il problema è quindi l'esistenza di un fattore di scala che impedisce la valutazione dell'importanza di un fattore rispetto all'altro tramite la grandezza dei coefficienti nel modello. Per questo motivo, le variabili naturali sono trasformate linearmente in variabili codificate, X_1, X_2, \ldots, X_k , che sono quantità adimensionali e con lo stesso intervallo. Molti criteri che vengono utilizzati per caratterizzare un design sperimentale non sono invarianti allo scaling, per cui, il design può essere ottimale nelle variabili codificate ma non in quelle naturali. La trasformazione più usata è:

$$X_j = \frac{U_j - U_j^0}{\Delta U_j} \tag{1.8}$$

dove $U_j^0 = (max(U_j) + min(U_j))/2$ è il valore medio della variabile U_j , mentre $\Delta U_j = (max(U_j) - min(U_j))/2$ è definito come step di variazione. Con tale trasformazione, X_j varia tra -1 e 1. Lo step di variazione viene solitamente definito come l'incremento della variabile naturale che corrisponde ad un incremento unitario nella variabile codificata

Come detto in precedenza, la vera funzione f del caso sotto studio è in genere sconosciuta o molto complessa, ma può essere approssimata localmente da un'altra funzione polinomiale più semplice. Il modello approssimato si basa su dati sperimentali, quindi rappresenta un modello empirico il cui scopo è quello di rappresentare la risposta nel dominio sperimentale, anche in punti dove non sono stati fatti esperimenti. Un esempio può essere un modello del primo ordine che lega la risposta y alle variabili X_i :

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \tag{1.9}$$

Questo è un modello di regressione lineare multiplo, con k variabili indipendenti e p = k + 1 coefficienti. Il modello è lineare poiché nell'equazione 1.9 è funzione di p parametri sconosciuti β_j , j = 0, 1, ..., k. Il parametro β_j rappresenta il cambiamento atteso nella risposta y per cambiamento unitario di X_j , quando tutte le altre variabili indipendenti sono mantenute costanti. Se la curvatura nella risposta reale non può essere trascurata, allora un modello del primo ordine risulta inadatto, richiedendone uno del secondo ordine, per esempio:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \dots + \beta_{1k} X_1 X_k + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \dots + \beta_{2k} X_2 X_k + \dots + \beta_{k-1k} X_{k-1} X_k + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \dots + \beta_{kk} X_k^2 + \varepsilon$$
(1.10)

Anche un modello simile risulta essere una funzione lineare dei coefficienti β , e la stessa cosa vale per qualsiasi polinomio (ogni grado in k variabili). Generalmente, un modello maggiore del secondo ordine non viene utilizzato, e inoltre, quest'ultimo rappresenta un'ottima approssimazione della risposta in una regione relativamente piccola attorno al punto di nostro interesse.

Le prove sperimentali consistono nell'imporre valori $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ alle k variabili per ottenere un dato per ogni singola risposta che si vuole misurare. Ogni vettore rappresenta un punto nel dominio sperimentale e un'organizzazione di Nprove sperimentali è definita "design sperimentale". In quest'ultimo, ci possono essere delle "repliche", ovvero prove eseguite nella stessa condizione \mathbf{x} . Ogni prova viene effettuata indipendentemente dalle altre ed in modo casuale, per evitare ordini che possono influire sulla sperimentazione. Il "piano sperimentale" è lo stesso design ma espresso nelle variabili naturali (non codificate).

Dai risultati ottenuti con le N prove $(N \ge p)$ si stimano i coefficienti del modello proposto tramite il metodo dei minimi quadrati.

Una volta completata la sperimentazione, viene verificata la compatibilità del modello con i dati sperimentali ottenuti. Se il modello non è idoneo a descrivere i risultati allora deve essere modificato, aggiungendo nuovi termini per passare da un polinomio di grado d ad uno di grado d + 1 (nel caso di polinomiali).

La notazione che si utilizza nel caso di polinomi con grado maggiore al primo è la seguente:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \beta_{k+1} X_{k+1} + \dots + \beta_{p-1} X_{p-1} + \varepsilon \quad (1.11)$$

Nell'equazione 1.11, le variabili X_{k+1}, \ldots, X_{p-1} sono i termini non lineari $X_i X_j$ $(i \leq j, i = 1, \ldots, k)$ [46].

1.5.2 Analisi della varianza (ANOVA)

Nei problemi di regressioni lineari multiple, ci sono una serie di test basati su ipotesi che permettono di decidere se il modello è adeguato o meno a descrivere i dati sperimentali ottenuti. Tuttavia, le ipotesi che gli errori casuali, ε , sono normalmente ed indipendentemente distribuiti (NID) con media nulla e varianza σ^2 è essenziale. Come risultato di questa assunzione, le osservazioni y_j sono NID con media $\beta_0 + \sum_{i=1}^{p-1} \beta_i x_{ji}$ e varianza σ^2 .

Se c'è una relazione lineare tra la risposta e le variabili x_j , allora almeno un coefficiente β_j della regressione deve essere diverso da zero. Le ipotesi corrette sono:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_{p-1} = 0$$
$$H_a: \beta_i \neq 0 \text{ per almeno una } i$$

La procedura del test si basa sul dividere la somma totale dei quadrati $SS_T = \sum_{j=1}^{N} (y_j - \overline{y})^2$ in una somma di quadrati dovuta al residuo (errore) $SS_E = \sum_{j=1}^{N} (y_j - \hat{y}_j)^2$ e in una dovuta al modello di regressione SS_R :

$$SS_T = SS_E + SS_R \tag{1.12}$$

Se l'ipotesi nulla è vera allora SS_R/σ^2 è distribuita come χ^2_{p-1} , ovvero una distribuzione χ^2 con p-1 gradi di libertà. È anche noto che il termine SS_E/σ^2 è distribuito come χ^2_{N-p} e che SS_R e SS_E sono indipendenti. Di conseguenza, la seguente statistica

$$F_{calc} = \frac{SS_R/(p-1)}{SS_E/(N-p)} = \frac{MS_R}{MS_E}$$
(1.13)

segue una distribuzione di Fisher $F_{p-1,N-p}$, con p-1 e N-p gradi di libertà. L'ipotesi nulla viene rigettata ad un livello di significatività α se F_{calc} supera il valore critico corrispondente al livello α , $F_{\alpha,p-1,N-p}$, per cui, la statistica è significativa con un livello pari ad α .

Nell'equazione 1.13, l'errore quadratico medio MS_E è una stima della varianza di ε , che comprende le fluttuazioni casuali. L' MS_R , invece, è la somma dei quadrati spiegata dal modello tramite i coefficienti di regressione. Se la dipendenza della risposta dal modello proposto fosse solo il risultato di fluttuazioni dovute al caso, allora MS_R fornirebbe una stima della varianza, e in quel caso, ci si aspetta che MS_R e MS_E siano simili e che il loro rapporto sia circa 1, che è un valore più piccolo di $F_{\alpha,p-1,N-p}$. Questo test è chiamato "analisi della varianza" (ANOVA).

Generalmente si calcola la probabilità $pr\{F_{p-1,N-p} > F_{calc}\}$ chiamata *p*-value. Quindi, l'ipotesi nulla viene scartata (il modello è significativo) ad un livello α se il *p*-value è più piccolo di α . Di solito α viene preso uguale a 0.05. Se sono disponibili delle repliche (più esperimenti nella stessa condizione), è possibile stimare la varianza σ^2 indipendentemente dal modello. Supponiamo che degli N esperimenti ce ne siano uno o più con delle repliche; in questi punti, la variabilità della risposta ottenuta deriva solamente dall'errore casuale ε . Immaginiamo che ad ogni punto $\mathbf{x}_i (i = 1, ..., n)$ del design sperimentale m_i si ottengano y_{ij} osservazioni, in modo tale da avere $\sum_{i=1}^n m_i = N$. La variabilità interna di queste osservazioni è data da $\sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ con m_i -1 gradi di libertà. Quindi si può ottenere la cosiddetta somma dei quadrati dell'errore puro:

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \overline{y}_i)^2$$
(1.14)

con $\sum_{i=1}^{n} (m_i - 1) = N - n$ gradi di libertà. Ora possiamo scrivere che:

$$SS_E = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \overline{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^{n} m_i (\overline{y}_i - \hat{y}_i)^2 = SS_{PE} + SS_{LOF}$$
(1.15)

Nell'equazione 1.15 si può notare la somma di quadrati relativa alla mancanza di adattamento (Lack of fit), SS_{LOF} ; tale parametro è necessario per procedere con il test apposito, ovvero per decidere se il modello è adatto ai dati sperimentali ottenuti. Come nel caso precedente si procede al calcolo della seguente statistica

$$F_{calc} = \frac{SS_{LOF}/(n-p)}{SS_{PE}/(N-n)} = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}}$$
(1.16)

che presenta una distribuzione di Fisher $F_{n-p,N-n}$. Se $F_{calc} > F_{\alpha,n-p,N-n}$ allora possiamo concludere che il lack of fit è significativo con un livello di significatività pari ad α , ovvero il modello presenta una mancanza di adattamento. In modo alternativo, se F_{calc} non supera $F_{\alpha,n-p,N-n}$ allora non c'è nessuna evidenza sperimentale di lack of fit. Tuttavia, questo non garantisce che il modello sia soddisfacente come equazione per predire la risposta, che è l'obiettivo principale dell'RSM.

Tabella 1.3: Analisi della varianza per la significatività della regressione e dellamancanza di adattamento

Fonte di variabilità	Somma dei quadrati	Gradi di libertà	Varianza	F_{calc}
Regressione	SS_R	p-1	MS_R	MS_R/MS_E
Errore residuo	SS_E	N-p	MS_E	
Lack of fit	SS_{LOF}	n-p	MS_{LOF}	MS_{LOF}/MS_{PE}
Errore puro	SS_{PE}	N-n	MS_{PE}	
Totale	SS_T	N-1		

Un altro importante parametro è il coefficiente di determinazione, definito come:

$$R^{2} = \frac{SS_{R}}{SS_{T}} = 1 - \frac{SS_{E}}{SS_{T}}$$
(1.17)
che rappresenta una misura del legame tra la variabilità dei dati e l'esattezza del modello statistico utilizzato. Esso quindi rende l'idea della varianza che il modello riesce a spiegare, ovvero la percentuale della variazione della variabile dipendente spiegata nell'insieme da tutte le variabili indipendenti. Tuttavia, un grande valore di R^2 non corrisponde sempre ad un buon modello di regressione, poiché esso cresce con l'aggiunta di termini al modello stesso. Per compensare tale problema si preferisce usare l' R^2 aggiustato, definito come

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{SS_E/(N-p)}{SS_T/(N-1)} = 1 - \left(\frac{N-1}{N-p}\right)(1-R^2)$$
(1.18)

Nell'equazione 1.18 si nota come all'aumentare del numero di variabili indipendenti k, con p = k + 1, il primo termine tra parentesi aumenta, essendo N > p, andando a compensare l'aumento di R^2 dovuto all'aggiunta di termini al modello. Generalmente, se R^2 aumenta e R^2_{adj} diminuisce, significa che sono stati aggiunti dei termini non significativi al modello di regressione [46]. Infine, esiste un ulteriore definizione, ovvero l' R^2 predetto (1.19). Generalmente viene calcolato come segue: si rimuove un punto dal set di dati, si ricalcola il modello di regressione, si prevede il punto che è stato tolto tramite la nuova equazione, si misura l'errore tra il punto predetto e quello reale $e_{(i)}$, si fa questo per ogni punto del set ed infine si calcola il PRESS (somma dei quadrati degli errori residui previsti) definito come $\sum_{i=1}^{n} e_{(i)}^2$, dove n è il numero di osservazioni. Tale R^2 viene utilizzato per individuare eventuali problemi di overfitting, ovvero ci sono dei termini all'interno del modello che si adattano ai disturbi del sistema. Se questo accade, il valore dell' R^2 predetto crolla drasticamente.

$$R_{pred}^2 = 1 - \frac{PRESS}{SS_T} \tag{1.19}$$

1.5.3 Design sperimentale

Alla base della regressione multipla si trova il design sperimentale. In letteratura è presente un gran numero di design, di cui la maggior parte derivano da studi teorici e sono una conseguenza del criterio di ottimalità.

Box e Behnken hanno proposto specifici designs per domini sferici, la cui proprietà principale è che ogni fattore presenta solo tre livelli. La classe a cui fa riferimento si basa sulla costruzione di design a blocchi incompleti e bilanciati. Il design per tre variabili è formato da tre blocchi, in ognuno dei quali due variabili sono combinate seguendo un design fattoriale 2^2 e la restante terza variabile viene mantenuta al livello zero. Vengono aggiunti anche diversi punti centrali (tutte le variabili mantenute al livello zero), necessari per stimare la varianza dei dati σ^2 . Il design finale è mostrato in tabella 1.4. Si può anche notare come tutti i punti del Box-Behnken Design (BBD) giacciono su una sfera di raggio $\sqrt{2}$, come mostrato

Prova	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0

Tabella 1.4: Box-Behnken design per un modello del secondo ordine e tre variabili.

in figura 1.11. Inoltre, tale design non presenta alcun punto ai vertici del cubo formato dai limiti superiori ed inferiori di ogni variabile. In generale, un BBD con k fattori è composto da k(k-1)/2 design fattoriali di tipo 2², prendendo a turno ogni coppia di fattori e mantenendo gli altri al livello (codificato) zero [46].



Figura 1.11: Esempio di un BBD a tre fattori [47].

1.6 Obiettivo della tesi

Il lavoro di tesi è incentrato sullo studio dell'APR applicato a due differenti alimentazioni: una miscela sintetica caratterizzata dai composti principali presenti nella fase acquosa derivante dall'HTL della lignina (acido glicolico, acido lattico, acido acetico, glicerolo e metanolo); una miscela acqua-glicerolo. Con la prima si è voluto studiare la fattibilità di trattamento del refluo prodotto, oltre che a produrre idrogeno che può essere impiegato nell'upgrade del biocrude. Con la seconda si è voluto invece valorizzare un sottoprodotto della produzione del biodiesel, generando idrogeno che può essere sfruttato come intermedio energetico o in altri processi. L'APR di una miscela sintetica che vuole riprodurre la fase acquosa derivante dall'HTL della lignina non è stato mai studiato, a differenza di quello del glicerolo, di cui però non si è mai parlato di ottimizzazione. Per questi motivi, in entrambi i casi si è voluto seguire un approccio rigoroso, che ha come obiettivo la modellazione della reazione di APR con conseguente ottimizzazione.

Per fare ciò è stata applicata la response surface methodology, necessaria per studiare l'influenza che le variabili operative (temperatura, portata e concentrazione) hanno sui parametri di interesse (resa in idrogeno e conversione di carbonio a gas), sfruttando il design sperimentale di Box-Behnken. In questo modo è stato possibile analizzare l'interazione tra le variabili ed ottimizzare la risposta del sistema sulla base del modello scelto.

Nel secondo capitolo vengono descritte le procedure dei test catalitici effettuati, le tecniche di analisi ed i parametri di interesse, terminando con una descrizione del software utilizzato per applicare l'RSM. Nel terzo capitolo vengono esposti i risultati relativi all'APR della miscela sintetica e del glicerolo. Infine, nel quarto capitolo sono riportate le considerazioni finali sul lavoro svolto.

Capitolo 2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Il catalizzatore utilizzato per i test è 5% Pt/C, fornito da Sigma Aldrich, così come l'acido acetico, l'acido glicolico, il glicerolo ed il metanolo. L'acido lattico è stato fornito da Fluka. L'acqua distillata è stata ottenuta in laboratorio, mentre le bombole di azoto sono state fornite da SIAD S.p.A., Bergamo. Tutti i composti chimici sono stati utilizzati senza essere stati sottoposti a pretrattamenti.

2.2 Test catalitici

I test sono stati effettuati su singoli composti (glicerolo) e su miscele sintetiche costituite dai componenti di riferimento della fase acquosa derivante dall'HTL della lignina (acido acetico, acido glicolico, acido lattico, glicerolo e metanolo). La quantità di catalizzatore utilizzata per ogni prova è di 1 g. Dal momento che si vuole studiare un range di concentrazioni, la composizione delle miscele utilizzate è riportata nelle Tabelle 2.1 e 2.2:

Mix sintetico					
Componenti	$8 \mathrm{g/L}$	10 g/L	$12 \mathrm{g/L}$		
Acido glicolico	1.28	1.6	1.92		
Acido acetico	1.49	1.86	2.23		
Acido lattico	1.52	1.9	2.28		
Metanolo	3.35	4.2	5.03		
Glicerolo	0.37	0.46	0.55		

Tabella 2.1: Composizione in g/L dei composti costituenti la miscela sintetica.

Tabella 2.2: Composizione in g/L del composto modello (glicerolo).

	Glicerolo			
Glicerolo	$10 \mathrm{g/L}$	$25~{ m g/L}$	$50~{ m g/L}$	

In Tab. 2.3 viene riportata la composizione % wt. relativa tra i componenti.

Tabella 2.3: Composizione % wt. relativa tra i componenti.

Mix sintetico				
Componenti	% wt.			
Acido glicolico	15.97			
Acido acetico	18.56			
Acido lattico	18.96			
Metanolo	41.92			
Glicerolo	4.59			

2.2.1 Reattore

Il reattore impiegato è un PID Microactivity-Efficient MME61020, dove le condizioni operative variavano nei seguenti intervalli:

- Temperatura: 240-270 °C.
- Portata dell'alimentazione: 0.5-1 mL/min.

Il reattore è un tubolare di tipo SS316, con un diametro di 9.1 mm e lunghezza 305 mm. È formato da una piastra in Hastelloy C che ha il compito di fissare il letto catalitico nella zona isoterma del forno.

Il reattore possiede un'interfaccia utente, tramite il quale è possibile monitorare il processo e modificare i parametri operativi. I valori misurati vengono riportati a video.

Il primo step da effettuare dopo l'accensione del reattore è la prova di tenuta. Essa prevede:

- Chiusura delle valvole presenti: una sulla linea del liquido e una su quella del gas.
- Immissione graduale di N_2 fino al valore di 200 mL/min.
- Si arriva al valore di pressione desiderato (20 bar in meno rispetto all'operativo) diminuendo gradualmente la portata di azoto.

• Si aspetta che la pressione raggiunga un valore stazionario: la diminuzione è dovuta alla permeazione del gas attraverso il letto catalitico.

Una volta terminata la prova di tenuta si procede con il riscaldamento del reattore e della camera esterna ad esso, necessaria al preriscaldamento del liquido e del gas. Viene settato per entrambi un valore pari a 100 °C. La camera viene mantenuta in tali condizioni, a differenza del reattore che viene portato gradualmente alla temperatura di reazione, monitorata costantemente mediante una termocoppia immersa nel letto catalitico e controllata mediante apposito controllore.

L'alimentazione viene immessa nel sistema, durante la fase di riscaldamento, mediante una pompa HPLC Gilson ad elevata efficienza, attraversando la camera esterna. Il liquido entra nel reattore, reagisce e forma una fase gas.

La pressione cresce ulteriormente con l'aumento della temperatura e con l'arrivo di liquido nel reattore. Una volta raggiunto il valore operativo, settato durante la prova di tenuta, essa viene mantenuta costante mediante un controllore.

Nel PID è incorporato un separatore gas-liquido ad alta pressione, il cui livello è mantenuto al valore di set point (1 mL) mediante un controllore. La temperatura del condensatore viene fissata a 5 °C, così da essere sicuri che tutta la frazione pesante contenuta nel gas condensi. Il gas esce dal sistema grazie al controllore di pressione, viene preriscaldato nella camera e quantificato mediante un misuratore di portata.

Quando la temperatura arriva al valore operativo e il liquido attraversa il reattore, si aspettano 30 min per dare modo al sistema di raggiungere lo stazionario. Da questo momento, ogni 45 min, si analizzano sia la fase liquida che la fase gas. La prima viene analizzata da un HPLC, mentre per la seconda viene inviato un campione al μ -GC per l'analisi della composizione.



Figura 2.1: Reattore PID Microactivity-Efficient MME61020.

2.3 Tecniche di analisi

2.3.1 Micro-GC

Come tecnica analitica viene utilizzata la gascromatografia, che permette di separare i componenti di una miscela sulla base delle quantità relative di ognuno di essi. I composti si ripartiscono tra una fase stazionaria, costituita da una colonna di materiale adsorbente, e una fase mobile, generalmente una corrente di gas inerte che permette il passaggio dei componenti attraverso la colonna. L'affinità che le diverse specie hanno per le due fasi determina la distribuzione finale. Per un determinato componente, il rapporto tra il tempo che esso trascorre nella fase stazionaria e nella fase mobile è uguale al rapporto tra le concentrazioni nelle due fasi, e prende il nome di coefficiente di ripartizione.

Sono presenti dei detector cromatografici, in grado di rilevare i vapori delle sostanze, interagire con essi e convertire tale interazione in un segnale elettrico che viene inviato ad un elaboratore. I segnali ottenuti vengono riportati in un cromatogramma, dove si trovano i picchi relativi ai diversi composti in funzione del loro tempo di ritenzione. L'area di ognuno di essi è proporzionale alla concentrazione della specie nella miscela gassosa. Il gascromatografo impiegato per eseguire le analisi è stato fornito da SRA instrument ed è costituito da un detector a conducibilità termica (TCD) e da due colonne:

- Molsieve 5A per l'analisi di H_2, O_2, N_2, CH_4, CO , utilizzando argon come carrier. La colonna lavora a 85 °C con una pressione in testa di 28 psi. La temperatura di iniezione è invece pari a 100 °C.
- PoraPLUT U per la separazione di $CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, H_2O$, utilizzando elio come carrier. La colonna lavora a 80 °C, con una pressione in testa di 30 psi. La temperatura di iniezione è di 90 °C.

Generalmente, prima dell'analisi si effettuano due lavaggi della linea del gas tramite la miscela prodotta, evitando contrasti con prove precedenti. Successivamente viene riempita la siringa ed il gas viene inviato al micro-GC per l'analisi. All'interno del sistema sono stai impostati dei fattori di calibrazione grazie all'impiego di correnti campione, per individuare e calcolare la composizione della miscela gassosa prodotta.

2.3.2 HPLC

Come per il micro-GC, anche l'HPLC (*Cromatografia liquida ad alta prestazione*) è un cromatografo in grado di separare miscele liquide complesse e di determinare la concentrazione dei componenti che le costituiscono, oltre che la loro natura chimica. A differenza del micro-GC, la fase mobile è un liquido che viene flussato

in colonna ad alta pressione grazie all'utilizzo di pompe. L'HPLC utilizzato è di tipo Prominence Shimadzu, costituito da:

- Una colonna Rezex ROA Organic acid H^+ (8%) di diametro pari a 7.8 mm e altezza 300 mm.
- Un detector ad indice refrattivo (RID).

La colonna lavora a 50 °C, con una fase mobile formata da una soluzione 5 mM di H_2SO_4 in acqua che viene flussata a 0.7 mL/min. Anche in questo caso sono stati inviati dei campioni contenenti i singoli composti per determinare i tempi di ritenzione ed i fattori di calibrazione associati.

2.4 Parametri di interesse

Sono stati utilizzati due parametri per stimare le performance del processo. La conversione del carbonio in gas, definita come il rapporto tra le moli di carbonio nel gas prodotto $(mol_{fin}C_{gas})$ e le moli di carbonio nell'alimentazione $(mol_{in}C_{feed})$ (Eq. 2.1); la resa in idrogeno definita come il rapporto tra le moli di idrogeno nel gas prodotto $(mol_{fin}H_2)$ e le moli teoriche di idrogeno $(mol_{teo}H_2)$ (Eq. 2.2) che verrebbero prodotte in accordo con le stechiometrie riportate in Tab. 2.4.

Carbon to gas (%) =
$$100 \cdot \frac{mol_{fin}C_{gas}}{mol_{in}C_{feed}}$$
 (2.1)

$$H_2 \ yield \ (\%) = 100 \cdot \frac{mol_{fin}H_2}{mol_{teo}H_2}$$
 (2.2)

Per la conversione di carbonio in gas sono stati presi i risultati dall'analisi HPLC, da cui è stato possibile ricavare le concentrazioni nella fase liquida ed in seguito determinare la portata molare di carbonio dei composti in ingresso ed in uscita dal sistema mediante l'Eq. 2.3:

$$\dot{n}_C = ppm \cdot \frac{\dot{V}}{MW} \cdot \rho \cdot n_C^{\circ} \tag{2.3}$$

dove i ppm si riferiscono al singolo composto, \dot{V} è la portata di alimentazione, MW il peso molecolare, ρ la densità (approssimata a quella dell'acqua) e n_C° il numero di atomi di carbonio del composto preso in considerazione. Sommando i contributi di ogni composto nell'alimentazione si ottengono le moli di carbonio totali in ingresso.

Ricavando le conversioni medie dei composti tramite l'Eq. 2.4 si possono ottenere le moli di carbonio nella fase gas, ed infine rapportarle con quelle in ingresso ed ottenere la conversione di carbonio in gas.

$$\xi = 100 \cdot \frac{mol_{in} - mol_{fin}}{mol_{in}} \tag{2.4}$$

La produzione di idrogeno, ovvero la sua portata, si ricava dall'analisi del gas, dopo aver depurato la concentrazione dei prodotti da quella di ossigeno, derivante dalle infiltrazioni di aria. Dalla stechiometria di reazione dell'APR per ogni composto (Tab. 2.4) si determina la produzione teorica di idrogeno e da qui il secondo parametro di interesse $(H_2 \text{ yield } (\%))$.

Tabella 2.4: Stechiometria della reazione di APR per i composti presenti nelle alimentazioni utilizzate [5].

Composto	Reazione di APR
Glicerolo	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 7H_2$
Metanolo	$CH_4O + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3H_2$
Acido glicolico	$C_2H_4O_3 + H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2$
Acido acetico	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2$
Acido lattico	$C_3H_6O_3 + 3H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 6H_2$

Per verificare l'esattezza dei calcoli si procede ad un controllo sull'azoto in ingresso e in uscita dal sistema. L' N_2 deriva dalla pressurizzazione, e con il passare del tempo si ha una concentrazione decrescente di esso all'interno della fase gas, poiché si generano altri prodotti, come CO_2 e H_2 , che vanno a sostituire l'inerte, mentre quest'ultimo si limita solo ad uscire dal sistema. Alla fine della prova tutto l'azoto in ingresso dovrà essere uscito; affinché le misurazioni possano essere considerate affidabili e per una corretta valutazione dei calcoli, l'errore relativo sull'azoto (Eq. 2.5) deve essere il più piccolo possibile. L'errore medio si è rivelato essere del 21% per la miscela sintetica e del 17% per il glicerolo.

$$err_{rel}(\%) = \frac{N_2^{in} - N_2^{out}}{N_2^{in}}$$
 (2.5)

Un ulteriore controllo sull'affidabilità dei risultati viene effettuato tramite un bilancio al carbonio. Data la presenza di un separatore gas-liquido operante ad alta pressione e bassa temperatura, la CO_2 prodotta si assorbe in parte nel liquido in uscita. Inoltre, sono presenti anche degli acidi che aumentano l'entità dell'assorbimento. Si procede ad una simulazione di tale operazione unitaria su ASPEN plus, come riportato in Fig. 2.2. Viene ricavata la CO_2 prodotta dal sistema, ovvero in ingresso al separatore, risolvendo un ciclo iterativo. In questo modo, il valore di anidride carbonica derivante dal micro-GC si trova nella fase gas in uscita dal separatore. Anche in questo caso, i risultati vengono considerati affidabili quando l'errore relativo sulla CO_2 è il più piccolo possibile. Il massimo errore si è rivelato essere dell'11% per la miscela sintetica e del 24% per il glicerolo. In Tab. 2.5 sono riportati i bilanci al carbonio sulle correnti in ingresso ed in uscita dal reattore: per entrambe le alimentazioni sono stati considerati i casi con l'errore relativo maggiore.



Figura 2.2: Schema del separatore gas-liquido definito su ASPEN plus.

Tabella 2.5: Bilanci sul carbonio in ingresso ed in uscita dal reattore, per la miscela sintetica (270 °C, 0.5 mL/min, 10 g/L) e per il glicerolo (270 °C, 0.75 mL/min, 10 g/L).

Alimentazione	Ingresso (mol C/min)	Uscita (mol C/min)		
	ingresso (inor c/inin)	Fase gas	Fase liquida	
Miscela sintetica	$1.6e^{-4}$	$9.1e^{-5}$	$5.3e^{-5}$	
Glicerolo	$2.5e^{-4}$	$2.2e^{-4}$	$9.3e^{-5}$	

2.5 Design Expert

Il software utilizzato per l'applicazione della response surface methodology è Design Expert (v.13). Sulla schermata iniziale è presente l'opzione *Response Surface*, dalla quale è possibile scegliere il tipo di design sperimentale (Box-Behnken nel nostro caso). Si inserisce il numero di variabili e gli estremi degli intervalli associati, specificando la quantità di repliche da effettuare nel punto centrale. Temperatura, portata e concentrazione sono le variabili scelte che influenzano di più i risultati, ognuna delle quali con tre livelli. Dopo aver definito i parametri di interesse, viene generato in modo casuale il design sperimentale. Si procede con l'analisi dei risultati nella sezione *Analysis*. In *Fit Summary* viene fornito un confronto tra i possibili modelli di regressione, mentre nella sezione successiva *Model* si imposta il modello scelto. Le ultime tre sezioni, ovvero *ANOVA*, *Diagnostics* e *Model Graphs*, forniscono rispettivamente i risultati relativi all'analisi della varianza, alla diagnostica del sistema ed i grafici del modello impiegato. Il modello di regressione è stato scelto sulla base del p-value del modello stesso e del Lack of Fit, dove il



Materiali e metodi

Figura 2.3: Design Expert

primo deve risultare significativo a differenza del secondo. $L'R^2$ aggiustato ha permesso di capire l'eventuale presenza di termini non significativi nel modello, mentre l' R^2 predetto un possibile overfitting dei risultati.

Nella sezione *Optimization* è possibile impostare il target desiderato per i parametri di interesse, gli intervalli su cui procedere con l'ottimizzazione ed il numero di soluzioni che il sistema deve fornire. Viene impostato il massimo per entrambi i parametri di interesse, dal momento che l'obiettivo per entrambe le alimentazioni considerate è la massima produzione di idrogeno e la maggiore conversione di carbonio a gas.

Infine, *Post Analysis* permette di convalidare il modello con ulteriori prove effettuate in punti qualsiasi dello spazio studiato. Nel nostro caso sono state effettuate ulteriori tre prove per ogni alimentazione studiata: due in punti intermedi dello spazio ed una nell'ottimo, che massimizza resa in idrogeno e conversione di carbonio a gas.

38

Capitolo 3 Risultati sperimentali

3.1 APR della miscela sintetica

3.1.1 Influenza delle variabili operative

Di seguito sono riportate le superfici e le curve di livello dei parametri di interesse (resa in idrogeno e conversione di carbonio a gas) in funzione delle variabili operative. In Fig. 3.1 si può notare che fissando la portata e aumentando la temperatura, si ha un aumento netto della resa in idrogeno. Questo è dovuto al fatto che temperature più alte favoriscono la scissione dei legami C-C (e C-O per WGS), portando ad una maggiore produzione di idrogeno [48]. Fissando la temperatura e aumentando la portata, la resa mostra un andamento decrescente a causa di un minore tempo di permanenza dei reagenti all'interno del reattore, con conseguente diminuzione del contatto con il catalizzatore. Lo stesso andamento per la temperatura è presente in Fig. 3.2, a differenza della concentrazione che con un suo incremento non provoca un sostanziale aumento della resa in idrogeno. In Fig. 3.3 si nota l'effetto combinato di portata e concentrazione, che non provocano un deciso aumento della resa. La temperatura è la variabile più influente, al contrario di quanto accade con le altre due, infatti:

- Temperatura: 1.3% a 240 °C e 28.5% a 270 °C (0.75 mL/min e 12 g/L).
- Portata: 8.9% a 1 mL/min e 17.9% a 0.5 mL/min (255 °C e 12 g/L).
- Concentrazione: 0.6% con 8 g/L e 1.3% con 12 g/L (240 °C e 0.75 mL/min).



Figura 3.1: Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di temperatura (°C) e portata (mL/min).



Figura 3.2: Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di temperatura (°C) e concentrazione (g/L).



Figura 3.3: Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di portata (mL/min) e concentrazione (g/L).

Anche la selettività, come le altre variabili, gioca un ruolo fondamentale. Prendendo come riferimento le conversioni dei singoli composti riportate in Tab. 3.1, si può notare come a 240 °C il componente con la più alta conversione sia il metanolo (31%), mentre a 270 °C diventi il glicolico (87%). Inoltre, le reazioni di APR (Tab. 2.4) riportano differenti valori per il rapporto H_2/CO_2 . A causa della presenza di più composti, è quindi difficile valutare la selettività ad idrogeno, infatti, un diverso rapporto H_2/CO_2 può derivare sia da una variazione della selettività sia da un cambiamento della conversione dei singoli componenti, spingendo il rapporto verso una stechiometria piuttosto che un'altra. Per lo studio di tale parametro si fa riferimento all'Eq. 3.1:

$$Resa = Conversione \cdot Selectività \tag{3.1}$$

La conversione è stata calcolata rispetto alle moli totali dei reagenti in ingresso e dei reagenti convertiti in uscita. In questo modo è stato possibile misurare la variazione di resa e conversione nelle differenti condizioni e controllare se fosse la stessa, in caso contrario si sarà verificato un cambiamento della selettività ad idrogeno. La temperatura ha portato ad un aumento della resa pari a 21.5 volte mentre della conversione pari a 2.4. La portata di 2 e 1.6, rispettivamente, mentre la concentrazione di 1.8 e 0.9. In tutti e tre i casi è quindi evidente un cambiamento positivo della selettività.

	0.75 mL/min, 12 g/L	
Temperatura (°C)	240	270
Glicolico	26	87
Glicerolo	13	79
Metanolo Lattico	-	65
	255 ° C, 12 g/L	
Portata (mL/min)	1	0.5
Glicolico	52	78
Glicerolo	38	65
Metanolo Lattico	40 15	60 44
	270 °C, 0.75 mL/min	1
Concentrazione (g/L)	12	8
Glicolico	87	90
Glicerolo	79	88
Metanolo Lattico	65	65
Intensity (a.u.)	-Feed -270 °C -240 °C -240 °C	1 Feed 1.0 mL/min 0.5 mL/min 3 5 6
8 10 12 14 16 18 20	22 24 8	10 12 14 16 18 20 22 24
R. time (min)		R. time (min)
(a) Condizioni: 0.75 mL/min, 12 g/L (b) Condizioni: 255 °C, 12 g/L		

Tabella 3.1: Conversione dei composti (%) della miscela sintetica.

Figura 3.4: Effetto della temperatura (sinistra) e della portata (destra). I picchi si riferiscono a: glicolico (1), lattico (2), glicerolo (3), acetico (4), propionico (5) e metanolo (6).

Nelle Fig. 3.4 e 3.5 sono riportati i cromatogrammi della fase liquida analizzata all'HPLC. I composti che mostrano la conversione maggiore sono glicolico (1),

glicerolo (3) e metanolo (6). Segue il lattico (2) ed infine l'acetico (4) che non si converte affatto. Si può notare come l'effetto della temperatura sulla conversione dei composti (Fig. 3.4a) sia decisamente maggiore rispetto a quello della portata (Fig. 3.4b) e della concentrazione (Fig. 3.5). I risultati sono riportati in Tab. 3.1.



Figura 3.5: Effetto della concentrazione. I picchi si riferiscono a: glicolico (1), lattico (2), glicerolo (3), acetico (4), propionico (5) e metanolo (6).

La conversione di carbonio a gas presenta un modello lineare, come quello visto per la resa in idrogeno. Fissando portata e concentrazione, la conversione a gas mostra un andamento crescente con la temperatura (Fig. 3.6 e 3.7), in analogia con la produzione di idrogeno. La Fig. 3.8 mostra invece un andamento decrescente sia con la concentrazione sia con la portata. Un aumento della portata riduce il tempo di permanenza all'interno del reattore, e quindi il contatto tra reagenti e sito attivo. Come nel caso della resa in idrogeno, la temperatura mostra l'influenza maggiore:

- Temperatura: 17% a 240 °C e 54% a 270 °C (0.75 mL/min, 12 g/L).
- Portata: 26% con 1 mL/min e 44% con 0.5 mL/min (255 °C, 12 g/L).
- Concentrazione: 54% con 12 g/L e 60% con 8 g/L (270 °C, 0.75 mL/min).



Figura 3.6: Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al variare di temperatura (°C) e portata (mL/min).

Nelle condizioni di Fig. 3.5, la conversione di carbonio a liquido con 8 g/L è del 2.14%, maggiore rispetto a quella con 12 g/L che è di 1.35%. Con conversione a liquido si intende la formazione di prodotti che rimangono in fase liquida a partire dall'evoluzione dei composti della miscela. La differenza non è tanta, ma questo è dovuto alla poca influenza che la concentrazione ha sulla conversione di carbonio a gas.



Figura 3.7: Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al variare di temperatura (°C) e concentrazione (g/L).



Figura 3.8: Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al variare di portata (mL/min) e concentrazione (g/L).

3.1.2 ANOVA

Le Tab. 3.2 e 3.3 mostrano rispettivamente l'analisi della varianza (ANOVA) della resa in idrogeno e della conversione di carbonio a gas. In entrambi i casi il modello risulta significativo, ovvero con un p-value minore di 0.05, mentre il Lack of Fit risulta non significativo, ovvero con un p-value maggiore di 0.05. Per la resa in idrogeno le variabili significative sono temperatura e portata, così come

per la conversione a gas. La bontà del modello viene testata dal coefficiente di determinazione (R^2) . I valori calcolati di R^2 e R^2_{Adj} per la resa in idrogeno sono 0.878 e 0.861, rispettivamente. Per la conversione a gas si è ottenuto 0.961 per R^2 e 0.956 per R^2_{Adj} . L' R^2_{Pred} per la resa in idrogeno è 0.811, mentre per la conversione a gas 0.938. In entrambi i casi la differenza tra R^2_{Adj} e R^2_{Pred} è minore di 0.2, ovvero non ci sono problemi di sovradattamento (overfitting) ed il modello è adatto ai dati sperimentali ottenuti. L'adequate precision risulta essere maggiore di 4, stando a significare che il sistema è poco influenzato dal rumore, infatti essa misura il rapporto segnale/rumore.

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	983.93	3	327.98	37.76	< 0.0001
A-Temperatura	818.10	1	818.10	94.18	< 0.0001
B-Portata	145.35	1	145.35	16.73	0.0013
C-Concentrazione	20.48	1	20.48	2.36	0.1486
Residual	112.92	13	8.69		
Lack of Fit	101.19	9	11.24	3.83	0.1042
Pure Error	11.73	4	2.93		
Cor Totale	1096.86	16			

Tabella 3.2: Tabella ANOVA per la resa in idrogeno.

 $R^2 = 0.8784$; $R^2_{Adj} = 0.861$; $R^2_{Pred} = 0.8113$; CV% = 23.09; Adequate Precision = 22.17. Valori ottenuti dopo l'eliminazione dei termini non significativi.

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	3866.54	3	1288.85	131.63	< 0.0001
A-Temperatura	3232.48	1	3232.48	330.12	< 0.0001
B-Portata	606.56	1	606.56	61.95	< 0.0001
C-Concentrazione	27.49	1	27.49	2.81	0.1177
Residual	127.29	13	9.79		
Lack of Fit	112.21	9	12.47	3.31	0.1308
Pure Error	15.08	4	3.77		
Cor Totale	3993.83	16			

Tabella 3.3: Tabella ANOVA per la conversione di carbonio a gas.

 $R^2=0.9612;\,R^2_{Adj}=0.9557;\,R^2_{Pred}=0.9384;\,{\rm CV\%}=9.08;\,{\rm Adequate\ Precision}=41.25.$ Valori ottenuti dopo l'eliminazione dei termini non significativi.

In Fig. 3.9 sono riportati i parity plot, mentre le Eq. 3.2 - 3.5 mostrano i modelli di regressione ottenuti per la resa in idrogeno e per la conversione di carbonio a gas. I coefficienti sono espressi secondo le variabili attuali (Eq. $3.2 \, e \, 3.3$) e codificate (Eq. $3.4 \, e \, 3.5$), inoltre sono stati calcolati eliminando i termini non significativi. Per entrambi i modelli si ha un effetto positivo all'aumentare della temperatura (coefficiente > 0), mentre uno negativo per quanto riguarda la portata (coefficiente < 0). La concentrazione non risulta mai significativa, come infatti si può notare dai risultati esposti. Con i coefficienti codificati si può notare l'influenza maggiore della temperatura rispetto alla portata.



Figura 3.9: Parity plot relativi all'APR della miscela sintetica.

$$H_2 \ yield = -145.75 + 0.67 \cdot A - 17.05 \cdot B \tag{3.2}$$

Carbon to
$$gas = -279 + 1.34 \cdot A - 34.83 \cdot B$$
 (3.3)

$$H_2 \ yield = 13.37 + 10.11 \cdot A - 4.26 \cdot B \tag{3.4}$$

Carbon to
$$gas = 36.61 + 20.1 \cdot A - 8.71 \cdot B$$
 (3.5)

3.1.3 Validazione e ottimizzazione

Per la convalida del modello sono state eseguite ulteriori tre prove: due in punti intermedi dello spazio ed una nell'ottimo. In tutti i casi i valori ottenuti ricadono all'interno degli intervalli previsti dal modello. I risultati sono riportati in Tab. 3.4.

Ottimizzare il sistema significa ottenere il massimo della resa in idrogeno e della conversione di carbonio a gas, dal momento che si vuole produrre un intermedio a più alto contenuto energetico e al tempo stesso trattare un'acqua di scarto. Massimizzando le Eq. 3.2 e 3.3 si ottiene come punto di ottimo: $270 \,^{\circ}$ C, $0.5 \,\text{mL/min}$ e $12 \,\text{g/L}$. La corrispondente resa in idrogeno è del 29%, mentre la conversione a gas è del 64%. È bene notare come tale punto ricada agli estremi degli intervalli e non in zone centrali dello spazio.

Analysis	Predicted Mean	Data Mean					
	263 °C, 0.65 mL/min, 8 g/L						
H_2 yield	18.87	24.8					
Carbon to gas	52.66	53.76					
	247 °C, 0.85 mL/min, 12 g/L						
H_2 yield	7.87	5.9					
Carbon to gas	20.55	22.59					
270 °C, 0.5 mL/min, 12 g/L (punto di ottimo)							
H_2 yield	29.35	34.42					
Carbon to gas	63.56	63.29					

Tabella 3.4: Punti di convalida per l'APR della miscela sintetica.

Infine, in Tab. 3.5 è riportato il design di Box-Behnken con i risultati ottenuti.

Temp anothing (°C)	Dontoto (mal /min)	Concentrations (m/I)	II Viold (97)	Contain to $max(07)$
Temperatura (°C)	Portata (mL/min)	Concentrazione (g/L)	H_2 Yield (%)	Carbon to gas $(\%)$
255	1	12	8.9	26.47
240	0.75	12	1.3	17.42
255	0.5	12	17.9	43.93
270	0.75	12	28.5	54.27
240	0.5	10	9.3	22.41
270	0.5	10	27.1	66.59
270	1	10	22.2	44.82
255	0.75	10	10.7	37
255	0.75	10	15.3	37.8
240	1	10	1.5	11.92
255	0.75	10	13	35.57
255	0.75	10	14.2	33.2
255	0.75	10	13.6	34
270	0.75	8	15.8	59.77
255	1	8	7.5	32.16
240	0.75	8	0.6	12.89
255	0.5	8	19.9	52.1

 Tabella 3.5:
 Box-Behnken dell'APR della miscela sintetica.

3.2 APR del glicerolo

3.2.1 Influenza delle variabili operative

Di seguito sono riportate le superfici e le curve di livello dei parametri di interesse (resa in idrogeno e conversione di carbonio a gas) in funzione delle variabili operative. In Fig. 3.10 si può notare che fissando la portata e aumentando la temperatura, si ha un forte aumento della resa in idrogeno. Questo è dovuto al fatto che temperature più alte favoriscono la scissione dei legami C-C (e C-O per WGS), portando ad una maggiore produzione di idrogeno [48]. Invece, fissando la temperatura e aumentando la portata, la resa presenta un massimo. Sono presenti gli stessi andamenti in Fig.



Figura 3.10: Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di temperatura (°C) e portata (mL/min).

3.11, mentre in Fig. 3.12 si nota l'effetto combinato di portata e concentrazione che generano un massimo all'interno dello spazio esplorato. L'effetto della temperatura è evidente, mentre gli effetti di portata e concentrazione sono meno accentuati:

- Temperatura: 2.6% a 240 °C e 30.98% a 270 °C (0.75 mL/min e 5% wt.).
- Portata: 6.01% a 1 mL/min e 17.8% a 0.5 mL/min (255 °C e 5% wt.).
- Concentrazione: 30.98% con il 5% wt. e 34.04% con l'1% wt. (270 °C e 0.75 mL/min).

Anche in questo caso la selettività gioca un ruolo fondamentale. Tale parametro è stato studiato mediante l'Eq. 3.1, ma in questo caso non si presenta la difficoltà di studiare più reagenti allo stesso tempo, data la sola presenza di



Figura 3.11: Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di temperatura (°C) e concentrazione (% wt.).



Figura 3.12: Superficie e curve di livello della resa in idrogeno al variare di portata (mL/min) e concentrazione (% wt.).

glicerolo. I risultati sono riportati in Tab. 3.6. In tutti i casi si ha un incremento della resa ma allo stesso tempo un minore aumento della conversione di glicerolo. Questo è compensato da una crescita del rapporto H_2/CO_2 (per temperatura e portata), indice della selettività ad idrogeno secondo la stechiometria di reazione. Contemporaneamente si ha una diminuzione della selettività a propilen glicole (PG), il principale sottoprodotto liquido nell'APR del glicerolo. Anche se con la

Tabella 3.6: Aumento di resa in idrogeno, di conversione del glicerolo, del rapporto H_2/CO_2 e di selettività a propilen glicole (PG) in funzione di una variazione dei parametri operativi.

Parametro	Resa ${\cal H}_2$	Conversione	H_2/CO_2	Selettività PG
Temperatura (240 °C \longrightarrow 270 °C)	11.6	8	2	0.3
Portata (1.0 mL/min $\longrightarrow 0.5$ mL/min)	3	2.2	1.1	0.7
Concentrazione (5% wt. \longrightarrow 1% wt.)	1.1	1	0.9	0.6

concentrazione si ha una leggera decrescita del rapporto H_2/CO_2 , questa viene compensata da quella più marcata del PG. È evidente che una variazione della selettività ad H_2 è strettamente legata a quella del PG.

In letteratura si sono trovati pareri contrastanti riguardo la selettività dei vari composti. In tale lavoro, complessivamente, ad un aumento della concentrazione e della temperatura corrisponde un incremento della selettività ad H_2 . In [49] si trova riscontro per il primo fattore, ma non per il secondo. Secondo Seretis e Tsiakaras [50], al crescere della temperatura si ha un aumento della selettività a PG. Sempre in [50], un incremento della quantità di catalizzatore porta ad una diminuzione della selettività ad H_2 ; nel nostro caso, invece, un maggior tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore corrisponde ad una più alta selettività. Secondo N. Luo et al. [38], la selettività ad H_2 cresce all'aumentare sia della concentrazione di glicerolo sia del tempo di contatto, in accordo con quanto ricavato in tale lavoro.

Per spiegare la presenza del massimo all'interno dello spazio esplorato si fa riferimento alla selettività a PG in tale punto, pari al 6%, che rappresenta il valore più basso del design sperimentale.

Nelle Fig. 3.13 e 3.14 sono riportati i cromatogrammi della fase liquida prodotta ottenuti dall'HPLC. Si può notare come l'effetto della temperatura sulla conversione del glicerolo (Fig. 3.13a) sia decisamente maggiore rispetto a quello della portata (Fig. 3.13b) e della concentrazione (Fig. 3.14):

- Temperatura: 10% a 240 °C e 81% a 270 °C (0.75 mL/min, 5% wt.).
- Portata: 26% con 1 mL/min e 58% con 0.5 mL/min (255 °C, 5% wt.).
- Concentrazione: 81% con il 5% wt. e 78% con l'1% wt. (270 °C, 0.75 mL/min).

Nelle condizioni di Fig. 3.14, la conversione di carbonio a liquido con l'1% wt. è del 21%, minore rispetto a quella con il 5% wt. che è del 33%. Con conversione a liquido si intende la formazione di prodotti che rimangono in fase liquida a partire dall'evoluzione del glicerolo.



Figura 3.13: Effetto della temperatura (sinistra) e della portata (destra).



Figura 3.14: Effetto della concentrazione.

La conversione di carbonio a gas presenta un modello lineare rispetto a quello quadratico della resa in idrogeno. Fissando portata e concentrazione, la conversione a gas mostra un andamento crescente con la temperatura (Fig. 3.15 e 3.16), come visto per la resa in idrogeno.



Figura 3.15: Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al variare di temperatura (°C) e portata (mL/min).



Figura 3.16: Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al variare di temperatura (°C) e concentrazione (% wt.).

La Fig. 3.17 mostra invece un andamento decrescente sia con la concentrazione sia con la portata. Un aumento della portata riduce il tempo di permanenza all'interno del reattore, e quindi il contatto tra reagenti e sito attivo. Come nel



Figura 3.17: Superficie e curve di livello della conversione di carbonio a gas al variare di portata (mL/min) e concentrazione (% wt.).

caso della resa in idrogeno, la temperatura mostra l'influenza maggiore:

- Temperatura: 3% a 240 °C e 47% a 270 °C (0.75 mL/min, 5% wt.).
- Portata: 8% con 1 mL/min e 24% con 0.5 mL/min (255 °C, 5% wt.).
- Concentrazione: 47% con il 5% wt. e 57% con l'1% wt. (270 °C, 0.75 mL/min).

3.2.2 ANOVA

Le Tab. 3.7 e 3.8 mostrano rispettivamente l'analisi della varianza (ANOVA) della resa in idrogeno e della conversione di carbonio a gas. In entrambi i casi il modello risulta significativo, ovvero con un p-value minore di 0.05, mentre il Lack of Fit risulta non significativo, ovvero con un p-value maggiore di 0.05. Per la resa in idrogeno le variabili significative sono temperatura, portata e il termine quadratico della portata, mentre per la conversione a gas risultano essere tutti significativi. La bontà del modello può essere testata dal coefficiente di determinazione (R^2). I valori calcolati di R^2 e R^2_{Adj} per la resa in idrogeno sono 0.8289 e 0.7894, rispettivamente. Per la conversione a gas si è ottenuto 0.9232 per R^2 e 0.9055 per R^2_{Adj} . L' R^2_{Pred} per la resa in idrogeno è 0.7038, mentre per la conversione a gas 0.8611. In entrambi i casi la differenza tra R^2_{Adj} e R^2_{Pred} è minore di 0.2, ovvero non ci sono problemi di

sovradattamento (overfitting). L'adequate precision risulta essere maggiore di 4, stando a significare che il sistema è poco influenzato dal rumore.

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	1625.9	9	180.66	9.94	0.0031
A-Temperatura	972.21	1	972.21	53.49	0.0002
B-Portata	297.62	1	297.62	16.37	0.0049
C-Concentrazione	29.07	1	29.07	1.60	0.2465
AB	10.30	1	10.30	0.5669	0.4760
AC	7.60	1	7.60	0.4183	0.5384
BC	3.35	1	3.35	0.1842	0.6807
A^2	0.1041	1	0.1041	0.0057	0.9418
B^2	147.05	1	147.05	8.09	0.0249
C^2	97.8	1	97.8	5.38	0.0534
Residual	127.23	7	18.18		
Lack of Fit	46.45	3	15.48	0.7666	0.5693
Pure Error	80.78	4	20.20		
Cor Totale	1753.13	16			

Tabella 3.7: Tabella ANOVA per la resa in idrogeno.

 $R^2=0.8289;\,R^2_{Adj}=0.7894;\,R^2_{Pred}=0.7038;\,\mathrm{CV\%}=24.92;$ Adequate Precision = 14.869. Valori ottenuti dopo l'eliminazione dei termini non significativi.

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	4902.25	3	1634.08	52.10	< 0.0001
A-Temperatura	3612.5	1	3612.5	115.17	< 0.0001
B-Portata	722	1	722	23.02	0.0003
C-Concentrazione	567.75	1	567.75	18.1	0.0009
Residual	407.75	13	31.37		
Lack of Fit	328.95	9	36.55	1.86	0.2887
Pure Error	78.8	4	19.7		
Cor Totale	5310	16			

 Tabella 3.8:
 Tabella ANOVA per la conversione di carbonio a gas.

 $R^2=0.9232;\,R^2_{Adj}=0.9055;\,R^2_{Pred}=0.8611;\,{\rm CV\%}=17.50;$ Adequate Precision = 22.955. Valori ottenuti dopo l'eliminazione dei termini non significativi.

In Fig. 3.18 sono riportati i parity plot, mentre le Eq. 3.6 - 3.9 mostrano i modelli di regressione ottenuti per la resa in idrogeno e per la conversione di carbonio a gas. I coefficienti sono espressi secondo le variabili attuali (Eq. 3.6 e 3.7) e codificate (Eq. 3.8 e 3.9), inoltre sono stati calcolati eliminando i termini non significativi. Il modello della resa presenta il termine quadratico nella portata (B^2) , dovuto alla presenza di un massimo, a differenza dell'andamento lineare della conversione. Per entrambi i modelli si ha un effetto positivo all'aumentare della temperatura (coefficiente > 0). Considerando la resa, l'effetto della portata cambia in base al punto dello spazio in cui ci troviamo a causa del massimo, mentre per la conversione si ha un effetto negativo (coefficiente < 0). La concentrazione risulta significativa solo per la conversione, con un effetto negativo all'aumentare della % wt. Con i coefficienti codificati si può notare l'influenza maggiore della temperatura rispetto alla portata e alla concentrazione.



Figura 3.18: Parity plot relativi all'APR del glicerolo.

$$H_2 yield = -202.18 + 0.73 \cdot A + 124 \cdot B - 99.47 \cdot B^2$$
(3.6)

Carbon to
$$gas = -289.41 + 1.42 \cdot A - 38 \cdot B - 4.14 \cdot C$$
 (3.7)

$$H_2 yield = 22.2 + 11.02 \cdot A - 6.3 \cdot B - 6.22 \cdot B^2$$
(3.8)

Carbon to
$$gas = 30.9 + 21.25 \cdot A - 9.5 \cdot B - 8.29 \cdot C$$
 (3.9)

3.2.3 Validazione e ottimizzazione

Per la convalida del modello sono state eseguite ulteriori tre prove: due in punti intermedi dello spazio ed una nell'ottimo. In tutti i casi i valori ottenuti ricadono all'interno degli intervalli previsti dal modello. I risultati sono riportati in Tab. 3.9.

Analysis	Predicted Mean	Data Mean				
263 °C, 0.87 mL/min, 1% wt.						
H_2 yield	23.62 28.33					
$Carbon\ to\ gas$	41.26	40				
247 °C, 0.63 mL/min, 2.5% wt.						
H_2 yield	17.92	18.53				
$Carbon\ to\ gas$	24.96	27				
270 °C, 0.5 mL/min, 2% wt. (punto di ottimo)						
H_2 yield	36.85	43.01				
Carbon to gas	65.8	70				

Tabella 3.9: Punti di convalida per l'APR del glicerolo.

In questo caso, ottimizzare il sistema significa valorizzare il più possibile il glicerolo, sottoprodotto della produzione del biodiesel, e quindi massimizzare sia la resa in idrogeno e che la conversione di carbonio a gas. Massimizzando le Eq. 3.6 e 3.7 si ottiene come punto di ottimo: 270 °C, 0.5 mL/min e 20 g/L. La corrispondente resa in idrogeno è del 37%, mentre la conversione a gas è del 66%. Si può notare che la portata non si trova in un punto intermedio dell'intervallo considerato, ma al suo valore minimo, anche se presenta un massimo per la resa in idrogeno. Questo è dovuto al fatto che si vuole massimizzare sia la produzione di idrogeno sia la conversione di carbonio a gas, dove quest'ultima possiede un andamento lineare con la portata.

È importante notare che se si vuole massimizzare il sistema bisogna lavorare con una concentrazione del 2% wt., rendendo necessarie delle operazioni preliminari (es. diluizione o concentrazione) per raggiungere tale target.

Infine, in Tab. 3.10 è riportato il design di Box-Behnken con i risultati ottenuti.

Temperatura (°C)	Portata (mL/min)	Concentrazione (g/L)	H_2 Yield (%)	Carbon to gas $(\%)$
240	0.75	50	2.6	3
255	1	50	6.01	8
270	0.75	50	30.98	49
255	0.5	50	17.8	24
240	0.5	25	13.94	21
255	0.75	25	24.4	38
270	1	25	20.04	38
270	0.5	25	34.47	67
255	0.75	25	17.73	29
255	0.75	25	26.42	37
240	1	25	5.93	7
255	0.75	25	24.66	36
255	0.75	25	30.1	41
240	0.75	10	8.9	10
270	0.75	10	34.04	57
255	0.5	10	22.95	48
255	1	10	6.75	31

Tabella 3.10:Box-Behnken dell'APR del glicerolo.

Capitolo 4 Conclusioni

L'aqueous phase reforming può rappresentare un'importante risorsa all'interno dei processi di bioraffineria, necessaria a raggiungere quell'integrazione tecnologica alla base di un'economia circolare. La produzione di biodiesel ed i processi di trasformazione della biomassa lignocellulosica, come la liquefazione idrotermale, generano grandi quantità di acque secondarie contenti composti a base di carbonio, che possono essere valorizzate tramite APR producendo una fase gas ricca in idrogeno.

La fase acquosa derivante dall'HTL della lignina, riprodotta con una miscela sintetica costituita principalmente da acidi (glicolico, lattico, acetico), metanolo e glicerolo è stata sottoposta ad APR, così come il glicerolo sottoprodotto dal biodiesel. La reazione è stata modellata tramite l'applicazione della response surface methodology, mediante la quale è stato possibile creare un modello predittivo per la resa in idrogeno e la conversione di carbonio a gas. Le variabili studiate sono state temperatura, portata e concentrazione, grazie all'impiego del design sperimentale di Box-Behnken.

Lo studio della miscela è risultato più complicato a causa della presenza di più composti: un esempio è la maggiore difficoltà nello studio della selettività. I risultati ottenuti mostrano come la resa in idrogeno e la conversione di carbonio a gas aumentino con la temperatura e diminuiscano con la portata. La concentrazione si è rivelata meno importante delle altre due variabili, causando solo un leggero cambiamento dei parametri di interesse. In entrambi i casi si sono ottenuti dei modelli lineari nelle variabili analizzate. Dallo studio è emerso che all'aumentare di temperatura e concentrazione e al diminuire della portata si ha un aumento della selettività ad idrogeno.

L'APR del glicerolo ha reso meno difficoltoso lo studio di parametri come la selettività, grazie alla presenza di un solo composto. All'aumentare della temperatura si ha un netto incremento della resa in idrogeno e della conversione di carbonio a gas, così come al diminuire della portata, ma in maniera minore. La concentrazione

Conclusioni

è risultata significativa solo per la conversione di carbonio a gas, a differenza della miscela sintetica dove non lo è mai stata, contribuendo negativamente con un suo aumento. In questo caso, si è ricavato un modello del secondo ordine per la resa in idrogeno ed uno del primo per la conversione di carbonio a gas. La resa in idrogeno cresce insieme alla selettività, contemporaneamente ad una diminuzione di quella a propilen glicole, principale sottoprodotto liquido della reazione.

La convalida del modello è stata condotta tramite ANOVA, mediante l'analisi del coefficiente di determinazione, e tramite l'esecuzione di ulteriori tre prove all'interno dello spazio esplorato. In tutti e due i casi i risultati ottenuti ricadono all'interno degli intervalli previsti dal modello. Temperatura e portata sono risultati sempre significativi, a differenza della concentrazione che ha rivestito un ruolo minore.

L'obiettivo per entrambe le alimentazione era quello di massimizzare la produzione di idrogeno così come il trattamento dei reflui prodotti. Per la miscela sintetica si è trovato un massimo in corrispondenza di 270 °C, 0.5 mL/min e 12 g/L, con una resa in H_2 del 29% ed una conversione di carbonio a gas del 64%. Per il glicerolo si sono ricavati dei valori di resa e conversione pari al 37% e 66%, rispettivamente, a 270 °C, 0.5 mL/min e 20 g/L. Nel caso del glicerolo il massimo della resa in idrogeno ricade a valori di portata e concentrazione intermedi, il che rende necessaria l'adozione di step preliminari per operare nel modo più efficiente. Questo non accade per l'APR della miscela sintetica, dove non sono presenti dei termini non lineari ed il massimo ricade in corrispondenza degli estremi. La conversione di carbonio a gas è invece risultata sempre lineare nelle variabili analizzate, non generando un massimo intermedio.

Grazie a tale lavoro è stato possibile ampliare ulteriormente la conoscenza dell'APR, dal momento che non erano mai state studiate miscele sintetiche inerenti la fase acquosa dell'HTL della lignina e non si era mai parlato di ottimizzazione, non permettendo una chiara comprensione del processo.

Bibliografia

- [1] Javier Mateo-Sagasta, Liqa Raschid-Sally e Anne Thebo. «Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use». In: Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World. A cura di Pay Drechsel, Manzoor Qadir e Dennis Wichelns. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015, pp. 15–38. ISBN: 978-94-017-9545-6. DOI: 10.1007/978-94-017-9545-6_2. URL: https: //doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6_2 (cit. a p. 1).
- [2] Saptaswa Biswas, Rahulkumar Maurya e Kaustubha Mohanty. «Chapter 19 - Principles and technology advances in wastewater treatment through microalgae for bioenergy production». In: *Biofuels and Bioenergy*. A cura di Baskar Gurunathan, Renganathan Sahadevan e Zainul Akmar Zakaria. Elsevier, 2022, pp. 407–435. ISBN: 978-0-323-85269-2. DOI: https://doi. org/10.1016/B978-0-323-85269-2.00026-5. URL: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323852692000265 (cit. alle pp. 2, 3).
- [3] Nazioni Unite. Proportion of domestic and industrial wastewater flow safely treated. 2021. URL: https://www.unwater.org/our-work/integratedmonitoring-initiative-sdg-6/indicator-631-proportion-domesticand-industrial (visitato il 29/10/2022) (cit. a p. 3).
- [4] Geoffrey S. Simate, John Cluett, Sunny E. Iyuke, Evans T. Musapatika, Sehliselo Ndlovu, Lubinda F. Walubita e Allex E. Alvarez. «The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art». In: *Desalination* 273.2 (2011), pp. 235-247. ISSN: 0011-9164. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal. 2011.02.035. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0011916411001615 (cit. a p. 3).
- [5] Giulia Zoppi, Giuseppe Pipitone, Raffaele Pirone e Samir Bensaid. «Aqueous phase reforming process for the valorization of wastewater streams: Application to different industrial scenarios». In: *Catalysis Today* 387 (2022). 100 years of CASALE SA: a scientific perspective on catalytic processes, pp. 224–236. ISSN: 0920-5861. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.
002. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0920586121002662 (cit. alle pp. 3, 15, 22, 36).

- [6] Nazioni Unite. Do you know all 17 SDGs? 2021. URL: https://sdgs.un. org/goals (visitato il 29/10/2022) (cit. a p. 4).
- [7] Englande AJ Jr, Krenkel P e Shamas J. Wastewater Treatment and Water Reclamation. Tulane University, New Orleans: Elsevier, 2015 (cit. a p. 4).
- [8] Abdeen Mustafa Omer. «Energy, environment and sustainable development». In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 12.9 (2008), pp. 2265-2300. ISSN: 1364-0321. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.05. 001. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S1364032107000834 (cit. a p. 5).
- [9] İlhami Yıldız. «1.12 Fossil Fuels». In: feb. 2018, pp. 521–567. ISBN: 9780128149256.
 DOI: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00111-5 (cit. alle pp. 6, 8).
- [10] Justin Ritchie e Hadi Dowlatabadi. «Fossil Fuel Divestment: Reviewing Arguments, Implications and Policy Opportunities». In: *Pacific Institute for Climate Solutions White Paper Series* (gen. 2015) (cit. a p. 6).
- [11] Lisa Gahagan e Mark Gordon. «Tectonic setting of the world's giant oil fields». In: World Oil 222 (set. 2001), Sept (p. 42–50), Oct (p. 78 (cit. a p. 7).
- [12] World Energy Council. Survey of world energy resources. 2016. URL: https://www.worldenergy.org/publications/entry/world-energy-resources-2016 (visitato il 2016) (cit. a p. 7).
- [13] EPA. Climate Change Indicators: Seasonal Temperature. 2022. URL: https: //www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicatorsseasonal-temperature (visitato il 07/2022) (cit. a p. 7).
- [14] Manish Kumar, Smita Sundaram, Edgard Gnansounou, Christian Larroche e Indu Shekhar Thakur. «Carbon dioxide capture, storage and production of biofuel and biomaterials by bacteria: A review». In: *Bioresource Technology* 247 (2018), pp. 1059–1068. ISSN: 0960-8524. DOI: https://doi.org/10. 1016/j.biortech.2017.09.050. URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0960852417315997 (cit. a p. 9).
- [15] K. Srithar, K. Arun Balasubramanian, V. Pavendan e B. Ashok Kumar. «Experimental investigations on mixing of two biodiesels blended with diesel as alternative fuel for diesel engines». In: Journal of King Saud University - Engineering Sciences 29.1 (2017), pp. 50-56. ISSN: 1018-3639. DOI: https: //doi.org/10.1016/j.jksues.2014.04.008. URL: https://www.science direct.com/science/article/pii/S101836391400035X (cit. a p. 9).

- [16] Ayhan Demirbas. «Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections». In: *Energy Conversion and Management* 49.8 (2008), pp. 2106-2116. ISSN: 0196-8904. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.020. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890408000770 (cit. a p. 9).
- [17] Jitendra Saini, Reetu Saini e Lakshmi Tewari. «Lignocellulosic agriculture waste as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments». In: *3 Biotech* 5 (ago. 2014). DOI: 10.1007/s13205-014-0246-5 (cit. a p. 9).
- [18] Gibrán S. Alemán-Nava, Victor H. Casiano-Flores, Diana L. Cárdenas-Chávez, Rocío Díaz-Chavez, Nicolae Scarlat, Jürgen Mahlknecht, Jean-Francois Dallemand e Roberto Parra. «Renewable energy research progress in Mexico: A review». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), pp. 140– 153. ISSN: 1364-0321. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014. 01.004. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S1364032114000148 (cit. a p. 9).
- [19] Muhammad Saleem. «Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source». In: *Heliyon* 8.2 (2022), e08905.
 ISSN: 2405-8440. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.
 e08905. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844022001931 (cit. alle pp. 9-11).
- B.A. STOUT. «CHAPTER V Energy from Biomass». In: Handbook of Energy for World Agriculture. A cura di B.A. STOUT. Amsterdam: Pergamon, 1990, pp. 195-307. ISBN: 978-1-85166-349-1. DOI: https://doi.org/10.1016/ B978-1-85166-349-1.50009-9. URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/B9781851663491500099 (cit. a p. 10).
- [21] V. Ramanathan, P. J. Crutzen, J. T. Kiehl e D. Rosenfeld. «Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle». In: Science 294.5549 (2001), pp. 2119-2124. DOI: 10.1126/science.1064034. eprint: https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1064034. URL: https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1064034 (cit. a p. 10).
- [22] MA Saeed, A Irshad, H Sattar, GE Andrews, HN Phylaktou e BM Gibbs. Agricultural Waste Biomass Energy Potential In Pakistan. (c) 2015 ETA-Florence Renewable Energies. 2015. URL: https://eprints.whiterose.ac. uk/98565/ (cit. a p. 10).
- [23] Dheeraj Rathore, Abdul-Sattar Nizami, Anoop Singh e Deepak Pant. «Key issues in estimating energy and greenhouse gas savings of biofuels: challenges and perspectives». In: *Biofuel Research Journal* 3.2 (2016), pp. 380–393. ISSN: 2292-8782. DOI: 10.18331/BRJ2016.3.2.3. eprint: https://www.biofuel

journal.com/article_15102_a46d968aa47a767c971b1ec496afffcc.pdf. URL: https://www.biofueljournal.com/article_15102.html (cit. a p. 10).

- [24] Belum Reddy, S. Ramesh, Ashok Are, Suhas Wani, Rodomiro Ortiz, Hernan Ceballos e T. Sreedevi. «Bio-Fuel Crops Research for Energy Security and Rural Development in Developing Countries». In: *BioEnergy Res.* 1 (dic. 2008), pp. 248–258. DOI: 10.1007/s12155-008-9022-x (cit. a p. 10).
- S.N. Naik, Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout e Ajay K. Dalai. «Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14.2 (2010), pp. 578-597. ISSN: 1364-0321. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109002342 (cit. a p. 11).
- [26] Md. Mizanur Rahman, Suraiya B. Mostafiz, Jukka V. Paatero e Risto Lahdelma. «Extension of energy crops on surplus agricultural lands: A potentially viable option in developing countries while fossil fuel reserves are diminishing». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014), pp. 108–119. ISSN: 1364-0321. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.092. URL: https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113006321 (cit. a p. 11).
- [27] Digambar Singh, Dilip Sharma, S.L. Soni, Sumit Sharma, Pushpendra Kumar Sharma e Amit Jhalani. «A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel». In: *Fuel* 262 (2020), p. 116553. ISSN: 0016-2361. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236 119319076 (cit. a p. 11).
- [28] Qiaoming Liu, Stephen C. Chmely e Nourredine Abdoulmoumine. «Biomass Treatment Strategies for Thermochemical Conversion». In: *Energy & Fuels* 31.4 (2017), pp. 3525–3536. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00258. eprint: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00258. URL: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00258 (cit. a p. 11).
- [29] Mehmood Ali, Muhammad Saleem, Zakir Khan e Ian A. Watson. «16 -The use of crop residues for biofuel production». In: *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*. A cura di Deepak Verma, Elena Fortunati, Siddharth Jain e Xiaolei Zhang. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing, 2019, pp. 369–395. ISBN: 978-0-08-102426-3. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00016-3. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081024263000163 (cit. a p. 11).

- [30] Kerstin Lehnert e Peter Claus. «Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol». In: *Catalysis Communications* 9.15 (2008), pp. 2543-2546. ISSN: 1566-7367. DOI: https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.07.002. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736708002896 (cit. alle pp. 12, 13, 15, 22).
- [31] Prabir Basu. «Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass».
 In: dic. 2010, pp. 301–323. ISBN: 9780123749888. DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00009-X (cit. alle pp. 12, 13).
- [32] L. Schumacher, Jon Gerpen e Brian Adams. «Biodiesel Fuels». In: Encyclopedia of Energy 1 (dic. 2004), pp. 151–162. DOI: 10.1016/B0-12-176480-X/00519-2 (cit. a p. 12).
- [33] Giuseppe Pipitone, Giulia Zoppi, Sergio Bocchini, Andrea Maria Rizzo, David Chiaramonti, Raffaele Pirone e Samir Bensaid. «Aqueous phase reforming of the residual waters derived from lignin-rich hydrothermal liquefaction: investigation of representative organic compounds and actual biorefinery streams». In: *Catalysis Today* 345 (2020). 8th Czech-Italian-Spanish Symposium on Zeolites and Catalysis, pp. 237–250. ISSN: 0920-5861. DOI: https: //doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.040. URL: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586119305371 (cit. a p. 13).
- [34] Ellen Panisko, Thomas Wietsma, Teresa Lemmon, Karl Albrecht e Daniel Howe. «Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks». In: *Biomass and Bioenergy* 74 (2015), pp. 162–171. ISSN: 0961-9534. DOI: https://doi.org/ 10.1016/j.biombioe.2015.01.011. URL: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0961953415000124 (cit. a p. 13).
- [35] Arturo Fraia, Edoardo Miliotti, Andrea Maria Rizzo, Giulia Zoppi, Giuseppe Pipitone, Raffaele Pirone, Rosi Luca, David Chiaramonti e Samir Bensaid. «Coupling Hydrothermal Liquefaction and Aqueous Phase Reforming for integrated production of biocrude and renewable H2». In: AIChE Journal (feb. 2022). DOI: 10.1002/aic.17652 (cit. alle pp. 13, 14).
- [36] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright e J.A. Dumesic. «A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 56.1 (2005). Fuel processing and PEM Fuel Cells: advanced cata;ysts, adsorbents and electrocatalysts, pp. 171–186. ISSN: 0926-3373. DOI: https://doi.org/ 10.1016/j.apcatb.2004.04.027. URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0926337304005077 (cit. alle pp. 16–19).

- [37] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou e J.A. Lercher. «Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol». In: *Journal of Catalysis* 269.2 (2010), pp. 411– 420. ISSN: 0021-9517. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009. 11.027. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0021951709004072 (cit. alle pp. 17, 18, 21, 22).
- [38] Nianjun Luo, Xianwen Fu, Fahai Cao, Tiancun Xiao e Peter Edwards. «Glycerol Aqueous Phase Reforming for Hydrogen Generation Over Pt Catalyst—Effect of Catalyst Composition and Reaction Conditions». In: *Fuel* 87 (dic. 2008), pp. 3483–3489. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.06.021 (cit. alle pp. 17, 18, 52).
- [39] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García e J. Arauzo. «Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process». In: *Energy Conversion and Management* 110 (2016), pp. 90–112. ISSN: 0196-8904. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.070. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415011024 (cit. a p. 18).
- [40] Giuseppe Pipitone, Giulia Zoppi, Raffaele Pirone e Samir Bensaid. «A critical review on catalyst design for aqueous phase reforming». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 47.1 (2022), pp. 151–180. ISSN: 0360-3199. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921037848 (cit. alle pp. 20, 21).
- [41] Guodong Wen, Yunpeng Xu, Huaijun Ma, Zhusheng Xu e Zhijian Tian. «Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol». In: International Journal of Hydrogen Energy 33.22 (2008), pp. 6657-6666. ISSN: 0360-3199. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.072. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908009312 (cit. a p. 20).
- [42] F. Samimi, Z. Khadem Modarresi, O. Dehghani, M.R. Rahimpour e A. Bolhasani. «Application of response surface methodology for optimization of an industrial methylacetylene and propadiene hydrogenation reactor». In: *Journal* of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 46 (2015), pp. 51–64. ISSN: 1876-1070. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.003. URL: https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014002545 (cit. a p. 23).
- [43] Abhishek Sharma, Naushad Ahmad Ansari, Amit Pal, Yashvir Singh e S. Lalhriatpuia. «Effect of biogas on the performance and emissions of diesel engine fuelled with biodiesel-ethanol blends through response surface methodology

approach». In: *Renewable Energy* 141 (2019), pp. 657-668. ISSN: 0960-1481. DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.031. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119305142 (cit. a p. 23).

- Bashar S. Mohammed, Veerendrakumar C. Khed e Muhd Fadhil Nuruddin. «Rubbercrete mixture optimization using response surface methodology». In: *Journal of Cleaner Production* 171 (2018), pp. 1605–1621. ISSN: 0959-6526. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.102. URL: https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261732396X (cit. a p. 23).
- [45] Alev Aydar. «Utilization of Response Surface Methodology in Optimization of Extraction of Plant Materials». In: mar. 2018, pp. 157–169. ISBN: 978-953-51-3878-5. DOI: 10.5772/intechopen.73690 (cit. a p. 24).
- [46] L.A. Sarabia e M.C. Ortiz. «1.12 Response Surface Methodology». In: Comprehensive Chemometrics. A cura di Steven D. Brown, Romá Tauler e Beata Walczak. Oxford: Elsevier, 2009, pp. 345-390. ISBN: 978-0-444-52701-1. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-044452701-1.00083-1. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044452701 1000831 (cit. alle pp. 25, 28, 29).
- [47] Bouzid Ait-Amir, Philippe Pougnet e Abdelkhalak El Hami. «6 Meta-Model Development». In: *Embedded Mechatronic Systems 2*. A cura di Abdelkhalak El Hami e Philippe Pougnet. Elsevier, 2015, pp. 151–179. ISBN: 978-1-78548-014-0. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-014-0.50006-2. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781785 480140500062 (cit. a p. 29).
- [48] Alexey V. Kirilin, Anton V. Tokarev, Elena V. Murzina, Leonid M. Kustov, Jyri-Pekka Mikkola e Dmitry Yu. Murzin. «Reaction Products and Transformations of Intermediates in the Aqueous-Phase Reforming of Sorbitol». In: *ChemSusChem* 3.6 (2010), pp. 708-718. DOI: https://doi.org/10.1002/ cssc.200900254. eprint: https://chemistry-europe.onlinelibrary. wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.200900254. URL: https://chemistryeurope.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.200900254 (cit. alle pp. 39, 50).
- [49] I. Coronado, M. Stekrova, M. Reinikainen, P. Simell, L. Lefferts e J. Lehtonen.
 «A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions». In: International Journal of Hydrogen Energy 41.26 (2016), pp. 11003–11032. ISSN: 0360-3199. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.032. URL: https:

//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916307273 (cit. a p. 52).

[50] A. Seretis e P. Tsiakaras. «Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al2O3 catalyst». In: *Renewable Energy* 85 (2016), pp. 1116-1126. ISSN: 0960-1481. DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene. 2015.07.068. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0960148115301634 (cit. a p. 52).

Ringraziamenti

Un ringraziamento va ai professori Samir Bensaid e Raffaele Pirone, che mi hanno dato la possibilità di partecipare a tale progetto.

Un grazie speciale all'ingegnere Giuseppe Pipitone, guida in questo percorso non privo di difficoltà, nel quale il suo supporto è stato fondamentale.

Infine, ringrazio i miei genitori, la mia forza, che in qualsiasi momento, bello o difficile, mi sono stati sempre accanto.