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

Liquefazione idrotermale di scarti alimentari: effetto della velocità di riscaldamento



Relatori

Prof. Samir Bensaid Prof. Raffaele Pirone Dott. Giuseppe Pipitone

Candidato

Carlo Alberto Marcolongo

Ottobre 2023

Indice

| Indi | ce delle fi | igure | 4 |
|-------------|--------------------|---|----------|
| Indi | ce delle ta | abelle | 6 |
| Abst | ract | | 8 |
| 1. | Introduz | zione | 9 |
| 1.1 | l Obie | ettivi e struttura della Tesi | 10 |
| 1.2 | 2 State | o dell'arte | 11 |
| | 1.2.1 L | e biomasse come fonte di energia | 11 |
| | 1.2.2 C | aratterizzazione chimica delle biomasse | 13 |
| | 1.2.3 L | e bioraffinerie | 17 |
| | 1.2.3.1 | Materie prime per le bioraffinerie | 18 |
| | 1.2.3.2 | Prodotti ottenuti dalle bioraffinerie | 18 |
| | 1.2.3.3 | Principali processi di conversione delle biomasse | 19 |
| | 1.2.4 P | rocesso di liquefazione idrotermale | 20 |
| | 1.2.4.1 | Proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche | 22 |
| | 1.2.4.2 | Principali tipologie di <i>feedstock</i> per l'HTL | 24 |
| | 1.2.4.3 | Meccanismi di reazione nella liquefazione idrotermale della biomassa | 26 |
| | 1.2.4.4 | Rese del processo di HTL nelle varie fasi prodotte | 31 |
| | 1.2.4.5 | Effetto dei principali parametri operativi sul processo di HTL | 32 |
| | 1.2.4.6 | Principali tecnologie di upgrading del bio-olio derivante da HTL [16] | 40 |
| 2. | Material | li e metodi | 45 |
| 2 | l Stru | mentazione e materiali utilizzati | 45 |
| 2.1 | 2.1.1 T | inologie di reagenti utilizzate | 45 |
| | 2.1.2 E | ase di pre-reazione | 46 |
| | 2.1.3 E | ase di reazione e di post-reazione | 47 |
| | 2.1.4 S | eparazione delle fasi prodotte | 47 |
| | 2.1.5 C | ampionamento fase gassosa | 49 |
| | 2.1.6 N | licro-GC | 50 |
| | 2.1.7 C | ampionamento e derivatizzazione della fase oleosa | 51 |
| | 2.1.8 G | C-MS | 52 |
| | 2.1.9 C | ampionamento fase acquosa ed analisi all'HPLC | 52 |
| | 2.1.10 | Analisi FTIR | 53 |
| | 2.1.11 | Analisi elementare C-H-N-S | 54 |
| | 2.1.12 | Kit analisi ammoniaca | 54 |
| | 2.1.13 | Analisi del nH | 55 |
| | 2.1.14 | Analisi termogravimetrica | 56 |
| 2 |) Mat | | 56 |
| <i>L</i> .2 | 2 Met | odi di calcolo ed elaborazione del dali ollenuti | 50 |
| | 2.2.1 C | alcolo rese massione e composizione dei gas prodotto | 30 57 |
| | 2.2.2 II | bilancio elementare | ٦/ 50 |
| | 2.2.3 C 2.2.4 C | alcolo delle diverse velocità di riscaldamento utilizzate durante le prove di H | 38 ГL |
| | 59 | 9 | |
| | 2.2.5 Ir | ndice di severità cinetica | 61 |
| 3. | Risultati | sperimentali e discussione | 63 |

| 3.1 Prove con 20% di cellulosa | 3 |
|--|---|
| 3.1.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulle rese | 3 |
| 3.1.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione del bio-olio | 4 |
| 3.1.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa 60 | 5 |
| 3.1.4 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi | |
| prodotte6' | 7 |
| 3.2 Prove con 20% di albumina |) |
| 3.2.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulle rese |) |
| 3.2.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio- | |
| olio 71 | |
| 3.2.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa 74 | 1 |
| 3.2.4 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi | |
| prodotte75 | 5 |
| 3.2.5 Effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa |) |
| 3.3 Prove con 20% di trioleina |) |
| 3.3.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte | 1 |
| 3.3.2 Effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa | 2 |
| 3.4 Prove con 20% di biomassa reale di scarto | 3 |
| 3.4.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte | 1 |
| 3.4.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio- | |
| olio 85 | |
| 3.4.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa 8' | 7 |
| 3.4.4 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi | |
| prodotte | 3 |
| 3.4.5 Effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa | 2 |
| 3.5 Prove con 20% di biomassa simulata | 3 |
| 3.5.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte | 1 |
| 3.5.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio- | |
| olio 95 | |
| 3.5.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi | |
| prodotte90 | 5 |
| 4. Conclusioni10 | l |
| Bibliografia | 3 |
| Ringraziamenti | 7 |

Indice delle figure

| Figura 1: ciclo del carbonio tramite le biomasse. Tratta da [1] |
|--|
| Figura 2: struttura chimica della cellulosa. Tratta da [1] |
| Figura 3: struttura chimica dell'emicellulosa. Tratta da [1] |
| Figura 4: struttura chimica della lignina. Tratta da [6]16 |
| Figura 5: principali tecnologie di conversione della biomassa. Tratta da [9] 20 |
| Figura 6: schema di reazione del processo di liquefazione idrotermale. Tratta da [15] 22 |
| Figura 7: diagramma di fase dell'acqua. Tratta da [9]23 |
| Figura 8: proprietà dell'acqua in condizioni normali, subcritiche e supercritiche. Tratta da [9]. |
| Figura 9: schema di reazione semplificato per il processo di HTL della biomassa ligno- |
| cellulosica. Tratta da[10]24 |
| Figura 10: schema per la produzione di bio-combustibili tramite il processo idrotermale di |
| conversione delle microalghe. Tratta da [20]26 |
| Figura 11: descrizione sintetica del processo di liquefazione idrotermale. Tratta da [4] 27 |
| Figura 12: principali reazioni che coinvolgono i carboidrati in un processo di HTL. Tratta da |
| [16] |
| Figura 13: schema delle principali reazioni che coinvolgono i lipidi in un processo di HTL. |
| Tratta da [16] |
| Figura 14: schema delle principali reazioni che coinvolgono le proteine in un processo di |
| HTL. Tratta da [16] |
| Figura 15: esempio di un meccanismo semplificato di conversione delle biomasse contenenti |
| proteine e cellulosa in condizioni subcritiche [16] |
| Figura 16 : potenziali meccanismi di reazione durante il processo di HTL della biomassa. |
| $\mathbf{F}_{\mathbf{r}} = \mathbf{I}_{\mathbf{r}} + $ |
| Figura 17: effetto delle temperature di reazione sulla resa di bio-olio durante il processo di UTELe confronto tra i diversi studi processo di constructo de [10] |
| Figure 18: affette del tempo di permenenza sulla rese di alia, solida, gas a fasa acquesa del |
| rigura 10. effetto del tempo di permanenza sune rese di ono, sondo, gas e fase acquosa del processo di HTL del seme di Litsea Cubeba. Tratta da [26] |
| Figure 19: effetto del rapporto biomassa/acqua sulle rese delle principali fasi ottenute dal |
| processo di HTL Tratta da [27] |
| Figura 20 : relazione tra la conversione relativa alla decomposizione della cellulosa e la T |
| massima all'interno del reattore per diversi valori della velocità di riscaldamento. Tratta da |
| [34] |
| Figura 21 : effetto della temperatura di reazione e della velocità di riscaldamento sulla |
| conversione della biomassa (a) e sulla resa in bio-greggio (b) nell'HTL della segatura di pino |
| condotta separatamente con acqua subcritica ed etanolo supercritico. Tratta da [31] |
| Figura 22: effetto del tempo di riscaldamento sulle rese di gas, solido, bio-olio e fase acquosa |
| ottenute dall'HTL del legno di pino rosso norvegese. Tratta da [37]40 |
| Figura 23: principali processi di upgrading del bio-olio derivante dal processo di HTL della |
| biomassa. Tratta da [16]41 |
| Figura 24: immagini del reattore a letto fluidizzato e del rispettivo controllore di temperatura |
| utilizzato durante le prove di HTL45 |
| Figura 25: immagini dei rattori utilizzati durante le prove di liquefazione idrotermale47 |
| Figura 26: immagini dell'impianto (a sinistra) e del reattore (a destra) utilizzati per il prelievo |
| e campionamento della fase gassosa |
| Figura 27: curve della velocità di riscaldamento utilizzate durante le prove di liquefazione |
| 1drotermale |

| Figura 28 : effetto della velocità di riscaldamento (heating rate) sulle rese, espresse in % in peso, delle fasi prodotte dal processo di HTL della cellulosa: bio-olio (oil), gas (gas) e solido |
|--|
| (solid) |
| Figura 29 : variazione della composizione molecolare, valutata in termini di aree %, del bio- olio prodotto dall'HTL della cellulosa in funzione delle diverse velocità di riscaldamento: |
| molto veloce a 0 minuti (0-VF), veloce a 0 minuti (0-F), intermedio a 0 minuti (0-M), lento a 0 minuti (0-S), veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti |
| (30-S) |
| Figura 30 : Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione, espressa in percentuali molari della fase gassosa prodotta dall'HTL della cellulosa |
| Figura 31 : effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi di reazione prodotte |
| dall'HIL dell'albumina |
| dell'albumina in un processo di HTL. Tratta da [43] |
| Figura 33 : effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio |
| prodotto dall'HTL dell'albumina con tempo di permanenza pari a 0 minuti |
| Figura 34: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio |
| prodotto dall'HTL dell'albumina con tempo di permanenza pari a 30 minuti74 |
| Figura 35: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa |
| prodotta dall'HTL dell'albumina con tempo di permanenza pari a 30 minuti |
| Figura 36 : effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa ottenuta dall'HTL |
| dell'albumina |
| Figura 3 7: reazione di idrolisi di un trigliceride per produrre glicerolo ed acidi grassi |
| glicerolo |
| Figura 39: effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa |
| Figura 40: effetto della velocita di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte dall'H1L della |
| biomassa di scarto |
| rigura 41. effetto della velocita di fiscaldamento suna composizione molecolare del bio-ono |
| Figure 42 : effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa per |
| l'HTL della biomassa di scarto. |
| Figura 43 : effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa dell'HTL della |
| biomassa di scarto |
| Figura 44: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte dall'HTL della |
| biomassa simulata |
| Figura 45: Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio |
| prodotto dall'HTL della biomassa simulata |

Indice delle tabelle

Tabella 1: rese del processo di HTL, condotto a 290°C e con un tempo di permanenza di 10 minuti, nelle diverse fasi prodotte partendo dai singoli componenti costitutivi della biomassa: lipidi (olio di semi di soia), proteine (derivanti dalla soia), cellulosa (microcristallina) ed Tabella 2: composizione tipica di un bio-olio derivante da un processo di HTL delle singole Tabella 3: effetto della temperatura sulla composizione elementare e sul potere calorifero superiore (HHV) del bio-olio prodotto dal processo di HTL di macro-alghe (Laminaria Tabella 4: effetto del tempo di riscaldamento sulle rese di solido, liquido e gas del processo Tabella 5: velocità e tempo di riscaldamento nelle diverse condizioni operative utilizzate Tabella 6: calcolo degli indici di severità cinetica (KSF) e del rapporto tra i vari R0 delle diverse velocità di riscaldamento e quello della velocità di riscaldamento veloce utilizzato Tabella 7: effetto della velocità di riscaldamento sulla percentuale in peso di carbonio, idrogeno ed ossigeno e sul rapporto H/C ed O/C nelle varie fasi prodotte dall'HTL della Tabella 8: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa, espressa in % in peso, di carbonio Tabella 9: composizione elementare, contenuto di umidità e ceneri dell'albumina da uova di Tabella 10: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi Tabella 11: effetto della velocità di riscaldamento sui rapporti molari dei principali elementi contenuti nelle varie fasi ottenute dal processo di HTL dell'albumina......77 Tabella 12: rese di carbonio ed azoto delle fasi prodotte dal processo di HTL dell'albumina
 Tabella 13: composizione elementare della trioleina utilizzata per le prove di HTL.
 80
Tabella 14: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa della fase oleosa prodotta Tabella 15: composizione elementare, biochimica e contenuto di umidità e ceneri nella Tabella 16: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi Tabella 17: effetto della velocità di riscaldamento sui rapporti molari all'interno delle fasi Tabella 18: rese di carbonio ed azoto delle fasi prodotte dal processo di HTL della biomassa Tabella 19: composizione elementare su base priva di ceneri (daf) e calcolo della quantità di cellulosa, albumina e trioleina da inserire all'interno del reattore per lo svolgimento delle prove con biomassa simulata basandosi sulla composizione biochimica degli scarti da mensa. 93 Tabella 20: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi Tabella 21: effetto della velocità di riscaldamento sui rapporti molari degli elementi ricavati

| Tabella 22: effetto della velocità di riscaldamento sulle rese di carbonio ed azoto per tutte | le |
|---|------|
| fasi ottenute dall'HTL della biomassa simulata | . 99 |

Abstract

In età moderna, a causa del progressivo esaurimento dei combustibili fossili e del riscaldamento globale sempre più marcato, l'utilizzo di materie prime rinnovabili, come le biomasse, ha assunto un ruolo di primaria importanza per lo sviluppo di processi sostenibili e rispettosi verso l'ambiente. La biomassa, infatti, è una tra le fonti di energia rinnovabili più abbondanti sul nostro pianeta ma al tempo stesso è anche una delle meno sfruttate, soprattutto a causa dell'elevato costo energetico ed economico richiesto dai suoi processi di pretrattamento. Tra i vari processi di valorizzazione energetica delle biomasse, la liquefazione idrotermale, nota anche come HTL, ha attirato una grande attenzione da parte del mondo della ricerca. La possibilità di poter trattare ogni tipologia di biomassa con un qualsiasi contenuto di umidità, permettendo l'eliminazione di energivori e costosi processi di essicamento, rende l'HTL un'ottima alternativa agli attuali processi di conversione delle materie prime fossili. L'HTL utilizza l'acqua subcritica come reagente e solvente di reazione in un range operativo compreso tra i 280-370°C e 10-25 MPa. In queste condizioni si assiste ad un abbassamento della viscosità e della costante dielettrica dell'acqua con conseguente aumento della solubilità delle sostanze organiche nell'ambiente di reazione. Durante la liquefazione idrotermale, le molecole costituenti la biomassa vengono degradate in altri composti più piccoli che, a seguito di complicati meccanismi di reazione, tendono a formare le molecole che costituiranno le fasi prodotte dalla reazione: bio-olio, gas, solido (char) e una fase acquosa. Tuttavia, le rese di fase e la loro composizione chimica sono fortemente influenzate dalla tipologia e dalla composizione della biomassa utilizzata come reagente e dai principali parametri operativi (temperatura, pressione, tempo di permanenza, velocità di riscaldamento etc.). Di conseguenza, un'opportuna scelta di questi parametri è fondamentale per una corretta ottimizzazione del processo. In questo lavoro di Tesi si è indagato l'effetto della velocità di riscaldamento sul processo di HTL, focalizzandosi principalmente su come tale variabile possa influenzare le rese delle fasi prodotte dalla reazione e la composizione chimica ed elementare delle suddette. Per svolgere le prove si sono utilizzati dei reattori di tipo batch immersi in un letto di sabbia fluidizzato con aria e riscaldato da una camicia elettrica. Si sono utilizzate diverse tipologie di reagenti partendo dapprima dai costituenti singoli della biomassa di scarto, utilizzati come composti modello: la cellulosa a rappresentanza dei carboidrati, l'albumina delle proteine e la trioleina dei trigliceridi. In seguito è stato studiato l'effetto dell'HTL anche su una biomassa di scarto reale, ovvero gli scarti alimentari della mensa dell'ateneo universitario. Tutte le reazioni sono state condotte mantenendo il tempo di permanenza fisso a 0 e 30 minuti e ad una temperatura finale di 325°C, mentre sono state considerate quattro diverse velocità di riscaldamento: lenta (5,2K/min), intermedia (29 K/min), veloce (77 K/min) e molto veloce (115 K/min). Inoltre, per avere una stima quantitativa dell'effetto combinato della temperatura e del tempo di reazione, è stato introdotto un fattore di severità cinetica (KSF), la cui variazione è correlata all'effetto della velocità di riscaldamento. Al termine delle reazioni, tutte le fasi prodotte sono state opportunamente separate mediante l'utilizzo di solventi, campionate ed analizzate. Per ogni prova svolta sono state infine calcolate le rese massiche delle fasi prodotte, la loro composizione chimica ed elementare, il pH e la concentrazione di ammoniaca presente nella fase acquosa.

1. Introduzione

In età moderna, la dipendenza dell'uomo dalle comodità, dalla tecnologia e dal fabbisogno energetico è aumentata in maniera sempre più marcata: l'energia, sotto forma di numerosi vettori energetici quali elettricità, calore, combustibili etc., è oggi un elemento fondamentale ed indispensabile per la vita umana, in quanto in grado di soddisfare bisogni personali, domestici, industriali, di svago, di trasporto e persino le esigenze agricole e quindi alimentari.

La maggior parte della domanda di energia è stata, almeno fino ad oggi, soddisfatta dai combustibili fossili quali carbone, petrolio e gas naturale. Queste fonti hanno infatti elevati rendimenti energetici, costi relativamente contenuti e garantiscono di soddisfare la quasi totalità della richiesta energetica globale, soprattutto a causa delle tecnologie di estrazione, trattamento e conversione in combustibili largamente sviluppate ed ampiamente studiate. Tuttavia, la peculiarità delle fonti fossili è quella di essere non rinnovabili, ovvero la velocità con cui le suddette fonti vengono prelevate dai loro giacimenti e consumate è nettamente superiore a quella necessaria per la loro rigenerazione nel sottosuolo, che richiede migliaia o addirittura milioni di anni. Ne consegue che uno sfruttamento eccessivo, indiscriminato ed incontrollato delle fonti fossili può portare a problemi relativi al loro approvvigionamento, a causa della netta diminuzione dei giacimenti di petrolio, carbone e gas naturale.

Inoltre, l'uso eccessivo dei combustibili provenienti da tali sorgenti si traduce in un grave aumento delle emissioni di gas quali ossidi di azoto e zolfo, oltre che a portare al rilascio di mercurio e altri oligoelementi, che sono potenzialmente dannosi per la salute umana e la vegetazione. In aggiunta, l'utilizzo dei combustibili fossili provoca un aumento delle emissioni di gas climalteranti che portano all'incremento dell'effetto serra e al riscaldamento globale responsabile dei cambiamenti climatici, senz'altro gli indiscussi protagonisti dei principali problemi della società moderna. Basti pensare che la temperatura media terrestre ad oggi è aumentata di 1.1°C rispetto ai livelli preindustriali e parallelamente la concentrazione in atmosfera di CO₂, uno dei principali gas serra insieme al metano, pari a 280 ppm circa in era preindustriale, ha oggi raggiunto e superato l'impressionante valore di 420 ppm, come riportato dall'Agenzia Scientifica e Normativa Statunitense NOAA.

L'esaurimento dei combustibili fossili era una questione estremamente importante da risolvere soprattutto in passato, ma ora l'ambiente ed il clima sono diventati una preoccupazione molto più grande, costringendo i Paesi del mondo ed i ricercatori ad indagare su ulteriori fonti energetiche alternative e rinnovabili, da utilizzare in processi che siano nel maggior modo possibile sostenibili economicamente, energeticamente ed ecologicamente. Questo ha portato la maggior parte delle nazioni mondiali ad unirsi e a stabilire dei limiti riguardo le emissioni dei gas climalteranti e l'utilizzo dei combustibili fossili: il primo accordo internazionale finalizzato a questo scopo fu il Protocollo di Kyoto, adottato nel 1997 ma entrato in vigore solo nel 2005, mentre nel 2015 vennero stipulati gli Accordi di Parigi, il cui obiettivo principale è quello di adottare tutte le misure possibili in modo da limitare l'aumento della temperatura media mondiale al di sotto dei 2°C rispetto all'epoca preindustriale.

Le fonti rinnovabili sono tutte quelle fonti energetiche che non sono soggette ad un esaurimento nel corso del tempo, in quanto si rigenerano con una velocità paragonabile alla durata dei cicli antropologici che le utilizzano. Tra queste ritroviamo il vento, la luce solare, le onde e le maree, il ciclo dell'acqua, il calore geotermico e le biomasse. Tuttavia, le biomasse sono l'unica fonte rinnovabile che può sostituire, almeno in parte, il petrolio e che può essere dunque integrata nei processi di raffineria per la produzione sostenibile di carburanti e vettori energetici, sostanze chimiche di base e bio-polimeri. Negli ultimi decenni le biomasse sono

state oggetto di grande studio da parte dei ricercatori e ad oggi esistono diversi processi in grado di trattare questa materia prima e convertirla in energia e prodotti ad elevato valore aggiunto.

Tra questi processi, la liquefazione idrotermale, nota anche come HTL (*Hydrothermal Liquefaction*), ha suscitato grande interesse in ambito scientifico. L'HTL è, infatti, uno tra i processi più promettenti in grado di poter convertire la quasi totalità della biomassa umida, ma anche secca, in combustibili liquidi in presenza di acqua o altri solventi, evitando costosi ed energivori processi di pretrattamento ed essiccazione della materia prima. Tuttavia, nonostante il buon numero di studi condotti in ambito di ricerca scientifica su questo processo, sull'HTL si hanno ancora ben poche informazioni, soprattutto a causa della complessità delle reazioni chimiche coinvolte, delle difficoltà legate ad uno sviluppo del processo su scala industriale a causa degli elevati costi capitali ed operativi e delle complesse metodologie di separazione delle fasi prodotte.

1.1 Obiettivi e struttura della Tesi

Il presente lavoro di Tesi si basa sullo studio sperimentale del processo di HTL della biomassa e principalmente sulla valutazione dell'effetto che la velocità di riscaldamento ha sulle performance del processo, valutando in modo dettagliato le ripercussioni sulle rese delle diverse fasi prodotte (gas, solido, bio-olio e fase acquosa) e sulla composizione chimica ed elementare delle suddette.

È doveroso precisare che in letteratura sono presenti pochissimi studi e lavori di ricerca riguardanti l'effetto della velocità di riscaldamento sul processo di liquefazione idrotermale, i quali hanno portato a risultati molto spesso contradditori ed ambigui. Di conseguenza, ulteriori studi sono necessari per comprendere meglio l'effetto di questo importante parametro sul processo di HTL.

In particolare, in questo studio sono stati utilizzati alcuni composti modello quali cellulosa, albumina e trioleina per rappresentare le principali classi di macromolecole presenti nella biomassa derivante da scarti alimentari: carboidrati, proteine e lipidi. Sono state poi condotte delle prove di liquefazione idrotermale utilizzando una biomassa reale proveniente da scarti alimentari della mensa universitaria ed infine, per comprendere meglio i meccanismi di reazione del processo e le interazioni tra le diverse categorie di macromolecole che compongono la biomassa, sono state eseguite ulteriori prove simulando la composizione della biomassa reale con i composti modello precedentemente citati.

La trattazione si sviluppa su quattro capitoli:

- il primo ha carattere puramente introduttivo e mira a passare in rassegna le principali tecniche di conversione della biomassa focalizzandosi in particolare sulla liquefazione idrotermale, discutendo le sue caratteristiche e le metodologie di *upgrading* del bio-olio prodotto;
- nel secondo capitolo vengono invece elencati tutti i materiali e i metodi utilizzati per svolgere il presente lavoro di Tesi. Vengono descritte tutte le apparecchiature utilizzate durante il processo di campionamento e di analisi delle fasi prodotte ed infine sono illustrati i principali metodi di calcolo adottati e le tecniche di elaborazione dei dati ottenuti;
- nel terzo capitolo sono invece presentati e discussi nel dettaglio i risultati sperimentali ottenuti dalle prove di liquefazione idrotermale svolte a diverse velocità di riscaldamento utilizzando le diverse tipologie di materie prime precedentemente

elencate, focalizzandosi particolarmente sull'analisi delle varie rese delle fasi ottenute dal processo e sulla loro composizione chimica ed elementare al variare del tempo di riscaldamento;

- nel quarto ed ultimo capitolo sono infine esposte le conclusioni tratte dalle considerazioni effettuate nel capitolo precedente. Vengono inoltre presentati i possibili sviluppi futuri riguardanti lo studio ed illustrate le principali prospettive della liquefazione idrotermale.

1.2 Stato dell'arte

1.2.1 Le biomasse come fonte di energia

Considerando le diverse fonti energetiche alternative attualmente disponibili, la biomassa è ed è stata parte fondante dei dibattiti energetici all'interno del contesto politico dell'Unione Europea, che ha saputo trasformare i provvedimenti di risparmio energetico e tutela ambientale in piani attuativi strategici per lo sviluppo economico ed energetico dei suoi stati membri.

La biomassa, una materia prima naturale, rinnovabile, abbondante e poco costosa, potrebbe infatti svolgere un ruolo significativo come fonte di energia rinnovabile. Enormi sono infatti le sue potenzialità nella produzione di biocarburanti per i trasporti, l'elettricità e il calore, ma anche di sostanze chimiche di base molto utilizzate nell'industria chimica.

Il termine biomassa è stato introdotto per la prima volta negli anni venti del secolo scorso dallo zoologo tedesco Reinhard Demoll, e indica generalmente un insieme di organismi animali e vegetali presenti in una certa quantità in uno specifico ambiente come quello acquatico o terrestre, ma anche tutta la materia prima organica derivante dai processi antropologici, compresi i rifiuti alimentari ed organici. Tale risorsa energetica è una materia prima biodegradabile e completamente rinnovabile, perché l'anidride carbonica che viene emessa attraverso i suoi processi di combustione e utilizzo non comporta un aumento della CO_2 atmosferica in quanto è di origine biogenica (

Figura *I*). In altre parole, le piante utilizzano la CO_2 presente in atmosfera per la loro crescita e per i loro processi metabolici. Tra questi il più importante è senz'altro il processo di fotosintesi clorofilliana, in cui le piante assorbono dall'atmosfera anidride carbonica ed acqua dal terreno e, tramite l'energia solare, sono in grado di produrre molecole organiche complesse (come i carboidrati) utili al loro metabolismo ed alla struttura e crescita della pianta stessa [1].



Figura 1: ciclo del carbonio tramite le biomasse. Tratta da [1].

Il nostro pianeta dispone di un'enorme quantità di biomassa che si può trovare in diverse aree che spaziano dalle foreste agli oceani. Diversi studi stimano che le riserve di biomassa terrestri e oceaniche a livello mondiale siano comprese rispettivamente tra circa 1,8 trilioni di tonnellate e 4 miliardi di tonnellate [1]. Dal punto di vista energetico, inoltre, la biomassa totale presente sul nostro pianeta ha una capacità produttiva potenziale di 33.000 EJ, corrispondente a più di 80 volte il consumo energetico totale annuale nel mondo [2].

Tuttavia, attualmente, la biomassa è soltanto parzialmente sfruttata, rappresentando solo il 14% dell'energia primaria mondiale, attestandosi a circa 56 milioni di TJ/anno. Inoltre, l'utilizzo di questa risorsa non è distribuito in modo omogeneo nel mondo: in alcuni paesi in via di sviluppo la biomassa genera fino al 50% del fabbisogno energetico totale, attraverso la combustione di legno e di arbusti, nonché di rifiuti di origine vegetale ed animale. Nei Paesi sviluppati ed industrializzati invece la produzione di energia da biomassa si attesta in media intorno all'11% dell'energia totale prodotta [2]. Gli Stati Uniti, ad esempio, soddisfano solo il 3% circa del fabbisogno energetico del paese utilizzando le biomasse, con un ricavo di circa 3,2 milioni di TJ/anno. L'Europa invece produce intorno al 3,5% della sua energia dalla biomassa, mentre altri paesi come Finlandia, Svezia ed Austria sono ben al di sopra della media, producendo rispettivamente il 18%, 17% e 13% della loro energia totale dalla biomassa. Questi paesi si basano infatti tradizionalmente sull'intenso uso di legna da ardere per scopi di riscaldamento e teleriscaldamento con la tendenza di utilizzare principalmente le piantagioni di boschi cedui come di salice e pioppo, che permettono di ottenere rese ed efficienze energetiche più elevate rispetto ad altre risorse [3]. Le fonti di biomassa più importanti si dividono principalmente in:

- residui agricoli e forestali (rifiuti dell'industria della lavorazione del legno come trucioli, segatura, ecc.);
- i residui animali (allevamenti), i liquami, le alghe e le colture acquatiche;
- i rifiuti solidi urbani (RSU) ed i flussi di rifiuti organici originati da tutte le attività antropiche (solo se non sono riutilizzabili in lavorazioni successive);
- le acque reflue e i rispettivi fanghi;

- le colture energetiche, comunemente dette *energy crops*, soprattutto se non in competizione con l'industria alimentare.

Le biomasse possono essere inoltre classificate secondo tre diversi criteri: il contenuto di umidità, che permette di distinguere in biomassa fresca (o umida) e secca; l'origine, distinguendo tra biomassa vegetale ed animale; la vitalità, data principalmente dalla presenza di microrganismi vivi oppure morti presenti al suo interno. Inoltre, sempre a seconda della diversa origine, le biomasse si dividono in *Fitomasse* quando provenienti da piante e vegetali; *Zoomasse* se provenienti da animali e infine in *Microbiche* se derivanti principalmente da microrganismi.

Nonostante i grandi pregi precedentemente elencati, le biomasse presentano anche una serie di problematiche: richiedono innanzitutto grandi aree di terreno per la loro crescita, che deve essere molto abbondante a causa della loro bassa densità energetica; richiedono l'utilizzo di fertilizzanti, i quali vengono spesso prodotti da fonti fossili non rinnovabili e sono fonte di inquinamento ambientale; risentono fortemente delle condizioni meteo-climatiche, le quali rendono la loro crescita estremamente variabile sia in base al luogo geografico di crescita sia in base alla stagione considerata e, infine, non sono in grado di assicurare una fornitura e produzione energetica annua costante.

1.2.2 Caratterizzazione chimica delle biomasse

La composizione elementare della biomassa si basa principalmente su cinque elementi, la cui percentuale in peso varia notevolmente in base alla tipologia di biomassa considerata: carbonio, idrogeno, azoto, zolfo ed ossigeno. Il carbonio è senz'altro il costituente più importante della biomassa, deriva principalmente dalla CO2 atmosferica che la pianta assorbe durante il processo di fotosintesi convertendola in molecole complesse utili al suo metabolismo. Il carbonio è inoltre l'elemento che più ha effetto sul potere calorifero della biomassa. La percentuale di carbonio nelle biomasse varia intorno al 30-60% in peso. L'ossigeno è presente invece in percentuali attorno al 30-40% ed è un elemento vitale nella composizione chimica della biomassa, come si può notare in natura tramite il processo di fotosintesi. Il contenuto di ossigeno controlla il potere calorifico del bio-olio che si può ottenere tramite diversi tipi di processi di conversione della biomassa e, se in contenuto eccessivo, ne limita spesso l'utilizzo come combustibile. Va notato che l'ossigeno, di norma, non viene misurato direttamente dalle tecniche di analisi elementare della composizione della biomassa, ma la sua concentrazione in peso viene stimata come complemento a cento di tutte le concentrazioni degli altri elementi (C, H, N, S) e del contenuto di ceneri nel combustibile secco. Anche l'idrogeno, presente soprattutto nei carboidrati, contribuisce notevolmente ad ottenere alti valori in termini di potere calorifero complessivo nella biomassa, ed il suo contenuto si aggira intorno al 6-8% in peso. L'azoto è uno dei costituenti nutritivi più importanti nelle piante, la sua concentrazione in età moderna è aumentata infatti notevolmente proprio a causa dell'uso intensivo dei fertilizzanti: oggi la sua percentuale in peso si aggira attorno allo 0.5-1%. Lo zolfo è invece contenuto in percentuali sempre inferiori all'1% in peso, e può dare, nelle emissioni gassose, problemi di inquinamento (formazione di ossidi di zolfo) e corrosione (formazione di acido solfidrico) [4].

La composizione molecolare della biomassa è, inoltre, estremamente variabile a seconda della tipologia di biomassa considerata. Ad esempio, i residui di origine vegetale, e quindi le biomasse lignocellulosiche, sono composti prevalentemente da cellulosa, emicellulosa e lignina con percentuali molto variabili; i liquami bovini sono ricchi di proteine mentre i cereali sono composti prevalentemente da amido. Diverse strutture e composizioni chimiche si traducono ovviamente in diverse proprietà chimiche [5]. Tra i costituenti principali e più generali contenuti all'interno delle diverse tipologie di biomasse "secche" lignocellulosiche troviamo:

Cellulosa

La cellulosa (

Figura 2), un polimero lineare, è un carboidrato complesso (o polisaccaride) ad alto peso molecolare e con un massimo di 10.000 unità monomeriche di D-glucosio, unite da legami β -1,4-glicosidici. La sua formula molecolare è (C₆H₁₀O₅)_n, dove n indica il grado di polimerizzazione, e la sua base strutturale è il cellobiosio (4-o- β -D-glucopiranosil-Dglucopiranosio). La cellulosa è un composto non polare a temperatura ambiente, ma tende a solubilizzarsi in acqua con l'aumentare della temperatura [6]. La cellulosa è inoltre il composto organico più abbondante che si possa trovare in natura e possiede, insieme alla lignina, una funzione strutturale nelle pareti cellulari delle piante. Quasi il 50% della struttura delle piante è infatti costituito da cellulosa, mentre per alcuni materiali, come il cotone, la sua percentuale può raggiungere anche il 100%.

La reattività e la morfologia delle catene cellulosiche è intensamente influenzata dalla presenza di legami idrogeno intermolecolari tra il gruppo ossidrile sul carbonio C-3 e l'ossigeno del vicino anello glicosidico, che rendono le molecole più stabili e rigide. Questi legami idrogeno sono spesso responsabili della formazione di legami tra le varie catene polimeriche della cellulosa che possono portare a una struttura (fibrille) caratterizzata dall'alternanza di regioni cristalline (con percentuali intorno al 30-80% della struttura totale) ed amorfe, che influenzano notevolmente l'accessibilità ai gruppi funzionali della cellulosa e quindi la sua reattività. La regione amorfa della cellulosa è la parte più esposta della molecola ed è la prima ad essere attaccata dall'enzima cellulasi che è il responsabile dell'idrolisi della molecola.

Quando la cellulosa è completamente idrolizzata, si produce D-glucosio (un monosaccaride), mentre per idrolisi parziale si formano un disaccaride (cellobiosio) e altri polisaccaridi più piccoli. La parte cristallina è, invece, di natura idrofobica: quindi, per poter ottenere un prodotto idrofilo (come il cotone), occorre sottoporre la cellulosa a dei trattamenti di *mercerizzazione*. Nel complesso, negli ultimi due secoli, grazie alle sue importanti proprietà e applicazioni, la cellulosa è diventata un'importante materia prima per l'industria della cellulosa e della carta, nonché per le fibre chimiche [1].



Figura 2: struttura chimica della cellulosa. Tratta da [1].

Emicellulosa

L'emicellulosa (Figura 3) è, insieme a cellulosa e lignina, uno dei principali costituenti delle pareti cellulari vegetali ed è costituita principalmente da polisaccaridi ramificati eterogenei. Essa è fortemente legata alla superficie delle microfibrille di cellulosa, e il suo contenuto e la sua struttura differiscono notevolmente a seconda del tipo di biomassa.

L'emicellulosa si decompone termicamente tra 180 °C e 350 °C, producendo un gas non condensabile, carbone (*char*) e una varietà di chetoni, aldeidi, acidi e furani.

In natura, l'emicellulosa è amorfa e ha spiccate proprietà adesive, con un'elevata tendenza a indurirsi quando è disidratata. Inoltre, mentre la cellulosa è composta da unità di glucosio legate da legami β -1,4-glicosidici, l'emicellulosa è quasi interamente costituita da zuccheri con cinque atomi di carbonio (xilosio e arabinosio) e sei atomi di carbonio (glucosio, galattosio, mannosio e ramnosio). La sua formula generale è (C₅H₈O₄)_n [1]. Inoltre, l'emicellulosa rispetto alla cellulosa possiede una struttura più debole e meno resistente che consente una più facile scissione delle molecole, da cui deriva la sua natura molto più favorevole all'idrolisi [6].



Figura 3: struttura chimica dell'emicellulosa. Tratta da [1].

Lignina

La lignina (**Figura 4**) è uno dei principali costituenti delle pareti delle cellule vegetali ed ha la funzione di legare, unire e mantenere salde le fibre vegetali al fine di aumentare la compattezza e la resistenza della struttura della pianta. Pertanto, per estrarre le fibre cellulosiche dai materiali vegetali, la degradazione e separazione della lignina è essenziale.

Il contenuto di lignina varia a seconda della specie vegetale (dal 25-30% fino a valori intorno al 50% per legni molto duri come l'ebano) e dell'età di tale specie, mentre la sua composizione elementare è di circa il 61-65% di carbonio, il 5-6% di idrogeno e il resto è ossigeno. [6] La lignina rientra nella classe dei composti definiti fenilpropanoidi, di conseguenza non è un carboidrato ma rientra invece nella classe dei composti aromatici. A livello strutturale si presenta infatti come un polimero aromatico amorfo complesso composto da unità di fenilpropano legate tra loro, in cui le unità monomeriche sono tenute insieme tramite ponti di ossigeno tra due gruppi propile e fenile, tra un gruppo fenile e uno propile, o attraverso legami carbonio-carbonio tra gli stessi gruppi.

Inoltre, nella sua struttura ci sono molti gruppi polari e gruppi ossidrilici che consentono la creazione di forti legami idrogeno intramolecolari ed intermolecolari che rendono la lignina insolubile in qualsiasi solvente eccetto le soluzioni alcaline. La caratteristica significativa della lignina risiede nel più alto contenuto energetico rispetto agli altri composti (cellulosa ed emicellulosa) che porta a un potere calorifico superiore.



Figura 4: struttura chimica della lignina. Tratta da [6].

Amido

L'amido rappresenta la principale riserva di carboidrati nei tuberi e nei semi vegetali, e in natura si può trovare in due forme: circa il 25-27% come amilosio, che è solubile in acqua calda, e circa il 73-75% come amilopectina, che è insolubile in acqua. La formula empirica dell'amido è $(C_6H_{10}O_5)_n$, dove n è un numero variabile da cento a qualche migliaio, e indica le unità α -D-glucosio che sono collegate tra loro per creare le strutture polimeriche [1].

Lipidi/grassi

Si tratta di composti prevalentemente non polari (costituiti principalmente da carbonio, idrogeno ed ossigeno) di natura idrofobica che presentano analogie con i composti alifatici e si riferiscono in particolare ai trigliceridi (TAG), che altro non sono che esteri di acidi grassi e glicerolo. I trigliceridi sono i lipidi più semplici ed anche i più abbondanti in natura, costituiscono sotto forma di solidi i grassi animali, mentre sotto forma di liquidi gli oli vegetali. Sono utilizzati dagli animali soprattutto come deposito dell'energia prodotta, che viene appunto immagazzinata sotto forma di tessuto adiposo. A temperatura ambiente i grassi sono generalmente insolubili in acqua mentre lo sono in alcuni solventi apolari quali etere dietilico, acetone, alcoli ed idrocarburi, e tendono gradualmente a diventare solubili in solventi polari all'aumentare della temperatura. Un fenomeno simile all'effetto della temperatura sulla solubilità dei grassi si osserva nel caso della cellulosa. I lipidi inoltre, a causa della loro natura idrofobica, hanno la caratteristica di ridurre la tensione superficiale delle soluzioni, comportandosi dunque come tensioattivi [6].

Gli acidi grassi sono più di 500 in natura e differiscono principalmente per la lunghezza della catena carboniosa e per il tipo di legame tra gli atomi di carbonio: se questi legami sono singoli si parla allora di acidi grassi *saturi* (presenti nei tessuti degli animali terrestri), mentre se doppi si parla di acidi grassi *insaturi* (presenti soprattutto nei pesci e negli oli vegetali) [4].

Proteine

Sono sicuramente tra i principali costituenti della biomassa microbica o algale e sono costituite da diverse catene di amminoacidi legati tra di loro mediante legami peptidici (che sono ottenuti per condensazione di un gruppo amminico di un amminoacido con un gruppo carbossilico di un secondo con perdita di una molecola di acqua).

Le proteine ricoprono dei ruoli fondamentali per gli esseri viventi e sono in grado di soddisfare tutti i loro bisogni metabolici. Gli amminoacidi sono gli elementi costitutivi delle proteine e sono altamente eterogenei, quindi la loro degradazione è estremamente complessa e impegnativa da analizzare [4]. Generalmente le proteine si dispongono nello spazio secondo quattro diversi livelli, generalmente suddivisi in:

- Struttura primaria: è la sequenza di amminoacidi che compongono la proteina, uniti in una sorta di lunga catena dai legami peptidici. Quando due amminoacidi si uniscono tramite un legame peptidico formano un dipeptide, tre amminoacidi formano un tripeptide e così via. L'intera catena di amminoacidi viene infatti definita anche come polipeptide. Le proteine umane sono composte ad esempio da 20 diversi amminoacidi e considerando anche che un amminoacido può comparire più volte nella stessa catena polipeptidica, il numero delle combinazioni possibili è enorme;
- Struttura secondaria: si riferisce alla conformazione spaziale assunta dai blocchi costruttivi delle catene polipeptidiche: troviamo le forme a spirale (alfa elica) e le forme planari (foglietti beta). Le lunghezze e dimensioni di questi blocchi possono variare ma le loro forme essenziali sono sempre le stesse. Ogni proteina contiene come minimo una di queste strutture essenziali, più spesso ne contiene parecchie. Queste strutture secondarie servono principalmente per stabilizzare il nucleo della proteina ed esse stesse sono stabilizzate dai legami a idrogeno.
- Struttura terziaria: è rappresentata dalla configurazione tridimensionale che la catena polipeptidica assume nell'ambiente in cui si trova. La struttura terziaria è stabilizzata da legami idrogeno e ponti disolfuro.
- Struttura quaternaria: è quella che deriva dall'associazione di due o più unità polipeptidiche, unite tra loro da legami deboli (e a volte ponti disolfuro) in un modo molto specifico, come ad esempio avviene nella costituzione dell'emoglobina, la molecola responsabile del trasporto dell'ossigeno nell'organismo.

1.2.3 Le bioraffinerie

Le bioraffinerie includono tutti gli impianti e le strutture che hanno come scopo primario la conversione sostenibile delle biomasse in una serie di prodotti ad alto valore aggiunto, come combustibili, sostanze chimiche di base, prodotti commerciali (chimici e materiali) ed energia.

La caratteristica fondamentale di una bioraffineria è che tratta risorse rinnovabili e biologiche, a differenza delle raffinerie convenzionali che utilizzano il petrolio e altre fonti fossili non rinnovabili per produrre gli stessi prodotti finali. Il concetto delle bioraffinerie non è tuttavia del tutto nuovo e moderno: già da diversi decenni, infatti, alcune industrie, come quelle della produzione dello zucchero, dell'amido o della carta, hanno adottato gli stessi principi, tecnologie ed approcci. Tuttavia oggi il loro numero è in forte aumento soprattutto a causa dei problemi ambientali dovuti al riscaldamento climatico e all'inquinamento, ma anche all'esaurimento delle fonti fossili e non rinnovabili [7].

Ci sono, tuttavia, molteplici differenze tra biomassa e petrolio come materia prima: il petrolio greggio ha una composizione ed una struttura abbastanza omogenea in natura, mentre la biomassa è una materia prima largamente eterogenea e che può essere ritrovata in un'ampia

varietà di forme con origini estremamente diverse. Inoltre il petrolio greggio si trova quasi sempre in luoghi geografici specifici e limitati, talvolta molto difficili da raggiungere; mentre la biomassa si può trovare facilmente in quasi tutti i luoghi sulla superficie del pianeta dove siano presenti colture, foreste ed esseri viventi. Rispetto al petrolio, la biomassa è composta principalmente da ossigeno, con frazioni minori di carbonio, idrogeno e zolfo, e questo ne limita notevolmente il suo campo applicativo e ne influenza il potere calorifero. Inoltre deve essere adeguatamente pretrattata e depolimerizzata attraverso procedure complesse al fine di rendere facilmente accessibili gli zuccheri contenuti al suo interno per ottenere composti ad alto valore aggiunto [8].

Una delle caratteristiche fondamentali di una bioraffineria risiede principalmente nell'utilizzo di tutte quelle materie prime che non siano in contrasto con l'industria alimentare, secondo il concetto della BBE (*Bio-Based Economy*), per produrre combustibili, prodotti chimici e materiali. Generalmente le bioraffinerie si dividono in tre classi, principalmente a seconda della tipologia delle biomasse trattate e dello stato di implementazione tecnologica sviluppato [7]:

- Bioraffinerie di prima generazione (definite anche semplici o convenzionali): trattano principalmente biomasse derivanti dal settore agricolo (zuccheri, amido, oli vegetali o grassi animali) e sono dunque in contrasto con l'industria alimentare, oltre ad avere una scarsa flessibilità e provocare un grande consumo di risorse alimentari. Sono finalizzate principalmente alla produzione di bio-etanolo attraverso la fermentazione degli zuccheri contenuti nella biomassa, oppure alla produzione di bio-diesel tramite transesterificazione dei trigliceridi contenuti nelle biomasse oleose;
- Bioraffinerie di seconda generazione (avanzate): trattano principalmente biomasse lignocellulosiche di scarto provenienti dall'industria alimentare o del legno, oppure biomasse derivanti dalle cosiddette colture energetiche (*energy crops*) che non sono dunque in contrasto con il settore agricolo o l'industria alimentare. Sono principalmente finalizzate alla produzione di combustibili definiti di *seconda generazione* per la produzione di bio-diesel o bio-etanolo.
- Bioraffinerie di terza generazione (avanzate): trattano principalmente biomasse di scarto provenienti dal settore agricolo ed alimentare, fanghi da acque reflue e soprattutto le alghe. Hanno una elevata flessibilità e sono principalmente finalizzate alla produzione di una vasta gamma di forme di energia verde e di prodotti materiali e chimici ad elevato valore aggiunto. Inoltre non sono assolutamente in competizione con l'industria alimentare e il settore agricolo.

1.2.3.1 Materie prime per le bioraffinerie

Le materie prime sono il punto di partenza di una bioraffineria e la loro fornitura deve essere il più possibile rinnovabile, continua e regolare. Le materie prime rinnovabili, come le fonti di carbonio, possono essere ottenute da quattro settori principali: agricoltura, silvicoltura, industria agroalimentare e acquacoltura. Esistono due gruppi principali di materie prime, in base alla loro origine, che si ottengono da questi settori [7]:

- Colture energetiche dedicate (*energy crops*): sono principalmente tutte quelle biomasse coltivate che non sono finalizzate alla produzione di alimenti e sono dunque coltivate principalmente per la sola produzione di energia.
- Residui di biomassa: sottoprodotti ottenuti principalmente dai processi di trattamento e sfruttamento delle biomasse e che presentano un notevole potenziale energetico.

1.2.3.2 Prodotti ottenuti dalle bioraffinerie

Le bioraffinerie possono essere classificate in due gruppi in base ai loro prodotti: bioraffinerie orientate alla produzione di energia e bioraffinerie orientate alla produzione di prodotti ad elevato valore aggiunto: nelle prime i prodotti sono utilizzati principalmente per il loro elevato contenuto energetico: questi sono principalmente i biocombustibili, l'elettricità e il calore. Tra i biocarburanti troviamo quelli in forma gassosa (biogas, syngas, idrogeno e biometano), solida (pellet, lignina, bio-char) e liquida (bio-diesel, bio-etanolo, carburanti F-T, bio-olio); nelle seconde invece i prodotti non sono utilizzati per la produzione di energia ma sono invece caratterizzati principalmente da prodotti chimici, acidi organici, polimeri e resine, biomateriali, alimenti, mangimi per animali e fertilizzanti [7].

1.2.3.3 Principali processi di conversione delle biomasse

I processi di conversione delle biomasse (**Figura 5**) finalizzati all'ottenimento di prodotti chimici ad elevato valore aggiunto o di combustibili si dividono principalmente in quattro grandi classi [7]:

- Processi termo-chimici: sono tutti quei processi che richiedono di essere condotti in condizioni di elevata temperatura e pressione, includono principalmente la combustione per la produzione di calore ed elettricità, la gassificazione per l'ottenimento di un syngas (costituito principalmente da H₂, CO, CO₂ e CH₄), i trattamenti idrotermali finalizzati alla produzione di bio-olio e la pirolisi da cui si produce bio-olio, *char* e fasi gassose leggere;
- 2) Processi bio-chimici: utilizzano principalmente microrganismi ed enzimi per convertire la biomassa di partenza in prodotti chimici e combustibili; tra questi ritroviamo la fermentazione, che sfrutta microrganismi per la produzione di alcool e acidi organici, la digestione anaerobica, da cui si ottiene principalmente bio-gas (una miscela di CH₄ e CO₂), la digestione aerobica, finalizzata al trattamento delle acque reflue, e i processi enzimatici, che utilizzano enzimi per produrre alcool e acidi organici;
- Processi chimici: tutti quei processi che sfruttano reazioni chimiche per convertire la biomassa in prodotti ad elevato valore aggiunto e combustibili. Si dividono in processi catalitici, esterificazione e transesterificazione per la produzione di biodiesel, idrogenazione, idrolisi per la produzione di zuccheri semplici, ossidazione, etc.;
- 4) Trattamenti meccanici/fisici: rientrano in questo gruppo tutti i processi di pretrattamento della biomassa per migliorare l'efficienza della sua conversione in prodotti a valore aggiunto, le tecniche di separazione, distillazione, estrazione, fresatura, l'uso di fluidi supercritici etc.



Figura 5: principali tecnologie di conversione della biomassa. Tratta da [9].

1.2.4 Processo di liquefazione idrotermale

Tra i vari processi di conversione termo-chimica delle biomasse in combustibili o prodotti ad elevato valore aggiunto, la liquefazione idrotermale (anche nota come HTL) è sicuramente uno dei processi più studiati e promettenti. HTL è sinonimo di pirolisi idrata; tuttavia, rispetto al processo di pirolisi, la liquefazione idrotermale viene eseguita a temperature e velocità di riscaldamento inferiori. Inoltre, l'HTL non presenta una fase di essiccazione della biomassa reagente, mentre nella gassificazione e pirolisi l'essiccazione è essenziale. La liquefazione diretta inoltre, a causa della sua bassa temperatura operativa, dell'elevata efficienza energetica e della bassa resa in char rispetto alla pirolisi, è il processo di conversione termochimico più importante [10].

Di solito questo processo viene eseguito a temperature intorno ai 280-370°C, a pressioni elevate (10-25 MPa), oltre la tensione di vapore dell'acqua ed in condizioni di acqua subcritiche e porta all'ottenimento di un liquido organico chiamato bio-olio, utilizzabile come combustibile o come materia prima per produrre prodotti chimici di base dopo opportuni e fondamentali processi di trattamento e di *upgrading* [11] che saranno discussi in seguito.

La liquefazione idrotermale imita a grandi linee la formazione geologica dei combustibili fossili, come il petrolio o il gas naturale: tuttavia, questi ultimi si sono formati dall'esposizione della biomassa ad alte temperature e pressioni nel sottosuolo per molti secoli e millenni, mentre nel caso dell'HTL il combustibile liquido si ottiene entro periodi di tempo molto più brevi, in genere di qualche ora o anche pochi minuti a seconda delle condizioni operative.

L'HTL è un processo molto interessante per una serie di ragioni: l'acqua di processo si comporta innanzitutto sia da solvente che da reagente, è ancora allo stato liquido nelle condizioni operative tipiche del processo idrotermale ed è un solvente unico, verde ed ecologico. Inoltre il processo di HTL è, proprio grazie alla presenza dell'acqua, particolarmente adatto per la biomassa umida (e quindi, come già accennato, non richiede procedimenti di essiccazione della materia prima che consumano molta energia), può essere condotto a temperature relativamente contenute e presenta normalmente una elevata efficienza energetica [4].

I prodotti principali della liquefazione idrotermale (**Figura 6**) sono un bio-olio con un potere calorifico relativamente elevato (compreso tra 35-40 MJ/Kg), una fase solida carboniosa definita come *char*, una fase acquosa contenente principalmente tutte le sostanze idrosolubili (e quindi polari) ed infine una fase gassosa ricca principalmente di CO_2 ma anche di H_2 ed altri idrocarburi leggeri [12].

Uno dei problemi principali dell'HTL, tuttavia, riguarda soprattutto la sua applicazione industriale, ostacolata dalle severe condizioni di processo (pressione e temperatura), dalla corrosione che porta a dover adottare delle leghe metalliche molto costose, dalle sfide riguardanti le tecniche di separazione delle fasi prodotte e dagli elevatissimi costi di investimento per le apparecchiature utilizzate. Infatti la maggior parte delle conoscenze su questo processo deriva soprattutto da studi effettuati su scala di laboratorio o di banco, mentre pochissime sono ancora le applicazioni su larga scala o a livello industriale [9].

Sebbene sia un processo ancora largamente in fase di studio, la ricerca sull'HTL risale già a partire dagli anni '30, e una notevole quantità di letteratura è ora disponibile in tutto il mondo relativamente alla conversione della biomassa umida: all'inizio degli anni '40, Berl [13] dimostrò che segatura, bagassa, mais, alghe, canna da zucchero, erba, melassa, sorgo e muschio irlandese possono essere convertiti in un prodotto simile al petrolio con una resa del 60% circa di carbonio rispetto al materiale di partenza e con il 75% del suo potere calorifico. Negli anni '70, Appell et al. [14] hanno avviato le prime tecniche di liquefazione idrotermale presso il *Pittsburgh Energy Research Center*, il che li rese pionieri in questo campo. Successivamente sono stati sviluppati processi molto attraenti dal punto di vista commerciale, come l'*upgrading* del bio-olio derivante dal processo di HTL. Tuttavia, questi processi sono stati portati avanti principalmente mediante progetti e lavori di ricerca a breve termine che non sono mai riusciti a raggiungere una scala dimostrativa a causa di una combinazione di problemi tecnologici, politici ed economici che ne hanno impedito un ulteriore sviluppo.

In tempi relativamente recenti invece, la pesante crisi energetica ed economica unita al costante aumento del prezzo dei combustibili fossili ha suscitato nuovamente un notevole interesse per la ricerca sul processo di HTL. Tuttavia, ulteriore letteratura relativa ai suoi meccanismi di reazione sarebbe fondamentale per comprendere in modo più significativo il processo di liquefazione idrotermale, in modo da migliorare la fase di progetto dei reattori e l'efficienza globale del processo, oltre a favorire la sua applicazione industriale e *scale-up*: al momento, infatti, la comprensione dei meccanismi HTL è ancora in gran parte qualitativa e indicativa [4].



Figura 6: schema di reazione del processo di liquefazione idrotermale. Tratta da [15].

1.2.4.1 Proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche

Come già detto in precedenza, l'acqua svolge tre ruoli molto importanti nel processo di liquefazione idrotermale: è innanzitutto un solvente che permette la formazione di un adeguato ambiente di reazione ma, al tempo stesso, anche un reagente che partecipa alle reazioni chimiche coinvolte permettendo di aumentare la resa di bio-olio e, infine, può essere vista anche come un catalizzatore che promuove le relative reazioni chimiche. In presenza di acqua, infatti, un maggior numero di sostanze organiche può essere decomposto in molecole di piccole dimensioni le quali possono ri-polimerizzare migliorando la resa di bio-greggio [16].

Nelle condizioni di prossimità del punto critico (374°C e 22.064 MPa) l'acqua ha infatti delle proprietà (

Figura *8***)** molto caratteristiche ed interessanti, tra cui una bassa viscosità, che fornisce un elevato coefficiente di diffusione, ed una elevata solubilità delle sostanze organiche, che fanno dell'acqua subcritica un mezzo eccellente per condurre reazione veloci, omogenee ed efficienti. L'acqua subcritica, definita al di sotto del punto critico (

Figura 7) in un intervallo di temperatura compreso tra 100 e 374°C e a una pressione sufficiente da rimanere allo stato liquido, si comporta infatti in modo molto diverso non solo dall'acqua a temperatura ambiente, ma anche in condizioni supercritiche (caratterizzate invece da temperature superiori a 374°C e 22.064 MPa): la sua costante dielettrica diminuisce da 78 F/m a 25°C e 0.1 MPa a circa 14.07 F/m a 350°C e 20 MPa [9], e questo fa si che la solubilità dei composti organici idrofobici, come gli acidi grassi, possa aumentare notevolmente.

Inoltre, sempre in condizioni subcritiche, il prodotto ionico dell'acqua, K_w, è relativamente maggiore (10^{-12}) rispetto a quello in condizioni ambientali (10^{-14}): questo porta ad una maggior presenza di ioni H⁺ ed OH⁻, con conseguente aumento della velocità di tutte le reazioni catalizzate da acidi o basi, come le reazioni di idrolisi della biomassa. Inoltre, sempre in condizioni subcritiche, la densità dell'acqua è compresa tra quella in condizioni ambientali e

supercritiche e di conseguenza è ancora troppo alta (500-800 kg/m³), nonostante la temperatura elevata, per garantire una facile comprimibilità. Tuttavia è proprio la combinazione di densità relativamente elevata ed alta costante di dissociazione dell'acqua a favorire, nella regione subcritica, le reazioni ioniche, come la disidratazione dei carboidrati ed alcoli e la scissione aldolica. In condizioni supercritiche, invece, prevalgono soprattutto le reazioni radicaliche rispetto a quelle ioniche e questo porta ad elevate rese nella fase gassosa: questo fa dell'acqua supercritica un mezzo non ottimale per le reazioni di HTL, perché porta a una minore produzione di bio-olio e ad un incremento della fase gassosa [9], [11].

Una delle principali problematiche dell'acqua subcritica risiede però nella corrosione, dominante soprattutto in presenza di condizioni fortemente acide ed ossidanti, che porta alla necessità di utilizzare leghe di nichel o titanio comportando così costi molto elevati.



Figura 7: diagramma di fase dell'acqua. Tratta da [9].

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

Figura 8: proprietà dell'acqua in condizioni normali, subcritiche e supercritiche. Tratta da [9].

1.2.4.2 Principali tipologie di feedstock per l'HTL

La scelta della materia prima impatta fortemente sul processo di liquefazione idrotermale e sulla sua efficienza, oltre che sulla resa nelle varie fasi prodotte e sulla qualità dell'olio prodotto. Centinaia di biomasse diverse, aventi composizione chimica ed elementare estremamente variabile, sono state utilizzate negli anni come materia prima per gli studi sul processo di HTL. Uno dei vantaggi più importanti della liquefazione idrotermale è dato dal fatto che è un processo estremamente versatile, in grado di far reagire quasi tutte le tipologie di biomasse prodotte e ricavabili dalla società moderna. Generalmente le materie prime per il processo di HTL si possono suddividere in tre grandi classi:

Le biomasse legnose e gli scarti di lavorazione del legno

La principale fonte di energia rinnovabile in Europa è il legno, che rappresenta oltre il 60% di tutte le energie non convenzionali utilizzate nell'UE. La biomassa ligno-cellulosica, detta anche biomassa legnosa, proviene dal settore forestale sotto forma di residui e scarti di coltivazioni arboree dedicate o dall'industria della lavorazione del legno. Questi rifiuti biologici sembrano essere ottimi candidati per la produzione di combustibili, poiché sono disponibili in grandi quantità ed a prezzi trascurabili rispetto al legname. Alcuni esempi di biomasse ligno-cellulosiche che sono state studiate negli ultimi anni come materie prime per l'HTL sono la segatura e la polvere di pino, il cipresso, il guscio della canna di bambù, il sorgo, la paglia di grano etc. Grande importanza stanno assumendo negli ultimi anni anche le colture energetiche (*energy crops*), coltivazioni arboree appositamente studiate e realizzate per generare biomassa vegetale finalizzata alla produzione di carburanti per le bioraffinerie di seconda generazione.

La biomassa legnosa (**Figura 9**) è costituita principalmente da carboidrati, quali cellulosa (33–51%) ed emicellulosa (19–34%), e da polimeri aromatici, quali la lignina (21-32%). Anche se l'HTL della biomassa legnosa è stato ampiamente studiato, la sua applicazione commerciale soffre ancora di molte sfide come la bassa resa di bio-olio propria dei carboidrati [17], [18].



Figura 9: schema di reazione semplificato per il processo di HTL della biomassa ligno-cellulosica. Tratta da[10].

<u>I rifiuti</u>

Vari tipi di biomassa residua e rifiuti di diverso genere, a causa della loro grande abbondanza e rinnovabilità, sono stati utilizzati come materia prima per l'HTL: tra questi ritroviamo i rifiuti agricoli ed urbani, i fanghi di depurazione primari e provenienti da impianti di trattamento delle acque reflue e la plastica di scarto. I rifiuti sono infatti un problema cruciale al giorno d'oggi: il rapido aumento della popolazione mondiale ed il consumismo sfrenato hanno portato ad una produzione incalcolabile di rifiuti di ogni genere, che rappresentano un grande problema ambientale provocato soprattutto dalle difficoltà legate al loro smaltimento.

Tuttavia, a causa della loro facile reperibilità in ogni periodo dell'anno, dell'alto contenuto energetico e di umidità, i rifiuti solidi urbani (RSU), costituiti principalmente da carboidrati, proteine e lipidi, sono estremamente adatti ad essere utilizzati come materia prima per il processo di liquefazione idrotermale. Come già accennato precedentemente, l'HTL ha il vantaggio competitivo di trattare non solo la biomassa secca ma anche quella umida, rendendo l'energivoro processo di essiccazione un pretrattamento obsoleto. L'elevato contenuto di acqua dei rifiuti alimentari, infatti, ne limita fortemente l'utilizzo in altre tecniche di conversione, come la pirolisi [18], [19].

Le alghe

Le alghe (**Figura 10**) sono considerate una delle fonti energetiche più promettenti e attraenti degli ultimi anni, in quanto presentano numerosi vantaggi rispetto ad altre materie prime: elevato contenuto proteico medio (soprattutto per le microalghe), tassi di crescita rapidi, grande capacità di sopravvivere in diversi ambienti anche estremamente proibitivi e sfavorevoli alla vita, assenza di contrasti e concorrenza con i terreni agricoli e l'industria alimentare ed alta qualità e versatilità dei sottoprodotti derivanti dal loro trattamento di conversione. D'altra parte, così come nel caso dei rifiuti alimentari o dei fanghi, anche la biomassa algale ha un alto contenuto di umidità e il suo processo di essiccazione richiede una grande quantità di energia termica a causa dell'elevato calore latente di vaporizzazione dell'acqua, il che rende l'uso della materia prima algale inappropriato per i tradizionali processi di conversione tranne che per la

liquefazione idrotermale, che predilige l'utilizzo di biomasse umide. Di conseguenza, l'utilizzo del processo di HTL per convertire la biomassa algale in prodotti ad elevato valore aggiunto ha un consumo energetico inferiore rispetto ad altri processi convenzionali [20].

Inoltre, l'acqua di processo ottenuta dal trattamento delle alghe in HTL è ricca di sostanze nutritive come azoto e fosforo ed altri elementi come Fe, Ca, Mg, K, così come altre sostanze minerali e sostanze organiche polari, caratteristiche che la rendono un ottimo substrato per favorire la crescita di ulteriore biomassa [18]. Tuttavia, le colture algali comportano costi molto elevati relativi soprattutto al mantenimento delle condizioni ideali per la loro crescita e, di conseguenza, ulteriori studi sono necessari affinché il loro utilizzo possa dare vita a processi economicamente sostenibili nel tempo.



Figura 10: schema per la produzione di bio-combustibili tramite il processo idrotermale di conversione delle microalghe. Tratta da [20].

1.2.4.3 Meccanismi di reazione nella liquefazione idrotermale della biomassa

Durante l'HTL avviene un grandissimo numero di reazioni chimiche estremamente complesse, e ciò è dovuto essenzialmente alla complicata e recalcitrante struttura della biomassa, che è costituita principalmente e generalmente da carboidrati, lignina, proteine e grassi. La decomposizione di questi componenti in condizioni subcritiche dell'acqua porta all'ottenimento di prodotti diversi e i meccanismi di degradazione comprendono generalmente i seguenti passaggi (**Figura 11**):

- depolimerizzazione iniziale della biomassa tramite reazioni di idrolisi;
- degradazione dei monomeri (tramite reazioni di scissione, deaminazione, disidratazione e decarbossilazione) per formare intermedi di reazione;
- ricombinazione dei componenti intermedi reattivi tramite reazioni di ripolimerizzazione, condensazione, ciclizzazione e idrogenazione per formare bio-olio e char.

L'idrolisi è tipicamente considerata come la prima fase di degradazione in un processo HTL, che porta alla formazione di oligomeri e monomeri intermedi, prevalentemente polari. Normalmente si ottengono i monosaccaridi dall'emicellulosa e dalla cellulosa, alcuni derivati del metossifenolo dalla lignina, gli aminoacidi dalle proteine e gli acidi grassi, insieme al glicerolo, dai lipidi. Questi monomeri ed oligomeri possono, tuttavia, andare anche incontro ad un'ulteriore degradazione, ri-polimerizzazione o subire una riduzione dei loro gruppi funzionali. Questi intermedi generati dal processo di degradazione iniziale della biomassa non sono, infatti, stabili in condizioni idrotermali e sono altamente suscettibili a reazioni di disidratazione (perdita di acqua), decarbossilazione (perdita di CO₂), isomerizzazione, condensazione aldolica ed altre reazioni inter- ed intra-molecolari [9], [21]. Il bio-olio generato contiene generalmente acidi, alcoli, aldeidi, esteri, chetoni, fenoli e altri composti aromatici [4].



Figura 11: descrizione sintetica del processo di liquefazione idrotermale. Tratta da [4].

Conversione dei carboidrati

I carboidrati più presenti nella biomassa sono cellulosa, emicellulosa ed amido. Nel caso della cellulosa, che presenta una struttura cristallina che la rende insolubile in acqua e resistente all'attacco enzimatico, in condizioni subcritiche l'acqua ad alta temperatura e pressione rompe i legami idrogeno che caratterizzano la sua struttura e provoca la solubilizzazione ed idrolisi della cellulosa, che viene rapidamente convertita portando alla formazione di monomeri di glucosio e altri oligomeri solubili in acqua, che possono essere ulteriormente idrolizzati e convertiti in nuove molecole di glucosio (

Figura 12). Il glucosio inoltre, una volta formato, può isomerizzare in fruttosio, che ha una reattività maggiore, e ciò permette ad ulteriori reazioni di poter avvenire, tra le quali isomerizzazione, condensazione retro-aldolica per produrre intermedi polari leggeri quali aldeidi, chetoni ed acidi carbossilici, idrolisi, disidratazione per produrre intermedi furanici e fenolici, riarrangiamento e ricombinazione [12].

Dalla successiva idrolisi del glucosio, che avviene molto rapidamente durante il processo di HTL a seconda delle condizioni delle condizioni operative, si può dunque formare un'ampia gamma di prodotti di degradazione, tra cui acido acetico e levulinico, acetaldeide, gliceraldeide, glicolaldeide, 5-HMF e derivati del furfurale. Molti di questi prodotti, tuttavia, possono ulteriormente subire reazioni di ri-polimerizzazione e portare alla formazione di tar e char. A causa della sua natura complessa invece, l'emicellulosa, che è composta da una serie di monomeri zuccherini, quali xylosio, mannosio, glucosio, galattosio ed arabinosio, non ha la stessa struttura cristallina e resistenza della cellulosa. Di conseguenza è, insieme all'amido, più favorevole all'idrolisi e può facilmente dissolversi in acqua a 180°C e a temperature superiori.



Figura 12: principali reazioni che coinvolgono i carboidrati in un processo di HTL. Tratta da [16].

Conversione della lignina

La lignina ha una struttura molto più irregolare e un peso molecolare più elevato rispetto all'emicellulosa, ed è relativamente resistente alla degradazione chimica o enzimatica. Tuttavia, a seguito di un processo di HTL, la sua idrolisi porta all'ottenimento di componenti a basso peso molecolare, costituiti soprattutto da composti fenolici (tra cui fenoli e metossifenoli), che sono tra i prodotti principali della degradazione idrotermale della lignina. La liquefazione idrotermale della lignina produce inoltre quantità significative di residuo solido (*char*) e quindi la quantità di lignina nel substrato deve essere attentamente bilanciata.

Conversione dei lipidi/grassi

I grassi sono insolubili in acqua a temperatura ambiente, tuttavia in condizioni subcritiche, come visto precedentemente, la costante dielettrica dell'acqua è significativamente inferiore e questo consente una maggiore solubilità di questi composti: i trigliceridi sono infatti velocemente idrolizzati in acidi grassi e glicerolo in condizioni idrotermali (**Figura 13**) e normalmente non sono richiesti catalizzatori. Il glicerolo, uno dei prodotti dell'idrolisi dei trigliceridi ma anche un importante sottoprodotto derivante dalla produzione di biodiesel, può essere utilizzato per sintetizzare prodotti chimici ad alto valore aggiunto ed è anche considerato un'importante fonte per la produzione di energia o combustibili. Esso non viene convertito in una fase oleosa durante la liquefazione idrotermale, ma si trova piuttosto nei composti idrosolubili: la sua conversione porta alla formazione principalmente di aldeidi (formaldeide, acetaldeide, propianaldeide etc.), alcoli (come il metanolo e l'etanolo) e gas (di norma CO₂, H₂ e CO). Di conseguenza il singolo glicerolo non è un reagente adatto per la produzione di bio-olio in un processo di HTL [4].

Per quanto riguarda gli acidi grassi, il secondo prodotto derivante dall'idrolisi dei trigliceridi, nonostante la loro stabilità termica relativamente elevata in condizioni idrotermali possono essere convertiti, tramite reazioni di decarbonilazione, decarbossilazione e a temperature superiori a 300°C, in idrocarburi a catena lunga, quali alcani, alcheni e chetoni, che hanno eccellenti proprietà combustibili, oppure in esteri ed amidi tramite reazioni di deossigenazione, esterificazione etc. Inoltre, alcuni acidi grassi insaturi possono polimerizzare in condizioni subcritiche portando alla formazione di strutture ad alto peso molecolare [12].

Tuttavia, questo processo di conversione degli acidi grassi avviene generalmente con rese spesso molto basse, e dunque ci si può aspettare che il bio-olio derivante dal trattamento idrotermale subcritico di biomasse ricche di grassi, come i rifiuti dei mattatoi ed alcune specie di alghe, abbia ancora un elevato contenuto di acidi grassi.



Figura 13: schema delle principali reazioni che coinvolgono i lipidi in un processo di HTL. Tratta da [16].

Conversione delle proteine

Le proteine sono presenti in particolare nella biomassa animale e microbica, così come nelle biomasse di scarto derivanti dal settore alimentare. I legami peptidici che legano gli amminoacidi nelle proteine sono più stabili dei legami glicosidici della cellulosa e dell'amido, e quindi si verifica un'idrolisi molto più lenta soprattutto a basse temperature. Gli amminoacidi sono i mattoni di base delle proteine, e sono raggruppati in base alle diverse proprietà delle loro catene laterali. A causa della loro eterogeneità risulta molto complesso descrivere la loro degradazione nel dettaglio, tuttavia tutti gli amminoacidi hanno la stessa struttura peptidica e subiscono principalmente reazioni di decarbossilazione e deaminazione, tramite cui vengono principalmente rimossi ossigeno ed azoto, e questo comporta l'ottenimento di un olio di qualità superiore (**Figura 14**).

Durante la deaminazione vengono prodotti principalmente ammoniaca ed acidi organici, mentre con la decarbossilazione vengono prodotti anidride carbonica ed ammine. Tra i principali prodotti della degradazione degli amminoacidi vi sono infatti idrocarburi, ammine, aldeidi ed acidi: alcuni di questi prodotti sono gli stessi che si ottengono durante la degradazione dei carboidrati e quindi è possibile ritrovare questi prodotti sia nel caso in cui le proteine vengono degradate da sole oppure insieme ai carboidrati come nel caso della liquefazione idrotermale della biomassa.

Durante l'idrolisi della biomassa si formano contemporaneamente amminoacidi, derivanti dall'idrolisi delle proteine, e zuccheri, derivanti dall'idrolisi dei carboidrati. Questi possono reagire tra di loro mediante la cosiddetta *reazione di Maillard* (Figura 15, Figura 16), tramite cui si possono ottenere composti organici ciclici contenenti azoto come piridine e pirroli, che sono tra i componenti più comuni contenuti nei bio-oli prodotti durante il processo di HTL [16].



Figura 14: schema delle principali reazioni che coinvolgono le proteine in un processo di HTL. Tratta da [16].



Figura 15: esempio di un meccanismo semplificato di conversione delle biomasse contenenti proteine e cellulosa in condizioni subcritiche [16].



Figura 16: potenziali meccanismi di reazione durante il processo di HTL della biomassa. Tratta da [22].

1.2.4.4 Rese del processo di HTL nelle varie fasi prodotte

| nelle diverse fasi prodotte partendo dai singoli componenti costitutivi della biomassa: lipidi (olio di semi | | | | | | | | | |
|--|-------|------|-------|------|-------|--|--|--|--|
| di soia), proteine (derivanti dalla soia), cellulosa (microcristallina) ed emicellulosa (xilano). Tratta da | | | | | | | | | |
| [21] con modifiche. | | | | | | | | | |
| Rese (wt%)ProteineEmicellulosaCellulosaLigninaLipidi | | | | | | | | | |
| Dia alia | 10.01 | 5.27 | 14.22 | 2.02 | 05.86 | | | | |

Tabella 1: rese del processo di HTL, condotto a 290°C e con un tempo di permanenza di 10 minuti,

| Bio-olio 19,91 | 5,27 | 14,23 | 3,93 | 95,86 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Char 6,60 | 20,98 | 32,43 | 40,85 | 1,34 |
| AP+GAS 73,49 | 73,75 | 53,34 | 55,49 | 2,81 |

Generalmente, come si può vedere da **Tabella 1**, la resa maggiore in bio-olio si ottiene nel caso della liquefazione idrotermale dei lipidi, i quali portano però a basse rese nella fase acquosa (AP) e fase gassosa. Le proteine hanno invece, in linea generale, una resa in AP+GAS relativamente alta (73,49% in peso), e ciò è principalmente dovuto al fatto che, nelle condizioni di processo dell'HTL, le proteine vengono facilmente idrolizzate in amminoacidi e questi vengono poi ulteriormente degradati in prodotti gassosi (tra cui ritroviamo l'anidride carbonica e l'ammoniaca, prodotte rispettivamente tramite processi di decarbossilazione e deaminazione).

Le rese nelle varie fasi, come già visto in precedenza, variano molto in base alla tipologia di biomassa alimentata al processo di HTL; tuttavia in linea generale di può affermale che, per quanto riguarda la fase oleosa, la resa in bio-olio può essere classificata secondo il seguente ordine: lipidi \gg proteine > cellulosa > emicellulosa \ge lignina, mentre per quanto riguarda la resa nella fase solida (Char): lignina > cellulosa > emicellulosa > proteine > lipidi [21].

Una composizione approssimativa tipica del bio-olio prodotto dalle singole classi di molecole costituenti la biomassa può essere osservata da **Tabella 2**.

| | Protein | Lipid | Cellulose | Hemicellulose | Lignin |
|-------------|---------|-------|-----------|---------------|--------|
| Acid | _ | 124.7 | 0.1 | _ | _ |
| Aldehyde | _ | _ | 4.6 | 6.5 | 1.8 |
| Amide | 28 | 5.5 | _ | _ | 0.5 |
| Amine | 6.7 | 0.8 | 0.2 | _ | 0.6 |
| DKP | 30.9 | _ | - | _ | _ |
| Furan | 2.5 | _ | 1.4 | 0.4 | _ |
| Ester | 1.7 | 151.2 | 1.3 | 0.1 | 1.2 |
| Hydrocarbon | _ | 6.6 | 0.7 | 0.2 | - |
| Ketone | 1.6 | 1.1 | 3.9 | 1.3 | 2.6 |
| Phenol | 0.4 | 7.5 | 1.8 | 0.9 | 16.2 |
| Others | - | 2.7 | 0.4 | 0.1 | 0.8 |

Tabella 2: composizione tipica di un bio-olio derivante da un processo di HTL delle singole classi di molecole costituenti la biomassa. Tratta da [21].

Note: DKP = diketopiperazine.

1.2.4.5 Effetto dei principali parametri operativi sul processo di HTL

Gli scopi primari e principali del processo di HTL della biomassa si basano sulla riduzione della quantità di sottoprodotti in fase gassosa e solida, ottenendo invece la massima resa e

qualità del bio-olio prodotto. Tuttavia, i risultati ottenuti dai vari lavori di ricerca disponibili in letteratura mostrano notevoli differenze soprattutto in termini di resa e qualità del bio-olio. Questo non è dovuto esclusivamente alle diverse tipologie di biomasse alimentate che, come discusso già in precedenza, influenzano notevolmente le prestazioni dell'HTL, ma è anche dovuto all'effetto che i diversi parametri di reazione hanno sul processo di liquefazione idrotermale. Tra questi parametri ritroviamo: tempo di permanenza, rapporto biomassa/acqua, temperatura di reazione, velocità di riscaldamento, dimensione delle particelle della biomassa reagente, pressione e presenza di catalizzatori. Generalmente, i parametri operativi tipici del processo di liquefazione idrotermale sono compresi tra 270–350 °C, 20–60 minuti e 5–10% in peso di catalizzatore, la cui presenza non è comunque indispensabile per il processo [16].

Effetto della temperatura di reazione

La temperatura è uno dei parametri chiave del processo HTL. Quando la temperatura è in condizioni subcritiche, un ulteriore aumento di tale variabile di reazione sembra aumentare la scissione dei legami chimici tra le varie molecole reagenti e la depolimerizzazione della biomassa. Questo processo provoca un aumento della concentrazione di radicali liberi estremamente reattivi e, di conseguenza, si ha una maggiore probabilità di avere una ripolimerizzazione delle molecole frammentate con conseguente aumento della resa di bio-olio.

Tuttavia, quando la temperatura si avvicina o supera il punto critico dell'acqua, sono invece le rese di char e gas, anziché quelle di bio-olio, ad aumentare con la temperatura di reazione, a testimonianza del fatto che alte temperature promuovono la ri-polimerizzazione e il cracking dei prodotti intermedi, provocando la diminuzione della resa in bio-olio. Questo si può spiegare poiché alcuni composti esistenti nel bio-olio o nella fase acquosa polimerizzano in prodotti solidi ad alto peso molecolare ad alta temperatura in condizioni supercritiche, aumentando così la quantità di residui solidi e quindi di char (**Figura 17**).



Figura 17: effetto delle temperature di reazione sulla resa di bio-olio durante il processo di HTL: confronto tra i diversi studi presenti in letteratura. Tratta da [10].

Anche la composizione elementare del bio-olio è significativamente influenzata dalla temperatura di reazione. L'aumento di tale variabile comporta in genere, come si vede da **Tabella 3**, un maggiore potere calorifico del bio-olio, e ciò è principalmente dovuto al fatto che il rapporto O/C tendenzialmente diminuisce all'aumentare della temperatura: è dunque evidente

che, a temperature elevate, si ha una prevalenza delle reazioni di deossigenazione e una maggiore produzione di composti insaturi. Il bio-olio prodotto ad alte temperature ha, in genere, una qualità migliore, ma la resa in bio-olio è inferiore a causa delle reazioni di condensazione e cracking [23].

Tabella 3: effetto della temperatura sulla composizione elementare e sul potere calorifero superiore (HHV) del bio-olio prodotto dal processo di HTL di macro-alghe (Laminaria Saccharina) e paglia d'orzo. Tratta da [23], [24].

| Temperatura | C (%) | H (%) | 0 (%) | N (%) | H/C (%) | O/C (%) | HHV |
|-------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|
| (°C) | | | | | | | (MJ/Kg) |
| 280 | 67.03 | 7.36 | 24.30 | 0.77 | 1.32 | 0.27 | 26.75 |
| 300 | 67.89 | 7.62 | 23.18 | 0.75 | 1.35 | 0.26 | 27.29 |
| 320 | 68.77 | 7.65 | 22.13 | 0.80 | 1.33 | 0.24 | 28.63 |
| 340 | 70.84 | 7.52 | 20.39 | 0.71 | 1.27 | 0.21 | 30.47 |
| 360 | 72.81 | 7.73 | 18.14 | 0.78 | 1.27 | 0.19 | 32.16 |
| 380 | 75.23 | 7.46 | 16.04 | 0.78 | 1.19 | 0.16 | 34.58 |
| 400 | 77.22 | 7.36 | 14.07 | 0.79 | 1.14 | 0.14 | 35.48 |

Effetto del tempo di permanenza

Il tempo di permanenza in un processo di HTL è definito come il tempo di reazione a una temperatura massima definita, esclusi i tempi di riscaldamento e raffreddamento. L'effetto di questa variabile di processo è stato largamente studiato in letteratura e la resa in bio-olio è fortemente correlata ad essa: generalmente, durante il processo di liquefazione idrotermale, brevi tempi di reazione portano ad elevate quantità di olio prodotto, anche se questo non può reagire completamente in così poco tempo. D'altro canto, lunghi tempi di permanenza provocano una diminuzione della resa in bio-olio, tranne nel caso di elevati rapporti biomassa/acqua[25], a causa della prevalenza delle reazioni di ri-polimerizzazione degli intermedi di reazione: è dunque evidente come la resa in bio-olio presenti un massimo per tempi di permanenza intermedi. La resa a gas, invece, normalmente aumenta con l'aumentare del tempo di reazione. Wang et al. [26] hanno condotto la liquefazione idrotermale dei semi della pianta Litsea Cubeba a diversi tempi di permanenza e hanno valutato la variazione delle rese delle singole fasi prodotte: la resa in bio-olio è aumentata dal 53.3% al 56.9% passando da 30 a 60 min, mentre un ulteriore aumento del tempo di reazione ha provocato una diminuzione di tale resa a causa delle reazioni di cracking e polimerizzazione. La resa della fase solida è praticamente quasi insensibile al tempo di reazione, diminuendo dal 15.3% a 30 min al 13.2% a 60 min. La resa del gas, invece, aumenta con l'aumentare del tempo di permanenza raggiungendo il 25.6% a 120 min (Figura 18).



Figura 18: effetto del tempo di permanenza sulle rese di olio, solido, gas e fase acquosa del processo di HTL del seme di Litsea Cubeba. Tratta da [26].

I tempi di permanenza possono anche influenzare la composizione del bio-olio. Karagoz et al. [38] hanno notato che i prodotti di decomposizione della biomassa non erano simili per tempi di residenza lunghi (60 min) e brevi (15 min) sia nel caso di basse temperature (180°C) che alte (250°C). Inoltre tempi di permanenza più lunghi possono decomporre gli asfalteni in prodotti più leggeri, il che può aumentare la resa di bio-olio e gas. Per ottenere un'elevata resa in olio liquido è comunque necessario inibire la decomposizione dei prodotti più leggeri, tramite l'aggiunta, ad esempio, di agenti riducenti come tetralina, idrogeno e gas di sintesi, i quali possono stabilizzare i radicali liberi ed i prodotti. In generale, comunque, si può affermare che la resa di bio-olio raggiunge un massimo prima di diminuire per tempi di permanenza molto lunghi, mentre la resa a gas e la conversione della biomassa aumentano continuamente fino al raggiungimento delle condizioni di saturazione [25].

Effetto del rapporto biomassa/acqua

Anche il rapporto biomassa/acqua è considerato un parametro chiave determinante per il processo di HTL. La presenza di acqua, durante la liquefazione idrotermale, promuove reazioni come la pirolisi e l'idratazione, che aiutano a migliorare la dispersione degli intermedi e la ripolimerizzazione delle piccole molecole, oltre e svolgere un ruolo fondamentale nella stabilizzazione dei radicali liberi e nel miglioramento della qualità del bio-olio. Tuttavia, un contenuto eccessivo di acqua può incidere significativamente sui costi operativi del processo di HTL e sul suo impatto ambientale.

Singh et al. [27] hanno studiato l'effetto del rapporto biomassa/acqua nel processo di HTL del giacinto d'acqua (**Figura 19**). Quando il rapporto biomassa/acqua è passato da 1:3 a 1:6, la resa totale di bio-olio è aumentata dal 6% al 16%, raggiungendo il 18% quando tale rapporto è diventato 1:12. Tuttavia, non sempre un aumento del contenuto di acqua è associato ad elevate rese di bio-olio, come dimostrato in diversi studi presenti nella letteratura [28], [29].
Quando poi il rapporto acqua/biomassa raggiunge o supera un certo limite, un'ulteriore quantità di acqua diminuisce la resa di bio-olio, probabilmente a causa della competizione tra le reazioni di idrolisi e di ri-polimerizzazione. È stato inoltre dimostrato che un rapporto biomassa/acqua pari a 1:5 comporta il massimo rapporto H/C nel bio-olio [27], e di conseguenza in questo caso si riesce ad ottenere l'HHV più alto, in accordo con il principio che un rapporto atomico H/C più elevato comporta un maggiore potere calorifico. Inoltre il rapporto 1:5 è dovuto anche a limiti tecnici di pompabilità.



Figura 19: effetto del rapporto biomassa/acqua sulle rese delle principali fasi ottenute dal processo di HTL. Tratta da [27].

Effetto della pressione nel reattore

La pressione è un altro parametro determinante che influenza la resa in bio-olio durante il processo di liquefazione idrotermale. La pressione ha infatti l'importante ruolo di mantenere l'acqua in stato monofasico in condizioni subcritiche e supercritiche durante il processo di HTL, evitando così le grandi richieste di entalpia necessarie per il suo cambiamento di stato. L'elevata pressione promuove anche una maggiore densità dell'acqua, oltre a controllare l'idrolisi e la dissoluzione della biomassa, comportando una maggiore decomposizione della materia prima.

Tuttavia, come dimostrato nello studio condotto da Sangon et al. [30], in condizioni supercritiche la pressione non ha particolare influenza sulle proprietà fisiche dell'acqua, con conseguente ininfluenza anche sulla resa in bio-olio. Inoltre, in un reattore di tipo *batch*, la pressione segue un rapporto esponenziale con la temperatura di reazione durante il processo di HTL. Un'alta pressione causata da un'elevata temperatura può ridurre la formazione di bio-olio a causa della conversione di diversi intermedi di reazione in char. Una bassa pressione comporta invece una riduzione della resa di bio-olio a causa delle reazioni incomplete.

Effetto della velocità di riscaldamento

La velocità di riscaldamento è il parametro oggetto di studio in questo lavoro di Tesi. Tale variabile è definita come l'incremento della temperatura nel reattore per unità di tempo, ed ha un effetto relativamente importante sulla resa e composizione del bio-olio derivante dalla liquefazione idrotermale della biomassa fresca. Tuttavia, fino ad oggi sono state condotte e riportate pochissime ricerche e pubblicazioni sulle rese di bio-olio con diverse velocità di riscaldamento [10]. Nella pirolisi veloce, ad esempio, il tempo di riscaldamento è un parametro di processo cruciale per ottenere elevate rese di bio-olio: è noto, infatti, che la resa in olio nella pirolisi può essere aumentata notevolmente attraverso la combinazione di velocità di riscaldamento molto elevate, tempi di permanenza brevi e raffreddamento immediato dei vapori organici ottenuti in modo tale da evitare la propagazione delle reazioni quali condensazione e cracking secondario [31].

Biller et al. [32], [33] hanno studiato l'HTL di due tipologie di micro-alghe (*Nannochloropsis e Chlorella*) a 350 °C e per 60 minuti, con velocità di riscaldamento comprese tra 10 e 25 °C/min: le rese in bio-olio sono diminuite rispettivamente dal 35,3% e 37,2% al 34,1% e 35,8%, a causa della formazione di char. Tuttavia, in generale, elevate velocità di riscaldamento hanno mostrato uno scarso effetto sull'aumento della formazione di bio-olio [25].

Kamio et al. [34] hanno testato l'effetto della velocità di riscaldamento sulla decomposizione della cellulosa in acqua subcritica in un intervallo di temperatura relativamente ristretto, compreso tra 1 e 10 °C/min (**Figura 20**). Contrariamente ad altri risultati presenti in letteratura, secondo i quali elevate velocità di riscaldamento sembravano favorire elevate rese in bio-greggio [35], hanno scoperto che una bassa velocità di riscaldamento sembrava essere vantaggiosa per un'elevata conversione della cellulosa nei rispettivi monosaccaridi e prodotti di pirolisi ed al tempo stesso garantiva un'elevata resa di bio-olio.



Figura 20: relazione tra la conversione relativa alla decomposizione della cellulosa e la T massima all'interno del reattore per diversi valori della velocità di riscaldamento. Tratta da [34].

Brand et al. [31] hanno condotto un processo di liquefazione idrotermale della segatura di pino (composta dal 42,6% di cellulosa, 29,5% di emicellulosa e 25,2% di lignina) utilizzando separatamente acqua subcritica ed etanolo supercritico ed hanno valutato la variazione della resa in bio-olio al variare della velocità di riscaldamento, da 20 a 2°C/min, mantenendo una temperatura finale compresa nel range di 250-350°C e un tempo di reazione a tale temperatura pari a 1 minuto. Tuttavia, nel caso dell'uso di acqua subcritica come mezzo di reazione, nessun effetto tangibile del tempo di riscaldamento sulla conversione della biomassa di partenza è stato osservato per temperature finali comprese tra 250 e 280°C, mentre per temperature finali più elevate, superiori a 315°C, è stato invece osservato un effetto molto più importante della velocità di riscaldamento su tale conversione, come si può evincere da **Figura 21**. Inoltre, una

maggiore velocità di riscaldamento ha portato a conversioni maggiori. Anche le rese in bio-olio erano seguivano lo stesso andamento della conversione: per una velocità di riscaldamento pari a 20°C/min, la resa del bio-olio è aumentata significativamente dal 5 al 27% in peso, mentre a 2°C/min tale resa è leggermente aumentata dall'8 al 15% in peso quando si è aumentata la temperatura finale da 250 a 350 C. In netto contrasto con la liquefazione basata su acqua subcritica, è stato osservato solo un effetto marginale della velocità di riscaldamento sulla conversione e sulla resa del bio-olio quando è stato utilizzato come solvente di liquefazione l'etanolo supercritico: ciò suggeriva che la decomposizione della matrice solida in oligomeri e monomeri più piccoli dipendeva fortemente dalla temperatura finale più che dalla velocità di riscaldamento. Gli stessi ricercatori hanno inoltre notato che la velocità di riscaldamento aveva un effetto anche sulla composizione del solido, soprattutto in termini dei rapporti H/C ed O/C: nel caso dell'utilizzo dell'acqua subcritica come mezzo di reazione, confrontando i residui solidi ottenuti da velocità di riscaldamento diverse e condizioni di liquefazione identiche, gli HHV per una velocità di riscaldamento di 2°C/min sono risultati notevolmente superiori a quelli per una velocità di riscaldamento di 20°C/min a causa dei rapporti O/C e H/C inferiori: l'aumento del tempo di permanenza durante la rampa di temperatura ottenuta da una velocità di riscaldamento inferiore ha favorito infatti le reazioni secondarie di cracking e la formazione di gas (principalmente CO2), il che ha portato a un contenuto energetico più elevato nel char. È stato oltremodo notato un effetto della velocità di riscaldamento sul peso molecolare medio del bio-olio prodotto: quando la velocità di riscaldamento era pari a 2 C/min, i pesi molecolari dell'olio ottenuto in ciascuna condizione di reazione erano leggermente inferiori a quelli ottenuti a 20 C/min, indicando che una velocità di riscaldamento più lenta può fornire un tempo più lungo affinché la biomassa risieda nel regime di temperatura reattivo, il che può migliorare la reazione di decomposizione.



Figura 21: effetto della temperatura di reazione e della velocità di riscaldamento sulla conversione della biomassa (a) e sulla resa in bio-greggio (b) nell'HTL della segatura di pino condotta separatamente con acqua subcritica ed etanolo supercritico. Tratta da [31].

Anche Bach et al. [36] hanno confermato gli effetti positivi sulla resa di bio-olio delle velocità di riscaldamento quando tale velocità è aumentata nell'intervallo compreso tra 136°C/min e 585°C/min, utilizzando la macro-alga *Laminaria Saccharina* come materia prima.

Tran et al. [37] hanno condotto invece un'analisi sull'effetto della velocità di riscaldamento sulla liquefazione idrotermale del legno di abete rosso norvegese, con velocità di riscaldamento comprese tra 66°C/min e 179°C/min, una temperatura di esercizio pari a 350°C e un tempo di reazione totale pari a 15 minuti. I risultati ottenuti dal loro studio hanno confermato, in accordo con i risultati ottenuti da Bach et al., che la velocità di riscaldamento ha un chiaro effetto positivo sulla resa del bio-greggio, passando dal 18,9% in peso nel caso di 66°C/min al 35,8% in quello di 179°C/min. Inoltre è stato notato un aumento leggermente maggiore della resa di bio-olio durante il passaggio dalla velocità di riscaldamento bassa a quella media rispetto al caso del passaggio da media ad alta. Le rese di solido (char) e gas sono invece diminuite all'aumentare della velocità di riscaldamento, come riportato in **Figura 22**.



Figura 22: effetto del tempo di riscaldamento sulle rese di gas, solido, bio-olio e fase acquosa ottenute dall'HTL del legno di pino rosso norvegese. Tratta da [37].

Zhang et al. [38] hanno poi studiato l'effetto del tempo di riscaldamento su diverse biomasse derivanti da piante perenni di prateria e sono arrivati alla conclusione che le rese di bio-olio sono aumentate del 13% circa quando i tassi di riscaldamento sono aumentati da 5 a 140 °C/min (Tabella 4), mantenendo un tempo fisso di reazione pari a 10 minuti a una temperatura finale di 350°C. Tuttavia notarono che la velocità di riscaldamento non aveva influenzato particolarmente la composizione del prodotto liquido, così come osservarono un effetto trascurabile della velocità di raffreddamento (quench) della miscela di reazione prodotta sulla resa e composizione del bio-olio. Secondo gli autori, una velocità di riscaldamento lenta di solito promuove le reazioni secondare in un processo di HTL, portando quindi alla formazione di residui solidi (char) a causa della ri-polimerizzazione degli intermedi di reazione, mentre elevate velocità di riscaldamento favoriscono (così come avviene con la pirolisi) la frammentazione e depolimerizzazione della biomassa, inibiscono la formazione di char e portano, sempre di norma, alla formazione di prodotti gassosi a causa delle reazioni di cracking secondario. Una velocità di riscaldamento lenta può essere dunque preferibile per reazioni che si svolgono a temperatura subcritica relativamente bassa, mentre una velocità di riscaldamento rapida può essere migliore per operazioni a temperatura subcritica e supercritica più elevata [6]. Su tali basi, velocità di riscaldamento moderate possono essere sufficienti per superare le limitazioni imposte dal trasferimento di calore e per produrre elevate quantità di bio-olio liquido [25].

| Heating rate (°C/min) | Resa solido (%) | Resa liquido (%) | Resa gas (%) |
|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|
| 140 | 8.6 ± 1.5 | 73.1 ± 1.9 | 18.3 ± 2.6 |
| 14 | 19.2 ± 1.0 | 65.2 ± 2.2 | 15.4 ± 1.9 |
| 5 | 22.9 ± 1.1 | 61.1 ± 1.2 | 16.1 ± 4.4 |

Tabella 4: effetto del tempo di riscaldamento sulle rese di solido, liquido e gas del processo di HTL di piante perenni di prateria. tratta da [38] con modifiche.

1.2.4.6 Principali tecnologie di upgrading del bio-olio derivante da HTL [16]

Il bio-olio ottenuto dal processo di liquefazione idrotermale della biomassa presenta generalmente un'elevata viscosità, un'acidità molto variabile, un alto contenuto di eteroatomi e un potere calorifico superiore (HHV) di norma non troppo elevato. Queste caratteristiche lo rendono perciò inferiore, in termini di qualità e proprietà, ai combustibili fossili e, pertanto, il bio-olio non può essere utilizzato direttamente come sostituente dei combustibili tradizionali. L'elevata viscosità crea infatti problemi relativi al suo trasporto, l'elevato contenuto di ossigeno ed il basso potere calorifero implicano che non possa fornire potenza sufficiente nei motori a combustione interna, il contenuto di azoto e zolfo crea problemi ambientali riguardo le emissioni di ossidi di azoto (NO_x) e zolfo (SO_x), mentre l'elevata acidità può creare notevoli problemi di corrosione. Di conseguenza, è necessario adottare delle tecniche di *upgrading* finalizzate al miglioramento delle sue qualità, caratteristiche e della sua composizione chimica e molecolare.

Esistono diversi metodi per migliorare tali proprietà, generalmente suddivisi in termochimici, biochimici e chimico-fisici. Tra questi, sicuramente l'idrogenazione catalitica è attualmente il metodo più utilizzato per l'upgrading del bio-greggio: tale processo si basa reazioni idrogenazione, desolforazione, denitrificazione principalmente su di deossigenazione, che hanno come obiettivo primario la rottura dei legami C-N, C-O e C-S nelle molecole organiche. In questo caso gli atomi di N, O e S vengono rimossi dal bio-olio combinandosi con altri atomi sotto forma di gas (generando molecole quali NH₃, H₂O e H₂S) e fasi acquose. Generalmente, le efficienze di rimozione di questi eteroatomi variano secondo l'ordine: desolforazione > deossigenazione > denitrificazione. Gli atomi di azoto sono dunque molto difficili da rimuovere ed il bio-olio raffinato può contenere ancora un tenore di azoto relativamente alto.



Figura 23: principali processi di upgrading del bio-olio derivante dal processo di HTL della biomassa. Tratta da [16].

I principali processi di *upgrading* del bio-olio prodotto dal processo di HTL sono mostrati in **Figura 23**: la biomassa fresca viene convertita nelle varie fasi e il bio-olio desiderato può essere separato mediante centrifugazione e ulteriormente trattato per migliorarne la qualità tramite tecniche di emulsione, elettrocatalisi, esterificazione ed idrogenazione/cracking.

L'emulsione è un trattamento chimico-fisico che utilizza emulsionanti o microemulsionanti per miscelare due liquidi creando un insieme uniforme, e permette di ottenere un bio-olio con una maggiore stabilità e densità e al tempo stesso permette di ridurre notevolmente la sua viscosità. Tuttavia, questa tecnica presenta anche degli svantaggi, come l'abbassamento del punto di infiammabilità e la riduzione del potere calorifero superiore (HHV).

Le tecniche di *upgrading* basate sull'elettrocatalisi permettono invece l'idrogenazione delle molecole organiche contenute nel bio-olio nel compartimento catodico di una cella elettrolitica, con un controllo molto accurato della velocità di reazione e soprattutto evitando i noti problemi di stoccaggio ed approvvigionamento di idrogeno; tuttavia queste tecniche necessitano ancora di numerosi studi per la sintesi di un opportuno catalizzatore.

I processi di esterificazione, basati sulla biochimica, prevedono la produzione di esteri tramite delle reazioni chimiche, che avvengono direttamente nel bio-olio, tra alcoli ed acidi, aldeidi e chetoni. L'esterificazione porta generalmente ad un abbassamento della viscosità ed acidità dell'olio trattato, migliorandone notevolmente la qualità a causa della diminuzione del contenuto di ossigeno.

I trattamenti termochimici che utilizzano fluidi sub- e super-critici sono molto vantaggiosi perché portano ad ottenere un bio-olio con un maggior contenuto di componenti leggeri e una minore percentuale di coke, char e tar, promuovendo in questo modo il trasferimento di calore e di materia; tuttavia sono estremamente costosi e necessitano di ulteriori studi.

L'idrogenazione è una tecnica che può aumentare considerevolmente il contenuto di idrocarburi nel bio-olio, oltre ad eliminare diverse impurezze contenute in esso: i doppi legami C=C e C=O vengono convertiti rispettivamente in legami C-C e C-O, il che riduce significativamente la percentuale di sostanze insature aumentando di conseguenza il contenuto di idrocarburi saturi, oltre a migliorare la stabilità dell'olio. È inoltre un processo semplice, porta alla rimozione di diversi eteroatomi dall'olio e prevede generalmente delle condizioni di reazione piuttosto blande. Presenta, tuttavia, lo svantaggio di avere basse rese, di portare alla formazione di char e tar e problemi di disattivazione del catalizzatore.

La reazione di idro-cracking combina invece il processo di idrogenazione e quello di cracking tramite un catalizzatore bifunzionale: avviene sempre in presenza di idrogeno, porta alla rottura dei legami C–C e trasforma le complesse sostanze organiche macromolecolari in sostanze più semplici e in piccole molecole, generalmente idrocarburi più corti e gas, riducendo come conseguenza la viscosità dell'olio e facilitandone lo scorrimento e il trasporto, oltre a portare ad una netta diminuzione del contenuto di acqua ed ossigeno. Tuttavia, l'idro-cracking necessita di condizioni di reazione piuttosto severe, oltre a non essere un processo efficiente sia dal punto di vista energetico che economico.

Per quanto riguarda il trattamento di deossigenazione del bio-olio prodotto da HTL, i composti ossigenati principalmente contenuti in esso sono fenoli, esteri, acidi carbossilici, aldeidi, chetoni, etc. Generalmente, la deossigenazione può avvenire mediante reazioni di idrodeossigenazione, decarbossilazione e decarbonilazione: l'ossigeno viene solitamente rimosso sotto forma di acqua, monossido di carbonio ed anidride carbonica.

Gli acidi organici (tra cui acido palmitico, stearico, oleico etc.), derivanti principalmente dai lipidi e che conferiscono generalmente un'elevata acidità al bio-olio, possono essere idrodeossigenati per ottenere idrocarburi, di norma alcani, in modo che l'acidità possa essere ridotta attraverso la reazione di decarbossilazione. Un altro percorso è quello di rimuovere il gruppo carbonilico per produrre anidride carbonica ed olefine, le quali vengono idrogenate per produrre alcani. Queste olefine possono poi essere ciclizzate, oligomerizzate ed aromatizzate per formare composti aromatici. Il fenolo è un altro componente altamente presente nel bio-olio, può subire un processo di idro-deossigenazione per formale principalmente cicloesano. Gli esteri, invece, vengono disidratati ed idrogenati per produrre alcani, ma anche acidi carbossilici ed alcoli.

I composti contenenti azoto nel bio-greggio, derivanti principalmente dalle proteine, includono principalmente molecole come indolo, piridina, pirazina, ammine etc. Tuttavia, a seguito del trattamento di denitrificazione, il bio-olio trattato presenta generalmente scarse efficienze di rimozione del suo contenuto di azoto, poiché l'eteroatomo N è piuttosto difficile da rimuovere, a causa dell'elevata energia richiesta per la rottura del legame C-N. L'azoto viene solitamente rimosso sotto forma di ammoniaca, e il prodotto ultimo del processo di idrogenazione e denitrificazione è, generalmente, un alcano.

Anche lo zolfo nel bio-greggio, così come l'azoto, deriva principalmente dalle proteine. Per la rimozione di questo eteroatomo si utilizza il processo di idro-desolforazione, tramite cui le molecole solforate (principalmente tioli e tioeteri) contenute nel bio-olio vengono convertite, grazie alla presenza di idrogeno, in H₂S ed idrocarburi.

2. Materiali e metodi

In questa sezione vengono illustrati tutti i reagenti, i materiali e i procedimenti operativi che sono stati impiegati durante le prove sperimentali. Tutte le reazioni sono state condotte in dei reattori di tipo *batch*, privi di miscelatore, con un volume totale pari a 20 ml e caratterizzati da un tubo in acciaio inox 316 chiuso alle due estremità da due dadi anch'essi dello stesso materiale: un dado di fondo, mantenuto sempre fisso e che delimita la parte inferiore del reattore, e uno di testa, aperto e chiuso nelle fasi precedenti e antecedenti la reazione. Questo è poi connesso, tramite un tubo di diametro minore, a un secondo dado di dimensioni inferiori che viene aperto durante la fase di post-reazione per spurgare il gas prodotto. Per il riscaldamento dei reattori è stato invece utilizzato un letto di sabbia fluidizzato riscaldato da una camicia elettrica, di tipo FTBL12 (Accurate Thermal System LLC, USA), equipaggiato con un sistema di controllo della temperatura del bagno di sabbia, misurata con una apposita termocoppia (**Figura 24**).



Figura 24: immagini del reattore a letto fluidizzato e del rispettivo controllore di temperatura utilizzato durante le prove di HTL.

2.1 Strumentazione e materiali utilizzati

2.1.1 Tipologie di reagenti utilizzate

Le prove di liquefazione idrotermale sono state svolte con diverse tipologie di reagenti, partendo prima dai costituenti singoli della biomassa (ovvero carboidrati, proteine e lipidi) e in seguito utilizzando una biomassa reale con composizione nota, proveniente dagli scarti della mensa universitaria. Infine sono state condotte ulteriori prove con una biomassa "simulata",

ovvero simulando la biomassa reale con le stesse concentrazioni in peso dei suoi costituenti: carboidrati, proteine e lipidi.

In particolare, in questo studio sono state eseguite prove con cellulosa in polvere per rappresentare i carboidrati, albumina in polvere (da uova di pollo) per le proteine e trioleina liquida (*glyceryl trioleate*), con una purezza del 65% circa, per i trigliceridi. Tutti i reagenti sono stati acquistati da *Sigma Aldrich*.

Per ogni reagente è stato valutato l'effetto che la severità del processo (concetto di cui si discuterà in seguito) e la velocità di reazione ha sulle rese della fase gassosa, oleosa, solida e acquosa e le ripercussioni sulle composizioni chimiche e molecolari di queste fasi.

Inoltre, al fine di migliorare l'attendibilità dei risultati, tutte le prove sono state eseguite almeno in duplicato per le reazioni condotte a 0 minuti come tempo di permanenza e almeno in triplicato per le reazioni condotte a 30 minuti: così facendo si sono potute calcolare le deviazioni standard delle prove e si è potuto ricavare un valore medio per tutti i risultati ottenuti.

2.1.2 Fase di pre-reazione

La preparazione della miscela di reazione avviene direttamente nel reattore. La soluzione reagente è costituita da 1.8 g di solido secco e da acqua per un peso complessivo di 9 g, in modo tale da ottenere una percentuale di solido secco pari al 20% in peso della miscela di reazione. Il reattore viene disposto su una bilancia precedentemente tarata e, tramite l'ausilio di una spatolina, viene riempito con il quantitativo desiderato di reagente solido. Successivamente la miscela viene portata al peso finale tramite l'aggiunta di acqua distillata con una pipetta. A questo punto, per garantire l'omogeneità della soluzione, il reattore viene posto all'interno di un sonicatore, che tramite delle onde a ultrasuoni garantisce la corretta miscelazione tra le fasi ed evita la possibile formazione di sedimenti solidi sul fondo o sulle pareti del reattore. Successivamente il reattore viene chiuso tramite l'utilizzo di una morsa da banco e delle chiavi inglesi e le fessure tra dadi e filetti vengono sigillate con del teflon per evitare la contaminazione del reattore da parte della sabbia del letto fluidizzato e dunque un suo possibile danneggiamento durante le fasi di apertura e di chiusura. I reattori vengono ora legati tramite moschettoni a delle catene di acciaio (**Figura 25**) e immersi all'interno del letto fluidizzato in modo tale da poter dare inizio alla reazione.



Figura 25: immagini dei rattori utilizzati durante le prove di liquefazione idrotermale.

2.1.3 Fase di reazione e di post-reazione

A seconda della velocità di riscaldamento considerata si imposta il valore di *set-point* della temperatura sul controllore del bagno di sabbia e, variando la velocità di fluidizzazione tramite una valvola ad aria compressa, si può variare il tipo di fluidizzazione del letto, in modo da garantire una fluidizzazione omogenea e una temperatura costante nel bagno. Trascorso il tempo di riscaldamento si fa trascorrere un determinato tempo di reazione o di permanenza (0 min o 30 min).

Trascorso il tempo di permanenza dei reattori nel letto fluidizzato, e quindi a reazione avvenuta, i reattori vengono estratti dal bagno e inseriti immediatamente in una bacinella contenente acqua a temperatura ambiente, in modo da avviare il processo di raffreddamento, che deve essere il più veloce possibile per evitare il proseguimento della reazione oltre il tempo specificato, evitando dunque ulteriori reazioni di degradazione della biomassa reagente che porterebbero ad un'alterazione dei risultati ottenuti. Questa fase ha una durata di circa 2-3 minuti, data l'elevatissima velocità di raffreddamento (circa 100 K/min), e serve a riportare la miscela di reazione a temperature prossime a quelle ambientali (25°C). Successivamente i reattori vengono lavati con acqua di rubinetto, asciugati con aria compressa per eliminare ogni traccia di acqua residua dai filetti, pesati su una bilancia tarata e aperti dalla testa superiore aiutandosi con una morsa da banco. Ora i reattori vengono nuovamente pesati e la differenza tra i due pesi prima e dopo l'apertura restituisce la massa di gas fuoriuscita, tramite la quale è possibile calcolare la resa della fase gassosa rispetto al reagente solido alimentato.

2.1.4 Separazione delle fasi prodotte

Dal processo di HTL si ottengono principalmente 4 fasi:

- 1) GAS;
- 2) BIO-OLIO (la fase oleosa pesante, contenente in prevalenza le molecole organiche apolari);
- 3) AP (la fase acquosa, contenente principalmente le molecole polari);
- 4) CHAR (la fase solida).

Ognuna di queste fasi è stata opportunamente separata dalla miscela di reazione, campionata ed analizzata con il processo descritto di seguito.

Dopo l'apertura dei reattori, il contenuto di questi viene versato in un tubo da centrifuga da 50 ml. Per massimizzare l'efficienza di questo processo, data l'elevata viscosità della miscela ottenuta, si versa in un becher una quantità di 36 mL di solvente (dietiletere) e la si immette in più stadi all'interno del reattore per recuperare, con l'aiuto di una spatolina, tutto il solido e l'olio residuo all'interno dei reattori. Il dietiletere (DEE) è particolarmente adatto a solubilizzare sostanze poco polari e apolari a causa della sua scarsa polarità e miscibilità con acqua, inoltre la sua bassa volatilità (bolle a circa 34°C a pressione atmosferica) ne facilità notevolmente la sua rimozione e separazione della fase oleosa per distillazione.

Si pone il tubo da centrifuga in un vibro-mixer per omogeneizzare e portare all'equilibrio il sistema e favorire l'estrazione dell'olio tramite il DEE e, successivamente, si pone il campione in centrifuga per 8-10 minuti a 4500 rpm e temperatura ambiente per favorire la separazione delle fasi e la sedimentazione del solido.

Dopo il processo di centrifugazione la fase leggera "BIO-OIL", contenente i composti apolari solubili nel solvente e il DEE, viene prelevata tramite una pipetta Pasteur e filtrata sottovuoto tramite una beuta codata con filtro Buchner e filtro di cellulosa (con spessore dei pori di 45 µm). Lo stesso procedimento viene effettuato, utilizzando una seconda beuta codata e lo stesso filtro Buchner, anche per raccogliere e filtrare la fase acquosa "AP", contenente i composti polari dell'olio, successivamente campionata in un tubo Eppendorf. Il solido filtrato invece si accumula, formando una torta, sul filtro di cellulosa e viene mandato successivamente alla fase di essiccamento in stufa a 105°C per una notte prima di essere pesato. A causa della separazione non ideale e perfetta, una piccola parte di DEE può essere presente nella fase "AP", così come nella fase oleosa può essere contenuta una piccola percentuale di acqua. Questa situazione non rappresenta un problema per la fase "AP", pronta ad essere inviata per le analisi all'HPLC dopo opportuna evaporazione del DEE, mentre lo è per la fase oleosa, dove anche solo una piccolissima quantità di acqua potrebbe danneggiare gravemente l'apparecchiatura oppure alterare completamente i risultati ottenuti dalle analisi.

L'olio contenuto nella beuta codata viene ora versato in un becker e purificato dalle tracce di acqua residua tramite due disidratazioni con solfato di sodio. Tramite l'utilizzo di una piccola spatola si miscela la soluzione aumentando l'area di contatto tra il solfato e l'acqua presente: la formazione di agglomerati nel solido adsorbente testimonia l'avvenuto adsorbimento dell'acqua. È necessario tuttavia procedere con l'aggiunta di piccole quantità di solfato fino a quando non si osserva più la formazione di questi agglomerati. Dopo il processo di disidratazione il solfato di sodio viene filtrato dall'olio purificato in un pallone di raccolta di 25/50 ml, precedentemente tarato su una bilancia, utilizzando un filtro di vetro riempito con del cotone e successivamente smaltito. Il pallone contenente il bio-olio e il solvente è infine mandato al processo di evaporazione del DEE utilizzando una distillazione con evaporatore rotante (*rotavapor*) dove la temperatura del bagno è impostata a 40°C e la pressione viene gradualmente ridotta da 950 mbar a circa 550 mbar per assicurare una totale rimozione del solvente volatile e l'ottenimento di un campione di olio altamente viscoso. Il pallone viene poi lasciato una notte sotto cappa chimica per eliminare le tracce di DEE residue e pesato il giorno successivo.

2.1.5 Campionamento fase gassosa

Alla fine di ogni prova la resa nella fase gassosa sulla base della biomassa secca alimentata è stata calcolata tramite la differenza di peso tra i reattori prima e dopo la fase di apertura, prestando particolare attenzione ad evitare l'uscita di piccole gocce di liquido che avrebbero alterato i risultati ottenuti.

Tuttavia, per ottenere informazioni anche sulla composizione del gas, sono state eseguite, in duplicati, ulteriori prove per ciascuna tipologia di biomassa alimentata. In particolare è stata analizzata la composizione del gas di tutte le reazioni condotte a 30 minuti.

Per svolgere il campionamento della fase gassosa è necessario, prima di eseguire la reazione desiderata, eseguire tre lavaggi con 8 barg di elio e conseguente spurgo fino a pressione atmosferica per rendere trascurabile la quantità di ossigeno ed azoto presente all'interno dell'ambiente di reazione. Dopo il processo di inertizzazione si pressurizza nuovamente il reattore con 8 barg di elio e lo si immette nel letto fluidizzato impostando la temperatura di *setpoint* desiderata. L'impianto utilizzato per eseguire questo processo è mostrato in **Figura 26**.

Al termine della reazione si esegue il raffreddamento del reattore e si campiona la fase gassosa tramite l'utilizzo di una siringa in plastica (polipropilene), previo lavaggio della stessa con 1-2 cicli di riempimento e spurgo del gas da prelevare per evitare contaminazioni esterne. Dopo questo processo si può mandare il gas contenuto nella siringa al gascromatografo (Micro-GC), tramite cui si può calcolare in modo accurato la composizione molecolare del gas prodotto.



Figura 26: immagini dell'impianto (a sinistra) e del reattore (a destra) utilizzati per il prelievo e campionamento della fase gassosa.

2.1.6 Micro-GC

Lo strumento utilizzato per il campionamento della fase gassosa è un gascromatografo SRA micro-GC equipaggiato con 2 colonne diverse con differenti *carrier* e un rilevatore a conducibilità termica TCD. Le colonne sono:

- 1) MolSieve 5A: usa l'argon come gas *carrier* per separare N₂, H₂, O₂, CO e CH₄; lavora a una temperatura di 85°C e una pressione di circa 1,93 bar;
- 2) Pora PLOT U: usa l'elio come gas *carrier* e separa CO₂, H₂O, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈; lavora a una temperatura di 80°C e una pressione di circa 2,07 bar;

Il rivelatore TCD si basa sulla differenza di proprietà fisiche delle sostanze, in particolare la conducibilità termica, e può identificare tutti i composti che hanno tale proprietà diversa da quella del *carrier* nelle colonne, che sono prese come riferimento: è necessario dunque che tra gas e *carrier* la differenza di conducibilità termica sia la più elevata possibile, per facilitare la rilevazione delle molecole presenti da parte del detector.

Il detector a conducibilità termica TCD è costituito principalmente da un ponte di Wheatstone: il gas da analizzare insieme al *carrier* gassoso entra attraverso un canale di misura contenente una resistenza riscaldata elettricamente. In un secondo canale, anch'esso contenente una resistenza, fluisce invece il gas *carrier* da solo, che ha un ruolo di riferimento. Se nel canale di misura sono presenti composti con conducibilità termica diversa da quella del *carrier* si ha

un aumento della temperatura della resistenza, al quale segue una variazione di tensione che genera un determinato segnale di output, visibile sottoforma di un cromatogramma.

In pratica si collega allo strumento la siringa contenente il gas prodotto dalle prove di HTL da analizzare e si eseguono per ogni campione almeno cinque analisi in successione, delle quali le prime due vengono sempre scartate a causa della possibile presenza di agenti contaminanti derivanti dalle analisi precedenti e rimasti all'interno delle colonne dello strumento. L'esecuzione di più analisi per ogni campione è necessaria per aumentare l'attendibilità e l'accuratezza dei risultati.

2.1.7 Campionamento e derivatizzazione della fase oleosa

Per quanto riguarda il bio-olio prodotto, il processo di campionamento risulta leggermente più complesso rispetto alle altre fasi. Il GC-MS infatti, l'apparecchiatura utilizzata per l'analisi della fase oleosa, è molto delicata e necessita di un processo di derivatizzazione di tale fase prima di poter essere utilizzata.

La derivatizzazione è un processo molto usato nella gascromatografia e consente di ottenere picchi stretti nel cromatogramma ed un'alta risoluzione all'interno di una miscela complessa di analiti. Questa tecnica serve principalmente a rendere molte delle molecole contenute nel bioolio volatili ed adatte alle analisi al GC-MS tramite la sostituzione, per mezzo di una reazione chimica, di alcuni gruppi funzionali contenuti in esse. Tale processo si rende estremamente necessario poiché a seconda della polarità della colonna del GC-MS risulta conveniente innalzare a abbassare la polarità degli analiti per favorirne l'identificazione, ed al tempo stesso il GC-MS necessita, come già detto, di campioni contenenti molecole volatili.

La derivatizzazione si divide generalmente in quattro gruppi, a seconda della reazione chimica impiegata:

- 1) sililazione;
- 2) acilazione;
- 3) alchilazione;
- 4) esterificazione e trans-esterificazione;

In questo lavoro di Tesi si è scelto di utilizzare la sililazione, che consiste nell'introduzione di un gruppo -SiR₃ in una molecola, solitamente attraverso la sostituzione di un idrogeno attivo. R rappresenta un generico sostituente idrocarburico, tra cui il più comune è il gruppo metile - CH₃. Tale reazione comporta la riduzione della polarità della molecola e al tempo stesso ne limita la possibilità di formare legami idrogeno, inoltre si ha un aumento della stabilità e della volatilità della molecola con una conseguente maggior predisposizione alla fase di analisi al GC-MS.

Nel nostro caso si è optato per il BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetammide) come agente sililante, con l'aggiunta dell'1% di TMCS (trimetilclorosilano), una molecola che svolge la funzione di catalizzatore. Il BSTFA è in grado di reagire con diversi composti organici tra cui alcoli, acidi carbossilici, fenoli e ammine sostituendo gli idrogeni attivi tramite la donazione di un gruppo trimetilsilile. Tuttavia è molto instabile e in presenza di umidità tende a decomporsi molto facilmente producendo altri composti che provocano la perdita della sua capacità derivatizzante.

Nel nostro caso la quantità di BSTFA da aggiungere è calcolata effettuando come ipotesi che tutto il campione oleoso sia costituito da acido acetico, in modo tale da creare un eccesso di 1:5 rispetto alla stechiometria della reazione convenzionale.

A livello pratico si procede nel modo seguente:

- 1) si aggiunge per ogni grammo di olio campione contenuto nel pallone circa 4,47 ml di acetone, diluito con 20ppm di Bromotoluene (Br-Tol);
- 2) si pone il pallone in un sonicatore ad ultrasuoni per massimizzare la miscelazione e solubilizzare tutto l'olio contenuto nell'acetone;
- 3) si effettua in seguito una diluizione 1:20 dell'olio diluito ottenuto sempre con acetone in un matraccio da 5 ml e si agita adeguatamente la soluzione ottenuta;
- 4) si riempie una vial da 2 ml, contenente un agitatore ad ancoretta magnetica, con 0,9 ml di olio diluito e 0,1 ml di BSTFA (+1% TCMS) e tale soluzione viene fatta reagire, tramite miscelazione continua, per circa un'ora a 70°C su una piastra rotante riscaldata prima della fase di analisi al GC-MS.

È doveroso precisare che nel caso delle prove condotte a 0 minuti come tempo di reazione con albumina non è stata effettuata alcuna derivatizzazione con BSTFA ma soltanto la diluizione con acetone. Questo espediente è stato necessario in quanto le molecole formate durante queste prove non venivano riconosciute dalle librerie NIST, fondamentali per il riconoscimento delle stesse, se sililate.

2.1.8 GC-MS

La gascromatografia-spettrometria di massa, indicata come GC-MS, è una tecnica tra le più usate in chimica analitica e viene utilizzata per identificare i componenti presenti all'interno di una miscela, determinarne il peso molecolare ed eseguire delle analisi qualitative e quantitative. Essa può essere usata sia su campioni organici che inorganici ed è basata sull'accoppiamento di un gascromatografo, che separa i composti presenti nel campione da analizzare in base al loro tempo di ritenzione, con uno spettrometro di massa, che funziona da rilevatore.

Il primo strumento consiste in un iniettore (auto-campionatore), in un sistema per il controllo della temperatura della colonna e per la gassificazione del campione ed infine in una linea di trasferimento che consente all'effluente della colonna di entrare nello spettrometro di massa, nel nostro caso usando elio come gas *carrier*. Il secondo strumento consiste in una camera di ionizzazione a sorgente di ioni, un analizzatore di masse ed un rilevatore di ioni: tutto il sistema è tenuto sotto vuoto spinto mediante pompe a diffusione supportate da pompe molecolari. Lo spettrometro di massa separa gli ioni in fase gassosa in base al loro rapporto massa/carica e li invia poi ad un rilevatore, che converte l'abbondanza dei singoli ioni in segnali elettrici che, una volta amplificati, vengono tradotti in un cromatogramma.

Per ottenere picchi ben definiti ed amplificati in modo corretto è opportuno ottimizzare il metodo di analisi. Alla fine del processo tutti i picchi vengono identificati, indicizzati ed integrati mediante la consultazione delle banche dati contenute nella libreria NIST: tutti gli spettri di massa associati ad ogni picco vengono confrontati con quelli presenti nel database del software per ottenere una scheda in cui vengono riportati tutti i valori delle aree ottenute durante le analisi e la loro percentuale in funzione della somma totale.

Nel nostro caso l'apparecchiatura utilizzata è un GC-MS di tipo 5975C Series GC/MSD System fornito da Agilent Technologies. 1 μ L di campione diluito è stato iniettato in una colonna capillare J&W DB-5ms (30m x 250 micrometri x 0.25 micrometri) in modalità split 20:1 e temperatura di iniezione 280 °C. La portata di elio è stata imposta costante e pari a 0,8 mL/min mentre la rampa di temperatura è stata programmata come 40 °C (5 min) // 10°C/min // 100 °C (0 min) // 4 °C/min // 280 °C (0 min)// 10 °C/min // 300 °C (10 min).

2.1.9 Campionamento fase acquosa ed analisi all'HPLC

I tubi Eppendorf contenenti i campioni della fase acquosa vengono lasciati per qualche giorno sotto cappa per permette l'evaporazione totale del dietiletere residuo prima di essere mandati alla fase di analisi all'HPLC. La cromatografia liquida ad elevata prestazione, nota anche come HPLC, è una tecnica che consente di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una fase "stazionaria", posta all'interno di una colonna cromatografica, ed una fase "mobile", che fluisce attraverso questa. La separazione si basa sul principio del tempo di ritenzione dei composti presenti nella miscela: una sostanza più affine alla fase stazionaria piuttosto che alla fase mobile impiegherà un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica rispetto ad una sostanza ad alta affinità con la fase mobile ed al tempo stesso bassa per la fase stazionaria. Il campione da analizzare è iniettato all'inizio della colonna cromatografica dove viene trascinato dalla fase mobile attraverso la fase stazionaria, grazie all'applicazione di pressioni nell'ordine delle decine di bar. Alla fine della colonna è poi presente un rilevatore che permette l'analisi in continuo dell'effluente della colonna.

Nel nostro caso l'apparecchiatura utilizzata è equipaggiata con una colonna Rezex ROA Organic Acid H+ (8%) con fase mobile costituita da una soluzione 5mM di H₂SO₄, operante con una portata della fase mobile di 0,7 mL/min ed a una temperatura della colonna di 50°C.

I rilevatori utilizzati sono il PDA, che misura la quantità di luce ultravioletta e visibile assorbita dai componenti della miscela convertendo i segnali ottenuti in un cromatogramma ed uno spettro UV, ed il RID, un detector ad indice di rifrazione che si basa sulla differenza di rifrazione tra la fase mobile e il campione da analizzare. Tuttavia il PDA non è in grado di analizzare tutti quei composti che non riescono ad assorbire le radiazioni nel range del visibile e UV e, di conseguenza, per una caratterizzazione più completa dei campioni acquosi si è scelto di utilizzare solamente i dati ottenuti tramite il RID.

Tramite l'HPLC si ottengono dei cromatogrammi che, dopo identificazione dei picchi più rilevanti e loro successiva integrazione, permettono di ottenere numerose informazioni sui campioni contenenti le fasi acquose, tra cui la concentrazione e il numero di moli di tutti i composti contenuti.

2.1.10 Analisi FTIR

La spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica molto efficace per comprendere la chimica e la struttura superficiale di molti materiali e per determinare la struttura, così come l'intorno chimico, di molte molecole. Se esposte alla radiazione infrarossa, le molecole contenute nel campione assorbono selettivamente specifiche radiazioni a una certa lunghezza d'onda in grado di provocarne il cambiamento del momento di dipolo: di conseguenza i livelli di energia vibrazionale delle molecole passano dallo stato fondamentale a quello eccitato. La frequenza dei picchi di assorbimento è dettata dal salto di energia vibrazionale, il loro numero è legato al grado di libertà vibrazionale della molecola, mentre la loro intensità è correlata al cambiamento del momento di dipolo e alla possibilità di transizione dei livelli energetici. La spettroscopia FTIR è in grado di assorbire un segnale nel dominio del tempo e, tramite trasformata di Fourier, lo stesso segnale viene successivamente convertito nel dominio della frequenza.

Il segnale in uscita dallo strumento si presenta come uno spettro infrarosso, dove sull'asse delle ascisse viene rappresentata la lunghezza d'onda della radiazione incidente, mentre su quello delle ordinate la trasmittanza, indicata come il rapporto tra il flusso d'onda trasmesso e quello incidente. Nello spettro generalmente sono presenti due regioni:

- Regione dei gruppi funzionali: comprende il range delle lunghezze d'onda da 3800 a 1300 cm⁻¹ e rappresenta i picchi dovuti a deformazioni e stiramenti dei gruppi funzionali come N-H, O-H, C-H etc.;
- Regione delle impronte digitali: compresa tra 1300 e 650 cm⁻¹, rappresenta i picchi caratteristici di ciascuna molecola, in quanto le bande sono originate dalle vibrazioni dell'intera struttura molecolare.

Nel nostro caso lo strumento utilizzato è uno spettrometro ATR-FTIR Tensor 27, fornito da Bruker. La procedura di analisi prevede di disporre una piccola quantità di campione, solido o oleoso, sull'interferometro, successivamente il cristallo viene messo a contatto con il campione e si avvia l'analisi. Il principio di funzionamento dell'apparecchiatura si basa infatti sul fenomeno della riflettanza totale attenuata (ATR). Il cristallo, ad elevato indice di riflessione, viene colpito dalla radiazione elettromagnetica incidente e si ha un fenomeno di riflessione totale che indirizza tutto il fascio di luce riflesso sul campione da analizzare.

2.1.11 Analisi elementare C-H-N-S

Per valutare la composizione in termini di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo ed ossigeno (valutato come complemento a uno rispetto agli altri) di tutte le fasi prodotte durante la reazione, eccetto la fase gassosa, si è effettuata un'analisi elementare. Lo strumento consiste principalmente in una colonna dove avviene un processo di combustione a 1150°C del campione da analizzare, il quale è riposto in apposite navicelle di stagno inertizzate con azoto per evitare contaminazioni da parte dell'aria esterna: tutte le molecole organiche vengono così convertite in prodotti di ossidazione quali CO₂ per il carbonio, NO_x per l'azoto, SO₂ per lo zolfo ed H₂O per l'idrogeno, mentre la parte restante incombusta è formata principalmente molecole inorganiche e ceneri. Segue poi una colonna di riduzione dove gli ossidi di azoto vengono ridotti ad azoto molecolare N₂ e, successivamente, il gas combusto entra nell'analizzatore, dove le diverse molecole prodotte vengono separate e valutate in termini percentuali grazie a un detector TCD. Questo processo è fondamentale non solo per determinare la composizione elementare di un campione, ma anche per valutare i rapporti molari tra gli elementi contenuti in esso.

2.1.12 Kit analisi ammoniaca

In questo lavoro è stata inoltre valutata la quantità di ammoniaca disciolta nella fase acquosa "AP" ottenuta al termine di ogni reazione tramite l'utilizzo di uno spettrometro ad UV e un kit di analisi di tipo *Ammonia Assay Kit (Rapid)*. Ovviamente questa tipologia di analisi è stata svolta solamente per tutte le prove che hanno coinvolto reagenti contenenti azoto, quali la biomassa reale di scarto e l'albumina, mentre non è stata effettuata per le prove svolte utilizzando la cellulosa ed i trigliceridi: tramite i risultati ottenuti si può infatti calcolare la concentrazione dell'azoto in forma ammoniacale presente nella fase acquosa ottenuta dal processo di HTL.

Il procedimento di analisi consiste principalmente nel far reagire gli ioni ammonio contenuti all'interno del campione con un enzima, il glutammato deidrogenasi (GIDH), ed una soluzione contenente un nucleotide, l'NADPH, con conseguente formazione di determinati prodotti. Ciò che si vuole valutare è proprio la quantità di NADPH consumata durante questa reazione, valutata tramite lo spettrometro UV: viene infatti misurata la variazione di assorbanza del campione prima e dopo la reazione, che varia proprio in base alla quantità di NADPH disciolta, e la differenza di tale proprietà può restituire, dopo diversi calcoli, la concentrazione di ammoniaca presente nel campione. Nel nostro caso si è seguita questa procedura di analisi:

- Si sono prima eseguiti, dopo opportuna taratura dello spettrometro, due "bianchi", ovvero si sono preparate, in una cuvetta, due soluzioni contenenti acqua distillata, una soluzione nota come "buffer" presente nel kit, e l'NADPH. Dopo opportuna agitazione della soluzione ottenuta si inserisce la cuvetta nello spettroscopio, impostando una lunghezza d'onda di 340 nm, e si fa partire l'analisi, misurando dopo qualche minuto il valore di assorbanza ottenuto. Si inietta poi nella cuvetta la quantità di enzima indicata, e si procede nuovamente con il calcolo dell'assorbanza. La differenza di assorbanza prima e dopo l'aggiunta dell'enzima è un indice del valore di "fondo", di cui si terrà conto successivamente.
- Si esegue poi una diluizione 1:500 con acqua distillata della fase acquosa da analizzare in un matraccio, se ne preleva con una micropipetta una determinata quantità e la si immette all'interno della cuvetta contenente la soluzione di acqua distillata, buffer e NADPH vista nel punto precedente e si misura l'assorbanza. Si procede poi con l'aggiunta dell'enzima e si si misura nuovamente l'assorbanza ottenuta, calcolandone nuovamente la variazione prima e dopo l'aggiunta dell'enzima. Anche questa operazione viene sempre svolta in duplicato per ogni campione di "AP" da analizzare, per conferire ai risultati la massima affidabilità possibile, e viene infine calcolato un valor medio di differenza di assorbanza tra i duplicati, a cui viene sottratto il valor medio di fondo ottenuto con i due "bianchi".
- Nota la differenza di assorbanza si calcola infine la concentrazione di ammoniaca disciolta in g/L e, succesivamente, anche la resa in ammoniaca per ogni campione, basata sul rapporto tra la quantità di ammoniaca presente in ogni campione acquoso e la quantità di azoto, ricavata tramite analisi elementare, presente nel reagente alimentato al processo di HTL (nel nostro caso albumina e biomassa reale). La concentrazione di azoto presente in forma ammoniacale può essere ricavata dall'equazione (2.1):

$$C_{NH_3,AP} = \frac{V * MM_{NH_3}}{\varepsilon * d * v} * \Delta A_{AP} * F$$
(2.1)

Dove V è il volume di soluzione contenuta all'interno della cuvetta da analizzare, MM_{NH_3} è la massa molare dell'ammoniaca, ε è il coefficiente di estinzione dell'NADPH (espresso, a 340 nm, in l/(mol*cm)), d è il *light path* (espresso in cm), v è il volume del campione, ΔA_{AP} è la differenza di assorbanza del campione prima e dopo l'aggiunta dell'enzima e F è il fattore di diluizione applicato alla soluzione. Da questa relazione si può ottenere il quantitativo massico di azoto in forma ammoniacale presente nella fase acquosa tramite l'espressione (2.2):

$$m_{N,NH3,AP} = C_{NH_3,AP} * \frac{m_{AP}}{\rho_{AP}} * \frac{MM_N}{MM_{NH3}}$$
(2.2)

Dove la densità della fase acquosa, cioè ρ_{AP} , è considerata pari a quella dell'acqua (1000 kg/m³).

2.1.13 Analisi del pH

Per tutte le diverse tipologie di reagenti utilizzati è stata anche eseguita una analisi del pH della fase acquosa "AP", utilizzando un pHmetro da banco digitale XS pH 8 PRO Giorgio Bormac, precedentemente tarato, equipaggiato con un elettrodo di vetro che viene immerso all'interno della soluzione acquosa contenuta nel tubo *Eppendorf* per diversi secondi fino all'ottenimento di un valore stabile nel tempo del pH del liquido. È opportuno, prima di usare lo strumento, lavare con una pipetta da laboratorio l'elettrodo con acqua distillata e asciugarlo

opportunamente. Tutte le misure del pH di ogni prova sono state svolte in duplicato calcolandone il valor medio.

2.1.14 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica che serve a misurare la variazione nel tempo del peso di un campione, soggetto a un riscaldamento con una certa rampa di temperatura, disposto su una bilancia e riscaldato uniformemente in un forno. Questa analisi è stata effettuata per la quantificazione delle ceneri sui campioni solido "CHAR", effettuando un riscaldamento da 25°C fino a 800°C con una rampa di 10°C al minuto, e mantenendo la temperatura finale di 800°C per una durata di 30 minuti. Come agente fluidizzante è stato usato un gas inerte, ovvero l'Argon, con una portata di 50 ml/min. lo strumento utilizzato per questa analisi è una TGA/SDTA851 fornita da Mettler Toledo.

2.2 Metodi di calcolo ed elaborazione dei dati ottenuti

2.2.1 Calcolo rese massiche e composizione del gas prodotto

Al termine di ogni reazione di liquefazione idrotermale delle diverse tipologie di biomassa alimentate si è svolto, come prima analisi, il calcolo delle rese percentuali massiche delle fasi prodotte, utilizzando le formule riportate di seguito (2.3)-(2.6):

$$resa \ GAS = \frac{massa \ GAS \ prodotto}{massa \ reagente}$$
(2.3)

$$resa BIO_OLIO = \frac{massa BIO_OLIO}{massa reagente}$$
(2.4)

$$resa \ CHAR = \frac{massa \ CHAR \ prodotto}{massa \ reagente}$$
(2.5)

$$resa AP = 1 - resa GAS - resa BIO_OLIO - resa CHAR$$
(2.6)

La massa di reagente utilizzata è stata mantenuta fissa a un determinato valore costante per tutte le prove svolte. La massa di tutte le diverse fasi prodotte, invece, è stata misurata tramite una bilancia opportunamente tarata nelle diverse modalità viste in precedenza.

Inoltre, per tutti i valori di resa massica ottenuti con i diversi duplicati svolti per ogni prova, è stato calcolato anche l'errore relativo in termini di deviazione standard (o "scarto quadratico medio"), una misura che indica di quanto i valori ottenuti nei diversi duplicati si discostino dal valor medio, usando la formula (2.7):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$
(2.7)

Dove n è il numero di elementi considerati nel calcolo del valor medio \bar{x} . Per quanto riguarda l'analisi dei componenti contenuti all'interno della fase GAS, si considerano i valori

di concentrazione, espressi in [%vol], ottenuti dall'analisi al micro-GC. Si effettua prima di tutto un calcolo della concentrazione di ogni componente normalizzata rispetto alla somma totale di tutte le concentrazioni, utilizzando l'espressione (2.8):

$$\bar{y}_i = \frac{y_i}{y_{tot} - y_{0_2} - y_{N_2}}$$
(2.8)

Dove alla somma di tutte le concentrazioni y_{tot} viene sottratta la concentrazione di ossigeno y_{0_2} e quella di azoto y_{N_2} , per eliminare la presenza di eventuali infiltrazioni di aria all'interno del campione da analizzare.

Avendo effettuato, per ogni campione, un quantitativo di misurazioni al micro-GC pari a N (nel nostro caso N=3), si esegue in seguito un calcolo della concentrazione media normalizzata come media delle varie concentrazioni normalizzate ottenute nelle diverse misurazioni tramite l'espressione (2.9):

$$Y_i = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{y}_{j,i}}{N} \tag{2.9}$$

Per eliminare, inoltre, la presenza dell'elio e dell'acqua all'interno della fase gassosa, si esegue nuovamente una nuova normalizzazione tramite la formula (2.10), che permette di ottenere la composizione finale, espressa sempre in [%vol] del gas prodotto, escludendo così la presenza di elio, acqua, ossigeno ed azoto:

$$Y_{i,fin} = \frac{Y_i}{Y_{tot} - Y_{He} - Y_{H_2O}}$$
(2.10)

2.2.2 Il bilancio elementare

Il calcolo del bilancio elementare tra reagenti e prodotti è reso possibile grazie ai risultati ottenuti dal C-H-N-S, ovvero dall'analizzatore elementare. Grazie a questo strumento, infatti, si è in grado di conoscere la composizione, in termini di C, H, N, S ed O come complemento a cento, delle diverse fasi di reazione prodotte a seguito del processo di HTL.

I campioni analizzati al C-H-N-S appartengono alla fase solida (CHAR), acquosa (AP) ed oleosa (B-S), e per ogni prova sono state eseguite almeno due misurazioni per ogni duplicato. Dei quattro valori risultanti è estratto il valore medio della composizione elementare e il rispettivo valore della deviazione standard associata. Per ogni fase è stata infatti riportata una composizione media in massa di carbonio, azoto, idrogeno, zolfo ed ossigeno, mediante le seguenti espressioni (2.11):

$$\bar{x}_{C} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{C,i}}{n}; \quad \bar{x}_{H} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{H,i}}{n}; \quad \bar{x}_{N} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{N,i}}{n}; \quad \bar{x}_{S} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{S,i}}{n}; \quad \bar{x}_{O} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{O,i}}{n}$$
(2.11)

Noti i valori della composizione media, è possibile calcolare anche i rapporti molari H/C, O/C, N/C, S/C. Inoltre è possibile calcolare, per ogni fase prodotta, anche la resa in carbonio, ovvero il rapporto tra il quantitativo di carbonio presente nella fase prodotta e quello presente nella biomassa reagente, e la resa in azoto, tramite le espressioni (2.12)-(2.13):

$$X_{C,fase} = \frac{m_{C,fase}}{m_{C,reagente}}$$
(2.12)

$$X_{N,fase} = \frac{m_{N,fase}}{m_{N,reagente}}$$
(2.13)

La massa di carbonio nella fase oleosa, acquosa e solida si può ottenere con le espressioni (2.14)-(2.16):

$$m_{C,BI0_{OLIO}} = \bar{x}_{C,BI0_{OLIO}} * m_{BI0_{OLIO}}$$
(2.14)

$$m_{C,AP} = \bar{x}_{C,AP} * m_{AP} \tag{2.15}$$

$$m_{C,CHAR} = \bar{x}_{C,CHAR} * m_{CHAR} \tag{2.16}$$

La massa di carbonio contenuta nella biomassa reagente, invece, è stata calcolata sempre tramite analisi elementare.

Per quanto riguarda l'azoto si applica sempre la stessa procedura vista per il carbonio con la differenza che in questo caso bisogna anche considerare, nella fase acquosa "AP", la quantità di azoto presente in forma ammoniacale, valutata come discusso in precedenza.

2.2.3 Calcolo della composizione chimica dei reagenti utilizzati

La composizione in termini di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo ed ossigeno è stata valutata, per tutte le diverse tipologie di biomasse reagenti utilizzate, tramite analisi elementare al C-H-N-S. Per quanto riguarda i reagenti scarti da mensa ed albumina è stato inoltre valutato anche il quantitativo di umidità e ceneri presenti, procedendo nel modo seguente:

- Per la determinazione dell'umidità contenuta si è disposta la biomassa reagente d'interesse all'interno di una vaschetta di alluminio, opportunamente tarata, che è stata lasciata in stufa ad essiccare a 105°C per una notte intera, valutando la massa di umidità contenuta come differenza di peso tra il campione prima e dopo il processo di essiccamento;
- Per la determinazione delle ceneri si può procedere invece in due modalità diverse: si lascia per tre ore il campione contenente la biomassa reagente in forno a 550°C e la frazione residua dopo questo processo è definito cenere; altrimenti si può procedere per via termogravimetrica (TGA), dove il campione viene attraversato da un flusso di aria costante (50 ml/min di aria) per ossidare tutte le molecole volatili e si esegue una rampa di temperatura di 30 °C/min partendo da 25°C e arrivando fino a 900°C, temperatura che viene mantenuta per circa 10 minuti prima di quantificare le ceneri.

Per quanto riguarda gli scarti da mensa si è calcolata, in triplicato, anche la composizione biochimica in termini di percentuale in peso di proteine, lipidi e carboidrati:

 Per la determinazione del contenuto di lipidi la biomassa è stata essiccata in stufa a 105°C per una notte, successivamente 7g di biomassa secca sono stati prelevati ed inviati ad un estrattore di tipo Soxhlet per l'estrazione dei lipidi utilizzando 200 ml di etere di petrolio riscaldato a 70°C come solvente estrattivo. Il processo di estrazione dei lipidi è durato 6 h;

- Per la determinazione del contenuto di proteine la biomassa è stata mandata all'analizzatore elementare e il contenuto di azoto è stato moltiplicato per un fattore pari a 6.25;
- La frazione restante della biomassa, pari al complemento a uno della percentuale di lipidi e proteine, è stata attribuita ai carboidrati.

Sulla base di tale composizione biochimica è stata preparata anche la miscela reagente per la biomassa simulata, utilizzando lo stesso contenuto di proteine, lipidi e carboidrati presenti negli scarti da mensa.

2.2.4 Calcolo delle diverse velocità di riscaldamento utilizzate durante le prove di HTL

Il tempo di riscaldamento è stato calcolato come il tempo necessario per raggiungere, partendo dalla temperatura ambiente (circa 25°C), la temperatura corrispondente al 95% della differenza tra la temperatura di reazione (325°C) e la temperatura ambiente: si è determinato così il valore di 310°C.

Una volta raggiunta tale temperatura, infatti, si è iniziato a calcolare il tempo di permanenza e quindi il tempo di reazione, che nel nostro studio è rimasto sempre pari a 0 o 30 minuti, assumendo che la reazione di HTL avvenga a una temperatura costante di 325°C.

A livello pratico si è montata una termocoppia all'interno di uno dei reattori utilizzati per le prove, si è riempito il reattore con un quantitativo pari a 9 grammi di acqua distillata, per simulare la stessa massa di miscela reagente utilizzata nelle prove, e si è campionata la temperatura misurata all'interno del reattore dalla termocoppia in funzione del tempo, con un intervallo di campionamento temporale per ogni misurazione di temperatura variabile tra 1 e 10 secondi a seconda della lunghezza della prova eseguita. Tutto ciò è stato svolto variando le condizioni di funzionamento o della temperatura di *set point* del *sand bath*, come illustrato di seguito, cercando di rendere tutte le simulazioni effettuate replicabili nel tempo.

Sono stati considerate in totale quattro diverse velocità di riscaldamento (*heating rates*) per simulare l'effetto del tempo di riscaldamento sul processo di HTL, come mostrato in **Tabella 5**:

- Molto veloce (VF, very fast): si imposta come set point nel controllore del sand bath la temperatura di 360°C e, una volta raggiunta tale temperatura nel letto fluidizzato, si immergono i reattori nel bagno di sabbia bollente per una durata di 2 minuti e 40 secondi, fino al raggiungimento della temperatura di 310°C. Questo tempo di riscaldamento è stato utilizzato solo per le prove con un tempo di reazione pari a 0 minuti;
- Veloce (F, fast): Si imposta nel letto fluidizzato la temperatura di 325°C e, una volta raggiunta tale temperatura, si immerge un reattore nella sabbia bollente per una durata di 3 minuti e 40 secondi, fino al raggiungimento di 310°C. Questo tempo di riscaldamento è stato utilizzato sia per le prove a 0 minuti che per quelle a 30 minuti;
- *Intermedio (M, medium)*: Si imposta nel *sand bath* la temperatura di 325°C e, una volta raggiunta tale temperatura, si immerge il reattore nella sabbia bollente. Subito dopo l'inserimento del reattore la fluidizzazione del *sand bath* viene interrotta. Trascorsi 3 min il *sand bath* viene portato allo stato di minima fluidizzazione. Trascorsi ulteriori 3 min il *sand bath* viene riportato in condizione di fluidizzazione a bolle: in questo modo si riesce ad ottenere un tempo di riscaldamento di 9 minuti e 51 secondi, fino al

raggiungimento della temperatura di 310°C. Questo tempo di riscaldamento è stato utilizzato sia per le prove a 0 minuti che per quelle a 30 minuti;

Lento (S, slow): Si imposta sempre come *set point* la temperatura di 325°C però in questo caso i reattori vengono immessi nel bagno di sabbia quando questo si trova ancora a temperatura ambiente, e dunque il tempo di riscaldamento ora coincide con quello necessario al letto fluidizzato per portare la temperatura del bagno di sabbia da temperatura ambiente (25°C) fino a 310°C, ottenendo una durata di circa 51 minuti. Anche questo tempo di riscaldamento è stato utilizzato sia per le prove a 0 minuti che per quelle a 30 minuti.

Tabella 5: velocità e tempo di riscaldamento nelle diverse condizioni operative utilizzate durante il processo di HTL.

| | LENTO (S) | INTERMEDIO (M) | VELOCE (F) | MOLTO VELOCE (VF) |
|---|-----------|----------------|------------|----------------------|
| Velocità di riscaldamento (K/min) | 5,2 | 29 | 77 | 115 |
| Tempo di riscaldamento (min:sec) | 51:00 | 09:51 | 03:40 | 02:40 |

In **Figura 27** vengono riportate le quattro diverse modalità di riscaldamento adottate in questo lavoro: risulta ben visibile sia la fase di riscaldamento dei reattori fino a 310°C, il successivo raggiungimento della temperatura di *set point* (325°C) e il seguente raffreddamento istantaneo con acqua fredda (fase di *quench*).



Figura 27: curve della velocità di riscaldamento utilizzate durante le prove di liquefazione idrotermale.

2.2.5 Indice di severità cinetica

Una stima quantitativa dell'effetto combinato della temperatura e del tempo di reazione in un processo di HTL può essere fornita tramite un indice di severità cinetica (KSF, *kinetic severity factor*). È noto appunto che sia la temperatura che il tempo di reazione sono i parametri che più influenzano il processo di HTL e soprattutto le rese di bio-olio ottenute.

L'uso di questo indice è sostenuto dall'evidenza che sia il tempo che la temperatura di reazione possono essere opportunamente e indipendentemente aggiustati in modo tale da poter fornire gli stessi risultati sperimentali in termini di efficienze del processo di liquefazione idrotermale. L'indice di severità cinetica può essere inoltre scritto in forma integrale per poter tenere conto dell'effetto della velocità di riscaldamento sulle prestazioni del processo di HTL [39], tramite l'utilizzo della formula seguente (2.16):

$$KSF = \log(R^0) = \log\left(\int_{t^0}^{t^f} e^{\frac{T_r - 100}{14.75}} dt\right)$$
(2.16)

Dove T_r è la temperatura misurata all'interno del reattore e t^f è il tempo totale di riscaldamento, mentre 100 è la temperatura presa come riferimento. È importante notare che l'indice di severità cinetica segue un andamento lineare con il tempo t^f ed uno esponenziale con la temperatura di reazione T_r , di conseguenza la temperatura ha un contributo molto più importante rispetto al tempo di permanenza nella determinazione della severità del processo. La severità cinetica viene di norma espressa mediante la variabile R⁰, tuttavia, a causa dei valori numerici molto elevati che si otterrebbero per la presenza del termine esponenziale, si preferisce esprimere tale indice in forma logaritmica (KSF).

In questo studio l'indice KSF è stato utilizzato per valutare l'importanza e l'effetto della velocità di riscaldamento sulle prestazioni del processo di HTL e confrontare tale effetto nelle reazioni con un tempo di permanenza pari a 0 e a 30 minuti. Come si può osservare in **Tabella 6**, per un tempo di permanenza pari a 0 minuti si ottengono indici KSF più bassi rispetto a quelli ottenuti a 30 minuti; inoltre, la variazione di tali indici con la velocità di riscaldamento risulta molto più marcata a 0 minuti piuttosto che a 30, a causa del minore tempo di permanenza alle alte temperature che, come accennato in precedenza, giocano il ruolo più importante nella determinazione dell'indice di severità.

A 30 minuti infatti, a causa dell'elevato tempo di permanenza del reattore ad elevate temperature (325°C nel nostro caso), la velocità di riscaldamento gioca un ruolo piuttosto limitato nella determinazione della severità del processo, e questo si può osservare proprio dai valori di KSF, che rimangono compresi tra 8,07 e 8,10. A 0 minuti, al contrario, a causa del minore tempo di permanenza alle elevate temperature, gli indici di severità cinetica risultano più bassi rispetto a quelli ottenuti a 30 minuti e, di conseguenza, le variazioni della velocità di riscaldamento influenzano molto maggiormente i valori di severità cinetica: l'indice KSF tende, infatti, a diminuire con la velocità di riscaldamento e passa da 6,78 per riscaldamenti lenti a 5,68 per riscaldamenti molto veloci. Se si osservano però i valori di R⁰ ed i loro rispettivi rapporti per le diverse velocità di riscaldamento, per velocità lente si ottiene una severità 5,43 volte superiore a quella ottenuta per riscaldamenti veloci, utilizzata come riferimento; mentre per riscaldamenti molto veloci la severità risulta più che dimezzata rispetto a quella ottenuta per riscaldamenti veloci. A 30 minuti, invece, i rapporti tra le severità sono circa uguali all'unità per le diverse velocità di riscaldamento considerate e, in base a ciò, velocità di riscaldamento lente ed intermedie hanno lo stesso effetto, in termini di severità del processo, rispetto a quelle veloci.

| Riscaldamento-0 min | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|--|--|--|--|
| Lento Intermedio Veloce Molto veloce | | | | | | | | |
| R ⁰ | 6,0E+06 | 2,8E+06 | 1,1E+06 | 4,8E+05 | | | | |
| KSF | 6,78 | 6,45 | 6,04 | 5,68 | | | | |
| Rapporto R ⁰ | 5,43 | 2,54 | 1 | 0,43 | | | | |

Tabella 6: calcolo degli indici di severità cinetica (KSF) e del rapporto tra i vari R^0 delle diverse velocità di riscaldamento e quello della velocità di riscaldamento veloce utilizzato come riferimento.

| Riscaldamento-30 min | | | | | | | |
|-------------------------|---------|---------|---------|--|--|--|--|
| Lento Intermedio Veloce | | | | | | | |
| R ⁰ | 1,0E+08 | 1,0E+08 | 1,0E+08 | | | | |
| KSF | 8,09 | 8,07 | 8,10 | | | | |
| Rapporto R ⁰ | 0,989 | 0,942 | 1 | | | | |

3. Risultati sperimentali e discussione

In questo capitolo vengono presentati tutti i risultati sperimentali ottenuti dalle prove di liquefazione idrotermale condotte all'interno dei rattori *batch*, focalizzandosi in particolare sull'effetto del tempo di riscaldamento sulle rese nelle varie fasi prodotte dal processo di HTL e sulla composizione chimica ed elementare delle suddette fasi. Verranno dapprima elencati, discussi e confrontati i risultati di tutte le prove monocomponente effettuate con i composti modello utilizzati per simulare la composizione chimica della biomassa di scarto: cellulosa, albumina e trioleina; in seguito verranno invece presentati i risultati ottenuti dalle prove effettuate con biomassa reale di scarto e con composizione simulata.

3.1 Prove con 20% di cellulosa

La cellulosa è stata scelta come composto modello per simulare i carboidrati durante un processo di liquefazione idrotermale. Tutte le prove con cellulosa sono state eseguite tutte a una temperatura di reazione finale pari a 325°C e un tempo di permanenza pari a 30 e 0 minuti.

3.1.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulle rese

È stato valutato, come si può vedere da **Figura 28**, l'effetto di velocità di riscaldamento diverse sulle rese della fase gassosa, oleosa e solida per tempi di reazione pari a 0 e 30 minuti. Analizzando tali rese, si può notare come la cellulosa abbia, per tutti i diversi valori della velocità di riscaldamento, un'elevata resa della fase solida; mentre le rese della fase gassosa ed oleosa si mantengano sempre a valori relativamente bassi. Inoltre, si nota una forte diminuzione della resa della fase solida con l'aumento della velocità di riscaldamento, soprattutto nel caso delle prove condotte a 0 minuti, dove tale resa è passata dal 41,7% nel caso di velocità lente (5.2 K/min) al 18,3% in quello di riscaldamenti molto veloci (115 K/min): velocità di riscaldamento più lente comportano infatti una maggiore severità del processo di liquefazione idrotermale, il che favorisce le reazioni di ri-polimerizzazione degli intermedi prodotti (tra cui il 5-HMF, uno dei prodotti della disidratazione diretta di glucosio e fruttosio) con conseguente aumento della resa a char e quindi della fase solida. Nel caso invece delle prove condotte a 30 minuti, si nota sempre una diminuzione della resa di tale fase, ma meno marcata: si è passati infatti dal 40% nel caso lento al 35,3% in quello caso veloce.

La formazione della fase solida durante la liquefazione idrotermale potrebbe derivare dalla formazione di alcuni composti intermedi definiti *umine*, fortemente insolubili in acqua e formatesi dalla interazione tra il 5-HMF, molto reattivo, ed il glucosio non reagito e successiva polimerizzazione. Le *umine* sono inoltre molecole abbastanza instabili ad elevata temperatura e possono ulteriormente decomporsi contribuendo alla formazione di prodotti oleosi [40], e questa potrebbe essere la ragione per cui la resa della fase solida tenda a stabilizzarsi leggermente ad elevati tempi di permanenza, probabilmente a causa del raggiungimento di una condizione di equilibrio termodinamico.

Per quanto riguarda invece la fase oleosa, si è registrato invece un aumento della resa con la velocità di riscaldamento, evidente e similare in entrambe le prove svolte sia a 0 che a 30 minuti. In particolare, nel caso delle prove condotte a 0 minuti, la resa è aumentata dal 5,7% nel caso lento all'11,6% nel caso molto veloce; mentre nelle prove condotte a 30 minuti si è passati dal 5,3% del caso lento all'8% di quello veloce. Questa tendenza è in contrapposizione con i risultati ottenuti nello studio di Kamio et al. [34], secondo cui la resa in olio sembrava diminuire all'aumentare della velocità di riscaldamento. Risulta comunque importante

sottolineare come la differenza nelle rese di bio-olio tra le prove condotte a 0 e 30 minuti sia molto lieve e poco rilevante.

Nel caso della fase gassosa è stato notato un effetto abbastanza limitato della velocità di riscaldamento sulla resa nel caso delle prove condotte a 30 minuti, mentre a 0 minuti risulta invece evidente una diminuzione della resa di fase con l'aumentare della velocità di riscaldamento: si è passati infatti dal 9,7% nel caso lento al 2,2% nel caso molto veloce. Anche in questo caso infatti, basse velocità di riscaldamento ed alte temperature favoriscono, a causa della maggiore severità del processo, le reazioni radicaliche e non, che provocano la decomposizione in fase gassosa degli intermedi derivanti dalla conversione della cellulosa con conseguente aumento della resa a gas. È noto, infatti, come char e gas siano i prodotti ultimi della decomposizione della cellulosa, favoriti ad elevate severità del processo e quindi ad elevate temperature e tempi di permanenza [41].



Figura 28: effetto della velocità di riscaldamento (*heating rate*) sulle rese, espresse in % in peso, delle fasi prodotte dal processo di HTL della cellulosa: bio-olio (*oil*), gas (*gas*) e solido (*solid*).

3.1.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione del bio-olio

È stato valutato l'effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione, in termini di classi di molecole, del bio-olio prodotto dal processo di liquefazione idrotermale della cellulosa. Come già illustrato in precedenza, la decomposizione della cellulosa durante il processo di HTL avviene secondo diversi step: si ha inizialmente uno step di idrolisi in cui si ha la formazione

di oligomeri polari (tra cui il cellobiosio) e monomeri (tra cui il glucosio che può isomerizzare in fruttosio); successivamente si ha la decomposizione del glucosio e fruttosio in prodotti intermedi quali composti eterociclici contenenti ossigeno, quali il 5-HMF e altri composti con struttura furanica: il 5-HMF risulta tuttavia molto reattivo e può subire reazioni di apertura dell'anello, infatti la sua decomposizione porta alla formazione di furfurale, diversi tipi di acidi (tra cui il levulinico), composti fenolici ed altre piccole aldeidi e chetoni. Gli eterocicli con struttura furanica insieme all'acido levulinico sembrano essere i principali precursori della formazione di char [42].

Come si può osservare in Figura 29, la velocità di riscaldamento, così come il tempo di reazione, ha delle importanti ripercussioni sulla composizione molecolare dell'olio, soprattutto nelle prove condotte a 0 minuti: in queste, infatti, si nota una maggiore presenza di composti instabili quali, ad esempio, i furani (tra cui l'acido 3-metil-2-furoico ed il furfurale), che sono tra i primi prodotti della decomposizione del glucosio e, quindi, della cellulosa. Si nota inoltre come, mantenendo il tempo di reazione fisso a 0 minuti e aumentando la velocità di riscaldamento, la concentrazione (sempre espressa in aree relative percentuali) dei furani diminuisca notevolmente, a causa della loro degradazione in prodotti più stabili quali fenoli (come il catecolo e l'idrochinone) ed acidi (tra cui l'acido levulinico, glicolico, lattico, sorbico etc.), passando dal 53% nel caso di riscaldamento molto veloci al 4% in quello di velocità lente; mentre è evidente come la concentrazione di fenoli subisca un forte incremento (dal 5% al 36%) parallelamente a quella degli acidi (dal 16% al 52%). È stata inoltre rilevata, sempre nelle prove condotte a 0 minuti, la presenza di altre classi di molecole quali i composti ossigenati, la cui concentrazione diminuisce sensibilmente con la velocità di riscaldamento, e i chetoni, i quali contribuiscono solo in piccole percentuali (inferiori al 3%) alla composizione del bio-olio. Nel caso delle prove condotte a 30 minuti, invece, si nota uno scarso effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio prodotto, probabilmente a causa della maggiore severità del processo e quindi del maggior tempo di reazione ad alta temperatura che contribuisce a completare la degradazione degli intermedi della conversione della cellulosa: in questo caso non notiamo più, infatti, la presenza dei furani, i quali sono praticamente completamente degradati e convertiti per tempi di reazione così elevati, mentre i fenoli raggiungono invece la loro area percentuale massima (48%), la quale cala leggermente al 43% nel caso lento, mentre gli acidi, i quali sono i prodotti ultimi della decomposizione della cellulosa, subiscono un leggero incremento, passando dal 45% del caso veloce al 49% di quello lento. La percentuale dei composti ossigenati e dei chetoni rimane invece molto bassa e pressoché stabile con la velocità di riscaldamento, mentre notiamo la presenza di diversi nuovi composti, non rilevati durante l'analisi dei campioni oleosi delle prove condotte a 0 minuti, presenti anch'essi in piccolissime percentuali (inferiori al 2%): il benzene, i chetoni ciclici ed i composti poliaromatici (PAH).



Figura 29: variazione della composizione molecolare, valutata in termini di aree relative %, del bioolio prodotto dall'HTL della cellulosa in funzione delle diverse velocità di riscaldamento: molto veloce a 0 minuti (0-VF), veloce a 0 minuti (0-F), intermedio a 0 minuti (0-M), lento a 0 minuti (0-S), veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.1.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa

La composizione della fase gassosa è stata analizzata al micro-GC e il suo andamento è riportato in **Figura 30**: come si può notare dal grafico, l'effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molare del gas valutata per tutte le prove condotte con un tempo di permanenza pari a 30 minuti non risulta particolarmente importante. In particolare, si può osservare come il gas prodotto dall'HTL della cellulosa sia composto prevalentemente, con concentrazioni intorno all'80%, da CO₂, seguita da CO e H₂. Molto piccole sono invece le percentuali molari di gas quali metano (CH₄) ed altri idrocarburi con più di due atomi di carbonio (C₂+), le cui concentrazioni sono inferiori all'1%.



Figura 30: Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione, espressa in percentuali molari, della fase gassosa prodotta dall'HTL della cellulosa: veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.1.4 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte

Per tutte le prove di reazione svolte sia a 0 che a 30 minuti è stato valutato anche l'effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte durante l'HTL della cellulosa (**Tabella 7**), utilizzando la tecnica dell'analisi elementare al C-H-N-S. Nelle prove a 30 minuti si nota un effetto abbastanza importante della velocità di riscaldamento sulla percentuale di carbonio nel solido, ed è evidente come un aumento di tale velocità possa portare all'ottenimento di un solido più carbonioso: la percentuale di carbonio nel char passa infatti dal 76,7% del caso lento all'80,3% di quello veloce. Questo stesso andamento si può osservare anche nell'olio prodotto, dove la percentuale di carbonio subisce un leggero incremento con la velocità di riscaldamento, passando dal 62,1% del caso lento al 63,9% di quello veloce; mentre nella fase acquosa (AP) un incremento della velocità di riscaldamento comporta una diminuzione della percentuale di carbonio. Per quanto riguarda invece la percentuale di ossigeno ed idrogeno nelle prove condotte a 30 minuti, questa non è particolarmente influenzata dalla velocità di riscaldamento, anche se, in genere, un aumento di tale velocità comporta una leggera diminuzione della percentuale di idrogeno sia nel solido che nell'olio. Anche l'ossigeno ha visto la sua percentuale di minuire leggermente in entrambe le fasi.

Anche nel caso delle prove condotte a 0 minuti l'aumento della velocità di riscaldamento sembra avere un effetto non trascurabile sulla percentuale di carbonio nelle varie fasi: in particolare, questa passa linearmente dal 57,1% del caso lento al 60,3% di quello molto veloce per l'olio, mentre per la fase solida si ha una brusca diminuzione dal 76,6% del caso veloce al 56,7% del caso molto veloce. La percentuale di idrogeno a 0 minuti rimane invece pressoché

stabile con la velocità di riscaldamento per il solido, mostrando tuttavia qualche oscillazione; mentre per la fase oleosa notiamo un forte decremento di tale percentuale, la quale passa dal 9,6% del caso lento al 5% del caso molto veloce. L'ossigeno, invece, è aumentato dal 19,5% del caso lento al 38,3% di quello molto veloce nel solido a 0 minuti, mentre nell'olio tende a rimanere pressoché stabile con la velocità di riscaldamento, assestandosi attorno al 33-35%. Nella fase acquosa, invece, un aumento della velocità di riscaldamento provoca una diminuzione della percentuale di carbonio a 30 minuti (dallo 0,59% del caso lento allo 0,49% di quello veloce), mentre a 0 minuti un aumento della velocità sembra comportare un incremento di tale percentuale dallo 0,95% nel caso di un riscaldamento lento al 4,91% in quello di uno molto veloce.

Per la fase solida e oleosa è stato inoltre calcolato il rapporto idrogeno/carbonio ed ossigeno su carbonio.

| CELLULOSA-SOLIDO-30 min | | | | | | | | | | |
|--|----------------------------------|--|------------------------------|--|----------------------------------|---|-------------------------------------|--|------------------------------|--|
| Heating rate | | С | 1 | Η | 0 | | H/ | С | O/C | |
| (K/min) | | | | | | | | | | |
| | | Ŧ | | ± | | ± | | Ŧ | | ± |
| 77 | 80,3% | 1,8% | 4,1% | 0,1% | 15,5% | 1,9% | 0,62 | 0,04 | 0,15 | 0,02 |
| 29 | 72,5% | 0,1% | 5,4% | 0,4% | 22,1% | 1,3% | 0,89 | 0,07 | 0,23 | 0,02 |
| 5,2 | 76,7% | 1,4% | 4,4% | 0,5% | 18,9% | 1,9% | 0,69 | 0,09 | 0,18 | 0,02 |
| | | С | ELLULO | DSA-SOL | IDO-0 m | in | | | | |
| | С | | Н | | | | | | | |
| Heating rate | | С |] | H | (| 0 | H/ | С | 0/ | С |
| Heating rate (K/min) | | С |] | Η | (| 0 | H/ | С | 0/ | C |
| Heating rate (K/min) | | C ± |] | H ± | | 0 ± | H/(| C ± | 0/ | C ± |
| Heating rate (K/min) No heating | 45,8% | C <u>±</u> 0,2% | 6,2% | ± 0,0% | 48,1% | D $\pm 0,1\%$ | H/9 | C ± 0,02 | 0,79 | C ± 0,01 |
| Heating rate (K/min) No heating 115 | 45,8% 56,7% | C <u>±</u> 0,2% 8,3% | 6,2% 5,0% | H <u>±</u> 0,0% 0,4% | 48,1% | D ± 0,1% 36,3% | H/4 1,62 1,07 | C $\pm 0,02 0,23$ | 0,79 0,51 | C ± 0,01 0,55 |
| Heating rate (K/min) No heating 115 77 | 45,8% 56,7% 76,6% | $\begin{array}{c} \pm \\ 0,2\% \\ 8,3\% \\ 1,6\% \end{array}$ | 6,2% 5,0% 4,3% | $\begin{array}{c} \pm \\ 0,0\% \\ 0,4\% \\ 0,1\% \end{array}$ | 48,1% 38,3% 19,1% | D ± 0,1% 36,3% 1,6% | H/0 1,62 1,07 0,68 | $ \begin{array}{c} \pm \\ 0,02 \\ 0,23 \\ 0,02 \end{array} $ | 0,79 0,51 0,19 | C ± 0,01 0,55 0,02 |
| Heating rate (K/min) No heating 115 77 29 | 45,8% 56,7% 76,6% 71,0% | $\begin{array}{c} \pm \\ 0,2\% \\ 8,3\% \\ 1,6\% \\ 0,7\% \end{array}$ | 6,2% 5,0% 4,3% 6,6% | $\begin{array}{c} \pm \\ 0,0\% \\ 0,4\% \\ 0,1\% \\ 0,6\% \end{array}$ | 48,1% 38,3% 19,1% 22,4% | $\begin{array}{c} \pm \\ 0,1\% \\ 36,3\% \\ 1,6\% \\ 1,5\% \end{array}$ | H/0 1,62 1,07 0,68 1,11 | $ \begin{array}{c} \pm \\ 0,02 \\ 0,23 \\ 0,02 \\ 0,12 \end{array} $ | 0,79 0,51 0,19 0,24 | $ \begin{array}{c} \pm \\ 0,01 \\ 0,55 \\ 0,02 \\ 0,02 \end{array} $ |

Tabella 7: effetto della velocità di riscaldamento sulla percentuale in peso di carbonio, idrogeno ed ossigeno e sul rapporto H/C ed O/C nelle varie fasi prodotte dall'HTL della cellulosa.

| CELLULOSA-OLIO-30 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|------|--------|--------|------------------|------|------|------|------|------|
| Heating rate (K/min) | | С | I | I | (| 0 | H | /C | 0/ | /C |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| 77 | 63,9% | 1,1% | 5,1% | 1,2% | 31,0% | 2,3% | 0,95 | 0,25 | 0,36 | 0,03 |
| 29 | 63,7% | 3,0% | 6,1% | 0,3% | 30,2% | 3,3% | 1,15 | 0,11 | 0,36 | 0,06 |
| 5,2 | 62,1% | 0,3% | 6,1% | 0,2% | 31,8% | 0,5% | 1,17 | 0,05 | 0,38 | 0,01 |
| | | | CELLUL | OSA-OL | [O-0 min | | | | | |
| Heating rate (K/min) | | С | Н | | 0 | | H/C | | O/C | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| 115 | 60,3% | 1,2% | 5,0% | 0,0% | 34,7% | 1,2% | 0,99 | 0,02 | 0,43 | 0,02 |
| 77 | 58,9% | 1,1% | 5,7% | 0,1% | 35,4% | 1,2% | 1,16 | 0,05 | 0,45 | 0,02 |
| 29 | 58,1% | 0,7% | 7,1% | 1,1% | 34,8% | 1,8% | 1,47 | 0,24 | 0,45 | 0,03 |
| 5,2 | 57,1% | 0,9% | 9,6% | 1,2% | 33,2% | 2,2% | 2,02 | 0,29 | 0,44 | 0,04 |

| CELLULOSA-AP-30 | CELLULOSA-AP-0 min | | | | |
|----------------------|--------------------|-------|-----------------------------|-------|-------|
| Heating rate (K/min) | С | | <i>Heating rate</i> (K/min) | С | |
| | | ± | | | ± |
| | | | 115 | 4,91% | 0,69% |
| 77 | 0,49% | 0,13% | 77 | 2,19% | 0,16% |
| 29 | 0,30% | 0,04% | 29 | 1,10% | 0,00% |
| 5,2 | 0,59% | 0,01% | 5,2 | 0,95% | 0,04% |

Per tutte le fasi di reazione sono state calcolate, sia a 0 che a 30 minuti, le rese in carbonio (**Tabella 8**), partendo dalla verifica sul bilancio elementare per ogni tipologia di riscaldamento: tale bilancio è generalmente verificato, con il carbonio misurato in uscita che si attesta intorno al 77-88% rispetto al suo apporto in ingresso: ovviamente questo campo di variabilità è dovuto alle incertezze di calcolo sperimentali.

Per quanto riguarda la fase gassosa, a 0 minuti si nota un decremento della resa di carbonio con la velocità di riscaldamento, la quale passa dal 2,6% del caso lento allo 0,6% del caso molto veloce. A 30 minuti, invece, tale resa raggiunge il valore massimo (4,3%) e sembra stabilizzarsi con la velocità di riscaldamento, in quanto ad elevati tempi di permanenza e, quindi, ad una maggiore severità del processo l'effetto del riscaldamento risulta pressoché ininfluente sulla composizione molecolare del gas: questo andamento rispecchia perfettamente quello della resa della fase gassosa visto precedentemente. Come già visto in precedenza, velocità di riscaldamento maggiori e minori severità del processo comportano una minore resa a gas, e di conseguenza una minore formazione di composti carboniosi quali CO₂, CO e CH₄.

Anche nel caso della fase oleosa e solida l'andamento della resa di carbonio rispecchia quello della resa di fase: per l'olio si nota, infatti, un incremento di tale resa con la velocità di riscaldamento sia a 0 che a 30 minuti, con il valore più alto (15,2%) che si ottiene nel caso delle prove condotte a 0 minuti con riscaldamenti molto veloci; mentre nel caso del solido si ha una diminuzione della resa a carbonio con la velocità di riscaldamento sia a 0 che a 30 minuti, con il valore minimo (22,7%) che si ottiene sempre a 0 minuti nel caso molto veloce. Nella fase acquosa si registra una diminuzione della resa in carbonio con la velocità di riscaldamento per un tempo di permanenza pari a 30 minuti, mentre nel caso delle prove condotte a 0 minuti si nota invece un forte aumento della resa, la quale raggiunge il 42,9% per riscaldamenti molto veloci.

| RESE CARBONIO CELLULOSA-30 min | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|----------------|---------|---------|----------|-------|-------|------|--|
| Heating rate (K/min) | Gas | | (| Oil | | Solid | | AP | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 77 | 3,9% | 0,1% | 11,2% | 2,9% | 62,0% | 4,9% | 4,3% | 1,1% | |
| 29 | 4,3% | 0,0% | 10,3% | 2,2% | 59,4% | 2,9% | 2,6% | 0,4% | |
| 5,2 | 3,9% | 0,0% | 7,2% | 1,2% | 67,0% | 2,8% | 5,2% | 0,1% | |
| | | RESE CA | ARBONIO | CELLULO | SA-0 min | | | | |
| Heating rate (K/min) | G | as | Oil | | Solid | | AP | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 115 | 0,6% | 0,0% | 15,2% | 2,7% | 22,7% | 5,6% | 42,9% | 6,2% | |

Tabella 8: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa, espressa in % in peso, di carbonio delle varie fasi prodotte dall'HTL della cellulosa.

| 77 | 1,7% | 0,1% | 11,6% | 1,4% | 48,0% | 2,6% | 19,1% | 1,5% |
|-----|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 29 | 2,3% | 0,0% | 11,0% | 0,5% | 56,5% | 1,1% | 9,6% | 0,0% |
| 5,2 | 2,6% | 0,1% | 7,1% | 1,3% | 69,6% | 2,3% | 8,3% | 0,4% |

3.2 Prove con 20% di albumina

L'albumina da uova di pollo è stata scelta come composto modello per simulare le proteine durante un processo di liquefazione idrotermale. La composizione elementare *daf* (cioè su base priva di ceneri ed umidità) e le caratteristiche dell'albumina utilizzata nelle prove di HTL in termini di contenuto di umidità e ceneri sono rappresentate in **Tabella 9**.

Tabella 9: composizione elementare, contenuto di umidità e ceneri dell'albumina da uova di pollo utilizzata per le prove di HTL.

| ALBUMINA | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|------|--|--|--|--|--|
| | Media | ± | | | | | |
| Umidità (%wt) | 5,44% | 0,1% | | | | | |
| Ceneri (%wt) | 6,42% | 0,2% | | | | | |
| Composizione elementare (daf) | | | | | | | |
| С | 47,4% | 1,1% | | | | | |
| Н | 6,8% | 0,1% | | | | | |
| Ν | 13,8% | 0,0% | | | | | |
| S | 0,7% | 0,7% | | | | | |
| 0 | 31,3% | 1,9% | | | | | |

3.2.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulle rese

L'andamento delle rese delle fasi prodotte dal processo di HTL dell'albumina è riportato in Figura 31. Per quanto riguarda la fase solida, una diminuzione della velocità di riscaldamento comporta, con un tempo di permanenza pari a 0 minuti, un decremento della resa di fase: per riscaldamenti molto rapidi, infatti, si ha una elevata resa di solido (20,5%), che tende a diminuire drasticamente al 4,7% per velocità lente. Aumentando il tempo di permanenza a 30 minuti si ha un'ulteriore diminuzione della resa della fase solida, che raggiunge valori prossimi all'1% e, a questo punto, non risulta più influenzata dalla velocità di riscaldamento, in quanto non più decomponibile perché caratterizzata quasi totalmente da ceneri inerti. Come si può evincere dal grafico, la diminuzione del solido con la severità del processo comporta un aumento della resa della fase oleosa a causa della decomposizione di quest'ultimo, tramite reazioni di deaminazione e decarbossilazione, in composti solubili nel bio-olio: per un tempo di permanenza pari a 0 minuti, infatti, la resa dell'olio prodotto passa dal 4,7% per riscaldamenti molto veloci al 15,5% per velocità intermedie, rimanendo poi pressoché costante per velocità lente. Aumentando il tempo di permanenza a 30 minuti si vede un netto aumento della fase oleosa rispetto ai risultati ottenuti a 0 minuti, tuttavia anche in questo caso tale resa non viene particolarmente influenzata dal riscaldamento, assestandosi su valori compresi tra il 20% e il 22%. Questi risultati risultano in linea con quelli ottenuti dagli studi di Wang [43] e Dote et al. [44], che hanno condotto test di liquefazione idrotermale con albumina arrivando alla conclusione che la produzione di olio era massima a 300°C, e che ulteriori incrementi di temperatura non avevano avuto effetti significativi sull'incremento della resa di bio-olio. Inoltre, a conferma del fatto che le molecole presenti nella fase oleosa non derivano dalla fase acquosa ma direttamente da quella solida, Biller et al. [33] hanno condotto diversi test di riscaldamento della fase acquosa derivante dall'HTL dell'albumina trovando che alla fine del test nessuna fase oleosa si era formata. Per quanto riguarda la fase gassosa, invece, la velocità di riscaldamento non sembra avere un particolare effetto sulla resa per le prove svolte a 0 minuti, la quale oscilla tra valori compresi tra il 4,7 % del caso veloce e il 7,3% di quello lento, mentre a 30 minuti si nota un aumento della resa rispetto al caso delle prove condotte a 0 minuti, a causa dell'avanzamento delle reazioni di decarbossilazione che convertono gli amminoacidi derivanti dall'idrolisi dell'albumina in anidride carbonica, il costituente principale della fase gassosa.



Figura 31: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi di reazione prodotte dall'HTL dell'albumina.

3.2.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio

Per valutare la composizione molecolare del bio-olio prodotto sono state eseguite due analisi distinte al GC-MS: per l'analisi dei campioni delle prove effettuate a 30 minuti è stato eseguito il processo di derivatizzazione convenzionale utilizzando il BSTFA come agente derivatizzante, mentre per quelle eseguite a 0 minuti come tempo di permanenza non è stata effettuata alcuna derivatizzazione per problemi legati alla lettura dei composti da parte delle librerie NIST. Di conseguenza, i risultati ottenuti dalle due analisi distinte non sono direttamente confrontabili, poiché ottenuti con metodologie diverse.

Le proteine, come già illustrato precedentemente, sono costituite da una lunga serie di amminoacidi legati tra di loro da legami peptidici. Durante l'HTL, gli amminoacidi sono estremamente reattivi e si degradano velocemente in acqua subcritica sopra i 300°C per formare composti principalmente solubili in fase acquosa: possono subire infatti reazioni di
deaminazione, per formare acidi carbossilici ed ammoniaca, e decarbossilazione, formando ammine e anidride carbonica. Inoltre, possono anche subire dimerizzazione per formare DKP (dichetopiperazine), presenti anch'esse principalmente nella fase acquosa. La formazione di dichetopiperazine avviene principalmente attraverso la ciclizzazione e successiva disidratazione dei dipeptidi, ed è stata segnalata da diversi studi presenti in letteratura [45]. Le DKP presenti nel bio-olio sono costituite in prevalenza da amminoacidi con gruppi R non polari (tra i quali glicina, alanina, prolina, valina, leucina, fenilalanina). Inoltre, mentre la concentrazione di amminoacidi diminuisce nel tempo e il pH della soluzione aumenta, la decarbossilazione diventa la reazione principale all'interno del processo [16]: gli acidi grassi possono infatti subire reazioni di decarbossilazione per formare idrocarburi a catena lunga, decarbonilazione per formare alcoli, perdere il gruppo ossidrile per formare aldeidi e possono reagire con l'ammoniaca per formare ammidi. Gli eterocicli ossigenati provenienti dalla degradazione dei polisaccaridi possono reagire con gli amminoacidi, o con l'ammoniaca prodotta da deaminazione degli amminoacidi, per formare eterocicli contenenti azoto come piridine, pirazine, fenoli, pirroli e altri composti che arricchiscono la fase oleosa [33], [42]. Uno schema semplificato della conversione in bio-olio dell'albumina durante il processo di liquefazione idrotermale è illustrato in Figura 32.



Figura 32: esempio di un possibile schema di reazione semplificato per la conversione dell'albumina in un processo di HTL. Tratta da [43].

Per quanto riguarda le prove condotte a 0 minuti (**Figura 33**), la composizione del bio-olio espressa in termini di rapporti percentuali tra le aree mostra la predominanza di composti quali le DKP, presenti con percentuali maggiori del 50% per riscaldamenti veloci e molto veloci, seguite dalle molecole contenenti zolfo, dalle ammidi e dall'insieme di diversi composti quali molecole ossigenate, chetoni, chetoni ciclici ed acidi. All'aumentare della severità del processo di HTL si nota una diminuzione della concentrazione delle DKP, che sono i primi intermedi derivanti dalla conversione delle proteine, mentre iniziano a formarsi (anche se in piccole percentuali) ulteriori composti, come le immine ed i nitrili, che vengono rilevati soprattutto durante il passaggio tra le prove condotte con riscaldamenti rapidi e quelle condotte con velocità intermedie, quando cioè si ha il maggiore incremento della resa della fase oleosa.



Figura 33: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare, espressa in aree relative percentuali, del bio-olio prodotto dall'HTL dell'albumina con tempo di permanenza pari a 0 minuti: molto veloce a 0 minuti (0-VF), veloce a 0 minuti (0-F), intermedio a 0 minuti (0-M), lento a 0 minuti (0-S).

Nelle prove condotte a 30 minuti (**Figura 34**), invece, notiamo la scomparsa delle DKP dal bio-olio, in quanto completamente degradate e convertite; mentre i composti presenti in aree percentuali maggiori sono, nell'ordine, ammidi e fenoli, ammine, l'insieme dei composti ossigenati-chetoni-chetoni ciclici, immidi ciclici e l'indolo: è noto come questi composti siano i prodotti ultimi della degradazione degli amminoacidi contenuti nelle proteine durante il processo di liquefazione idrotermale [33]. La resa in ammine, infatti, tende ad aumentare con la severità del processo e quindi con l'aumento della temperatura e del tempo di reazione.

Inoltre, rispetto alle prove condotte a 0 minuti, si nota la presenza di nuove classi di molecole quali le piridine e i PAH. Tuttavia, così come nel caso della resa di fase, il riscaldamento non sembra avere un effetto rilevante sulla composizione molecolare del bio-olio prodotto, in quanto solo piccole variazioni percentuali dei composti precedentemente elencati sono state osservate nelle prove condotte a diverse velocità di riscaldamento.



Figura 34: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare, espressa in aree relative percentuali, del bio-olio prodotto dall'HTL dell'albumina con tempo di permanenza pari a 30 minuti: veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.2.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa

In **Figura 35** è riportata la composizione della fase gassosa ottenuta dalle prove di liquefazione idrotermale dell'albumina condotte a 30 minuti per diversi valori della velocità di riscaldamento. Come si può vedere dal grafico, il gas è costituito principalmente da CO_2 , uno dei prodotti principali delle reazioni di decarbossilazione degli amminoacidi e degli acidi derivanti dalla conversione delle proteine, presente sempre in concentrazioni molari superiori al 95%. Molto scarse sono, invece, le concentrazioni di altre molecole quali metano, CO e idrocarburi C_2 +, sempre inferiori all'1%.

Anche in questo caso, la velocità di riscaldamento non sembra influenzare particolarmente la composizione della fase gassosa prodotta dal processo di HTL, con solo piccole variazioni della concentrazione di CO₂ ed H₂, che rientrano comunque all'interno della fascia degli errori sperimentali. L'anidride carbonica, infatti, tende ad aumentare leggermente la sua percentuale molare nel gas con l'aumento della velocità di riscaldamento, passando dal 95,7% del caso lento al 98,1% del caso veloce, mentre l'idrogeno invece tende a calare in concentrazione passando dal 2,8% allo 0,3%. Trascurabili le variazioni degli altri composti, che tendono a rimanere pressoché stabili con la velocità di riscaldamento.



Figura 35: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa prodotta dall'HTL dell'albumina con tempo di permanenza pari a 30 minuti: veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.2.4 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte

La composizione elementare della fase solida, oleosa e acquosa ottenuta dalle prove di liquefazione idrotermale dell'albumina è riportata in **Tabella 10**. I dati ottenuti dal C-H-N-S sono stati aggiustati e normalizzati tenendo in considerazione l'effetto sulla composizione elementare dell'umidità e delle ceneri (daf). Per quanto riguarda il solido, è stata riportata la composizione elementare solo di quello ottenuto con le prove condotte a 0 minuti, poiché a 30 minuti la quantità di solido, come confermato dalle rese, era praticamente nulla e di conseguenza non poteva essere analizzata, così come nel caso delle prove condotte con velocità lenta a 0 minuti. Come si può osservare da tabella, il solido è costituito prevalentemente da carbonio (in percentuali comprese tra il 62,7% e il 65,6%), seguito da ossigeno (12,8-15,0%), azoto (12,4-13,2%), idrogeno (intorno al 7%) e tracce di zolfo. La velocità di riscaldamento sembra avere un effetto molto limitato sulla composizione del solido: si può rilevare infatti solo una leggera variazione delle concentrazioni di carbonio ed ossigeno, mentre gli altri elementi tendono a rimanere pressoché stabili in percentuale.

Sono state eseguite anche delle prove di solubilità (riportate come *no heating* in tabella) dell'albumina nell'ambiente di reazione, senza procedere con il riscaldamento, riportando la composizione elementare del solido prodotto dopo le fasi di separazione convenzionali: come si può osservare, la percentuale di idrogeno ed azoto risulta pressoché simile a quella dell'albumina reagente, mentre si registra una leggera variazione della concentrazione di carbonio (54,2% rispetto al 47,4% ottenuto per l'albumina reagente) ed ossigeno (20,9% rispetto al 31,3%).

Nell'olio notiamo un aumento abbastanza importante della percentuale di carbonio all'aumentare della severità del processo: tale percentuale passa infatti, nel caso lento, dal 60,6% a 0 minuti al 67,6% a 30 minuti. Nel caso dell'ossigeno, invece, si registra una

diminuzione della percentuale, che passa dal 21,2% del caso lento a 0 minuti al 14,2% a 30 minuti. Tale decremento della concentrazione di ossigeno con l'aumento del tempo di permanenza può essere spiegato in diversi modi: l'idrolisi delle proteine porta di norma ad ottenere amminoacidi i cui gruppi carbossilici sono idrofili e, di conseguenza, hanno una maggiore tendenza a dissolversi nella fase acquosa piuttosto che in quella oleosa. Inoltre, la decarbossilazione degli amminoacidi ed intermedi produce CO_2 , mentre la disidratazione e la perdita da parte degli amminoacidi dei gruppi ossidrili porta alla formazione di H₂O, il che porta a un decremento della percentuale di ossigeno nel bio-olio [43]. Si nota, inoltre, anche una leggera diminuzione del contenuto di azoto nel bio-olio prodotto tra le prove condotte a 0 e 30 minuti: la percentuale di azoto nel caso di velocità intermedie passa infatti dal 9,7% a 0 minuti all'8,7% a 30 minuti. La diminuzione dell'azoto nell'olio può essere attribuita principalmente alla depolimerizzazione ed idrolisi delle proteine seguita dalla deaminazione degli amminoacidi [43].

In generale, la diminuzione del contenuto di azoto ed ossigeno ha delle ripercussioni positive sul bio-olio, soprattutto in termini di qualità: l'ossigeno tende infatti a diminuirne il potere calorifero, mentre la presenza di azoto non è desiderabile a causa delle emissioni di NO_x derivanti dalla combustione dell'olio prodotto dal processo di HTL.

| ALBUMINA-SOLIDO-0 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Heating rate (K/min) | N | | (| С | | Н | | 5 | 0 | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| No heating | 15,6% | 0,8% | 54,2% | 3,4% | 7,7% | 0,5% | 1,5% | 0,0% | 20,9% | 4,8% |
| 115 | 12,6% | 1,0% | 63,4% | 0,6% | 7,4% | 0,3% | 1,6% | 0,1% | 15,0% | 1,9% |
| 77 | 13,2% | 0,4% | 62,7% | 1,0% | 7,5% | 0,3% | 2,1% | 0,2% | 14,6% | 1,8% |
| 29 | 12,4% | 0,9% | 65,6% | 2,3% | 7,2% | 0,5% | 2,0% | 0,4% | 12,8% | 4,0% |
| 5,2 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |

Tabella 10: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte dall'HTL dell'albumina a 0 e 30 minuti.

| ALBUMINA-OLIO-30 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Heating rate (K/min) | Γ | N | С | | Н | | S | | 0 | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| 77 | 8,8% | 0,3% | 68,3% | 2,4% | 8,2% | 0,2% | 1,3% | 0,4% | 13,4% | 3,3% |
| 29 | 8,7% | 0,5% | 66,6% | 0,9% | 8,1% | 0,2% | 1,3% | 0,0% | 15,4% | 1,6% |
| 5,2 | 8,7% | 0,4% | 67,6% | 2,8% | 8,2% | 0,3% | 1,3% | 0,1% | 14,2% | 3,6% |

| ALBUMINA-OLIO-0 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Heating rate (K/min) | N | | N C | | Н | | S | | 0 | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| 115 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 77 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 29 | 9,7% | 0,0% | 63,1% | 0,3% | 7,8% | 0,1% | 2,3% | 0,4% | 17,0% | 0,8% |
| 5,2 | 9,0% | 1,0% | 60,6% | 3,8% | 7,4% | 0,6% | 1,8% | 0,1% | 21,2% | 5,5% |

| A | LBUMINA-AP-30 | min | ALBUMINA-AP-0 min | | | | |
|--------------|---------------|-----|-------------------|---|---|--|--|
| Heating rate | С | Ν | Heating rate | С | Ν | | |

| (K/min) | | | | | (K/min) | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | ± | | ± | Ŧ | | ± | | ± |
| | | | | | 115 | 6,85% | 0,19% | 2,32% | 0,05% |
| 77 | 5,29% | 0,15% | 2,43% | 0,13% | 77 | 6,61% | 0,33% | 2,23% | 0,06% |
| 29 | 5,08% | 0,04% | 2,37% | 0,05% | 29 | 6,42% | 0,09% | 2,49% | 0,03% |
| 5,2 | 4,82% | 0,20% | 2,23% | 0,18% | 5,2 | 6,43% | 0,17% | 2,39% | 0,07% |

Di seguito (**Tabella 11**) vengono anche riportati i rapporti molari dei principali elementi analizzati precedentemente nelle varie fasi: si nota come un aumento della severità del processo comporti una diminuzione del rapporto O/C sia per la fase solida che per il bio-olio prodotto, mentre per i rapporti H/C si sono registrate solo piccole variazioni con la velocità di riscaldamento.

Tabella 11: effetto della velocità di riscaldamento sui rapporti molari dei principali elementi contenuti nelle varie fasi ottenute dal processo di HTL dell'albumina.

| | ALBUMINA-SOLIDO-0 min | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | |
| Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | /C | | | |
| | ± ± ± ± ± | | | | | | | | | |
| No heating | 0,12 | 0,01 | 1,70 | 0,22 | 0,01 | 0,00 | 0,29 | 0,08 | | |
| 115 | 0,08 | 0,01 | 1,41 | 0,07 | 0,01 | 0,00 | 0,18 | 0,02 | | |
| 77 | 0,09 | 0,00 | 1,44 | 0,07 | 0,01 | 0,00 | 0,17 | 0,02 | | |
| 29 | 0,08 | 0,01 | 1,32 | 0,14 | 0,01 | 0,00 | 0,15 | 0,05 | | |
| 5,2 | / | / | / | / | / | / | / | / | | |

| ALBUMINA-OLIO-30 min | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rapporti molari | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min)N/CH/CS/CO/C | | | | | | | | /C |
| | | ± | | ± | | ± | | ± |
| 77 | 0,05 | 0,00 | 1,44 | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,15 | 0,04 |
| 29 | 0,06 | 0,00 | 1,46 | 0,06 | 0,01 | 0,00 | 0,17 | 0,02 |
| 5,2 | 0,06 | 0,00 | 1,45 | 0,12 | 0,01 | 0,00 | 0,16 | 0,05 |

| | ALBUMINA-OLIO-0 min | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Heating rate (K/min)N/CH/CS/CO/C | | | | | | | | | |
| | ± ± ± ± | | | | | | | | | |
| 115 | / | / | / | / | / | / | / | / | | |
| 77 | / | / | / | / | / | / | / | / | | |
| 29 | 0,07 | 0,00 | 1,49 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,20 | 0,01 | | |
| 5,2 | 0,06 | 0,01 | 1,46 | 0,21 | 0,01 | 0,00 | 0,26 | 0,08 | | |

In **Tabella 12** sono riportate le rese di carbonio e azoto valutate per tutte le fasi prodotte a diverse velocità di riscaldamento sia a 0 che a 30 minuti. È evidente come gli andamenti delle rese di carbonio rispecchino quelli delle rese di fase: per il solido ottenuto a 0 minuti si nota

infatti un aumento della resa di carbonio con la velocità di riscaldamento, la quale passa dal 6,6% del caso intermedio al 28,6% di quello molto veloce; lo stesso incremento è visibile anche nella fase acquosa AP, che a 0 minuti passa dal 61,3% per riscaldamenti lenti al 65,3% per quelli molto veloci. A 30 minuti si registra invece una diminuzione delle rese in carbonio rispetto alle prove condotte a 0 minuti, tuttavia anche qui tali rese aumentano con la velocità di riscaldamento, passando dal 46% del caso lento al 50,5% di quello veloce. Per quanto riguarda invece la fase oleosa, si evince una diminuzione della sua resa di carbonio con l'aumentare della velocità di riscaldamento a 0 minuti: si passa infatti dal 19,7% del caso lento al 6,9% di quello veloce; mentre a 30 minuti tale resa aumenta significativamente rispetto alle prove condotte a 0 minuti, a causa dell'aumento della resa di fase discusso precedentemente, raggiungendo un valore di 31-34%. Nella fase gassosa, invece, la resa in carbonio aumenta leggermente dalle prove condotte a 0 a quelle condotte a 30 minuti; elevate severità del processo favoriscono appunto le reazioni di decarbossilazione con conseguente aumento della concentrazione di CO₂, che è il componente principale contenuto nella fase gassosa.

Per quanto riguarda le rese di azoto, invece, notiamo che i valori più alti si ottengono per la fase acquosa e soprattutto per l'ammoniaca. Risulta evidente come un aumento del tempo di permanenza e della severità del processo comporti una maggior produzione di ammoniaca e una riduzione della resa di azoto per la fase acquosa: basse temperature e tempi di reazione brevi comportano infatti una maggior produzione di composti azotati (come le ammine) idrosolubili rispetto all'ammoniaca, mentre con l'aumentare della temperatura e del tempo di reazione prevalgono le reazioni di deaminazione con conseguente aumento della concentrazione di ammoniaca: un'elevata concentrazione di tale composto è molto benefico per la qualità della fase acquosa, in quanto ne facilità il suo impiego come fertilizzante per la crescita di colture alimentari oppure energetiche [45].

Le più alte rese di azoto ammoniacale (comprese tra il 42,8% e il 43,9%) si ottengono nelle prove condotte con tempo di permanenza pari a 30 minuti, mentre a 0 minuti per velocità lente solo il 3,1% dell'azoto alimentato viene convertito in ammoniaca, mentre il 75% si trova in fase acquosa. L'effetto più marcato della velocità di riscaldamento sulla resa di azoto lo si può vedere proprio nelle prove condotte a 0 minuti: ad un aumento della severità del processo e quindi al diminuire della velocità di riscaldamento corrisponde infatti una diminuzione dell'azoto presente in fase acquosa (esclusa l'ammoniaca), ma allo stesso tempo un incremento di quello ammoniacale. Nella fase oleosa, invece, la resa di azoto aumenta con la severità ed il tempo di permanenza a causa della maggior formazione di composti azotati quali ammine, ammidi, immidi ed aromatici azotati: la resa in azoto nell'olio nelle prove condotte a 30 minuti si attesta sul 14-15%. Nel solido a 0 minuti la resa di azoto aumenta con la velocità di reazione, passando dal 4,3% nel caso di velocità intermedie al 19,4% in condizioni molto veloci.

| | RESE CARBONIO ALBUMINA-30 min | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|-----------|--------|------|---|------|-------|------|--|--|
| Heating rate (K/min) | <i>tting rate</i> Gas K/min) | | Oil So | | | olid | 1 | AP | | |
| | | 1 ± ± ± ± | | | | | | | | |
| 77 | 1,7% | 0,6% | 31,9% | 3,6% | / | / | 50,5% | 2,5% | | |
| 29 | 3,3% | 0,1% | 33,5% | 2,6% | / | / | 48,4% | 1,5% | | |
| 5,2 | 5,2 2,5% 0,1% 30,6% 3,9% / / 46,0% 2,9% | | | | | | | | | |
| RESE CARBONIO ALBUMINA-0 min | | | | | | | | | | |

Tabella 12: rese di carbonio ed azoto delle fasi prodotte dal processo di HTL dell'albumina valutate per diverse velocità di reazione.

| Heating rate (K/min) | Gas | | Oil | | Solid | | AP | |
|-------------------------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± |
| 115 | 2,0% | 0,1% | / | / | 28,6% | 1,5% | 65,3% | 3,3% |
| 77 | 1,3% | 0,0% | 6,9% | 1,2% | 26,4% | 1,2% | 63,0% | 4,6% |
| 29 | 1,8% | 0,1% | 22,1% | 1,7% | 6,6% | 0,6% | 61,2% | 2,3% |
| 5,2 | 2,0% | 0,1% | 19,7% | 3,1% | / | / | 61,3% | 3,0% |

| | RESE AZOTO ALBUMINA-30 min | | | | | | | | |
|-------------------------|----------------------------|------|-------|------|----------|----------|-------|------|--|
| Heating rate (K/min) | C | Dil | Solid | | AP (escl | uso NH3) | NH3 | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 77 | 14,0% | 1,1% | / | / | 35,4% | 4,5% | 43,9% | 3,7% | |
| 29 | 14,9% | 0,8% | / | / | 34,8% | 1,8% | 42,8% | 1,7% | |
| 5,2 | 13,5% | 2,4% | / | / | 29,8% | 5,9% | 43,2% | 1,4% | |
| | RESE AZOTO ALBUMINA-0 min | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | C |)il | S | olid | AP (escl | uso NH3) | N | IH3 | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 115 | / | / | 19,4% | 2,1% | 58,7% | 1,8% | 16,9% | 1,0% | |
| 77 | 4,2% | 0,0% | 19,0% | 1,8% | 54,6% | 2,0% | 18,2% | 2,7% | |
| 29 | 11,6% | 0,6% | 4,3% | 0,8% | 55,8% | 1,1% | 25,5% | 3,7% | |
| 5,2 | 10,0% | 1,8% | / | / | 50,0% | 2,5% | 28,1% | 3,1% | |

3.2.5 Effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa

In **Figura 36** è riportato l'andamento del pH della fase acquosa per varie velocità di riscaldamento a 0 e 30 minuti. A differenza dalla cellulosa, a cui corrispondeva una fase acquosa molto acida, per l'albumina otteniamo una AP fortemente basica, a causa della presenza di composti azotati e delle elevate concentrazioni di ammoniaca. Per un tempo di permanenza pari a 30 minuti non si osservano particolari effetti della velocità di riscaldamento sul pH, mentre a 0 minuti se ne può osservare una leggera diminuzione con tale velocità. Tuttavia, i valori del pH non cambiano particolarmente all'aumentare della severità del processo, infatti si può dire che restano pressoché costanti durante il passaggio da 0 a 30 minuti.



Figura 36: effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa ottenuta dall'HTL dell'albumina.

3.3 Prove con 20% di trioleina

La trioleina (o glicerolo trioleato) è il composto scelto per studiare il comportamento dei trigliceridi durante le prove di liquefazione idrotermale. La trioleina si forma per esterificazione del glicerolo con tre unità di acido oleico, e rappresenta circa il 75-80% della composizione dell'olio di oliva.

La composizione elementare (su base priva di ceneri ed umidità) della trioleina, ricavata tramite analisi elementare, è riportata in **Tabella 13**, mentre non è stata rilevata né la presenza di umidità né quella di ceneri. La percentuale di carbonio rilevata dal C-H-N-S, pari al 76,9%, risulta leggermente inferiore a quella teorica ricavabile conoscendo la massa molare della trioleina e il numero di atomi di carbonio contenuti in ogni singola molecola, pari all'81% in peso.

| TRIOL | EINA | | | | | | |
|-------------------------------|--------|------|--|--|--|--|--|
| Composizione elementare (daf) | | | | | | | |
| | wt (%) | ± | | | | | |
| С | 76,9% | 1,3% | | | | | |
| н | 7,9% | 0,1% | | | | | |
| N | 0,6% | 0,0% | | | | | |
| S | 0,0% | 0,0% | | | | | |
| 0 | 14,6% | 1,4% | | | | | |

Tabella 13: composizione elementare della trioleina utilizzata per le prove di HTL.

3.3.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte

In **Tabella 14** è riportato l'andamento delle rese delle fasi di reazione ottenute dalle prove di liquefazione idrotermale della trioleina. Come si può vedere, la trioleina non ha prodotto né una fase solida né gassosa, mentre la resa di bio-olio si attesta intorno a valori compresi tra l'86% e il 94,5%. Questi risultati sono in accordo con quelli di altri studi presenti in letteratura, dove per simulare i lipidi sono stati utilizzati composti modello quali l'olio di semi di girasole [46], di mais [47], di soia [48], di ricino [46] ed il burro [43], ottenendo rese comprese tra il 90-95% e piccolissime, se non trascurabili, quantità di residuo solido e gas.

Generalmente, durante la liquefazione idrotermale in condizioni subcritiche, i trigliceridi sono idrolizzati a partire da temperature superiori ai 280°C [49]. Si può osservare una leggera diminuzione della resa di bio-olio passando da un tempo di permanenza di 0 a uno di 30 minuti, dovuta essenzialmente al progredire della reazione di idrolisi della trioleina, con produzione di acidi grassi, solubili nella fase oleosa, e glicerolo, solubile in fase acquosa. Gli acidi grassi sono, di norma, considerati stabili al di sotto dei 300°C, mentre per temperature superiori tendono a subire principalmente reazioni di decarbossilazione per generare alcani, alcheni e chetoni [46].

Inoltre, un aumento della severità del processo e del tempo di permanenza ad alta temperatura comporta un incremento della cinetica di idrolisi, con conseguente aumento della resa in acidi grassi e glicerolo, da cui deriva la diminuzione della resa di bio-olio a causa dell'aumento della resa della fase acquosa (AP). A livello teorico l'idrolisi totale dei trigliceridi dovrebbe comportare l'ottenimento di una fase oleosa con una resa del 90% e una acquosa con una resa del 10% circa, mentre la solubilità della trioleina in acqua a temperatura ambiente dovrebbe essere praticamente nulla, essendo un composto completamente insolubile in fase acquosa. Tuttavia, essendo impossibile a livello pratico di laboratorio un recupero totale del bio-olio ottenuto dalla miscela di reazione a causa delle efficienze di separazione non unitarie delle fasi prodotte, i risultati ottenuti sperimentalmente possono divergere leggermente da quelli ricavati per via teorica. L'andamento della resa della fase oleosa con la velocità di riscaldamento risulta, invece, piuttosto stabile e con variazioni poco significative.

| RESE DI FASE TRIOLEINA | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------|------|--------------|------|--|--|--|--|--|--|--|
| Heating rate (K/min) | Oil (0 | min) | Oil (30 min) | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | | | | | | |
| 115 | 92,8% | 0,0% | / | / | | | | | | | |
| 77 | 90,8% | 0,6% | 86,6% | 0,3% | | | | | | | |
| 29 | 94,5% | 0,0% | 90,0% | 0,5% | | | | | | | |
| 5,2 | 89,6% | 4,6% | 87,0% | 4,8% | | | | | | | |

Tabella 14: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa della fase oleosa prodotta dall'HTL della trioleina.

In

Figura 38 è riportato l'andamento della resa in glicerolo (resa di idrolisi), espressa in % in peso rispetto al glicerolo alimentato, ottenuta per tutte le prove condotte a 0 e 30 minuti per diverse velocità di riscaldamento. A conferma di ciò che è stato descritto precedentemente, elevate severità del processo di liquefazione idrotermale e, dunque, elevati tempi di reazione

comportano una maggiore cinetica di idrolisi dei trigliceridi (**Figura 37**) e di conseguenza una maggiore resa in glicerolo: nel caso delle prove condotte a 0 minuti, infatti, solo una percentuale compresa tra lo 0,2-1,4% del glicerolo alimentato (legato agli acidi grassi e pari a 187,2 mg su 1,8 g totali di trioleina) è stato rilevato nella fase acquosa tramite la tecnica dell'HPLC, mentre a 30 minuti la resa di idrolisi aumenta notevolmente, assestandosi su valori compresi tra l'87,3-90,0%. Dal grafico è evidente come, per le prove condotte a 0 minuti, una diminuzione della velocità di riscaldamento comporti, seppur lievemente, una maggior resa di idrolisi.



Figura 37: reazione di idrolisi di un trigliceride per produrre glicerolo ed acidi grassi.



Figura 38: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa di idrolisi della trioleina in glicerolo: molto veloce a 0 minuti (0-VF), veloce a 0 minuti (0-F), intermedio a 0 minuti (0-M), lento a 0 minuti (0-S), veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.3.2 Effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa

Per tutte le prove condotte sia a 0 che a 30 minuti è stato valutato il pH della fase acquosa per diverse velocità di reazione, come riportato in **Figura 39**. Come si può osservare, il processo di HTL della trioleina, e quindi dei trigliceridi in generale, produce una fase acquosa con caratteristiche abbastanza acide: i valori medi del pH oscillano, infatti, tra 3,83 e 5,41. L'acidità

della fase acquosa è comportata dalla presenza di molecole acide (quali acido acetico, lattico e glicolico) contenute in essa, e derivanti essenzialmente dalla degradazione dei lipidi durante il processo di liquefazione idrotermale.



Figura 39: effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa

3.4 Prove con 20% di biomassa reale di scarto

Le prove con biomassa reale sono state effettuate utilizzando gli scarti della mensa dell'ateneo. Tale materia prima è stata accuratamente tritata, sminuzzata e miscelata per garantire la massima omogeneità in termini di composizione e dimensione delle particelle, e successivamente caricata nel reattore umida in una quantità pari a 5,67 g su 9 g totali, per tenere conto anche dell'acqua presente sotto forma di umidità.

In **Tabella 15** è riportata la composizione elementare e biochimica della biomassa di scarto utilizzata per le prove di HTL. Come si può osservare, è presente una quantità rilevante di umidità (67,9% in peso), il che rende non conveniente dal punto di vista energetico una fase di essiccazione prima della reazione di liquefazione idrotermale, mentre il contenuto di ceneri risulta piuttosto basso (2,9%). La composizione elementare mostra, invece, una predominanza di carbonio ed ossigeno, mentre sono presenti trascurabili quantità di zolfo ed una piccola percentuale in peso di idrogeno ed azoto. Si nota poi una presenza molto importante di carboidrati (77,5% in peso), dovuta essenzialmente alla elevata concentrazione di pasta, cereali e derivati negli scarti da mensa, una buona concentrazione di proteine (19,6%) ed infine una piccola percentuale di lipidi e grassi (2,9%).

Tabella 15: composizione elementare, biochimica e contenuto di umidità e ceneri nella biomassa proveniente dagli scarti da mensa utilizzata per svolgere le prove di HTL.

| SCARTI DA MI | ENSA | |
|---------------------|----------------------|------|
| | Media | ± |
| Umidità (%wt) | 67,9% | 0,5% |
| Ceneri (%wt) | 2,9% | 0,0% |
| Composizione elemen | ntare (<i>daf</i>) | |
| С | 46,7% | 0,6% |
| Н | 6,7% | 0,1% |
| Ν | 3,1% | 0,1% |
| S | 0,3% | 0,0% |
| 0 | 43,5% | 0,8% |
| Composizione biochi | mica (<i>daf</i>) | |
| Proteine | 19,6% | 0,7% |
| Grassi e lipidi | 2,9% | 1,2% |
| Carboidrati | 77,5% | 0,0% |

3.4.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte

In **Figura 40** è riportato l'andamento delle rese di tutte le fasi prodotte durante l'HTL della biomassa di scarto per diverse velocità di reazione. Si può notare una certa somiglianza dei profili delle rese ottenute con quelli della cellulosa: in generale, infatti, una diminuzione della velocità di riscaldamento comporta un incremento delle rese della fase solida e di quella gassosa e, allo stesso tempo, un decremento della resa di bio-olio prodotto ad un tempo di reazione pari a 0 min.

In particolare, a 0 minuti e con velocità molto veloci otteniamo il 25,6% di solido, mentre con velocità lente tale quantità raggiunge il 38,7%, aumentando quasi linearmente con il tempo di riscaldamento. A 30 minuti, invece, si sperimenta una riduzione della resa della fase solida, (che probabilmente tende a degradarsi ad olio ad alte temperature in quanto costituito da intermedi della reazione di Maillard), la quale sembra rimanere pressoché stabile con la velocità di riscaldamento, oscillando su valori compresi tra il 28,5% ed il 30,2%, probabilmente a causa del raggiungimento di una condizione di equilibrio termodinamico.

Per quanto riguarda la fase gassosa, a 0 minuti si osserva un incremento della resa con la diminuzione della velocità di riscaldamento: si passa dall'8,6% per velocità molto veloci fino al raggiungimento di un massimo per velocità intermedie, in cui si registra una resa pari al 13,6%. A 30 minuti si ha poi un ulteriore incremento della resa, che si mantiene poi abbastanza stabile mostrando tuttavia un leggero incremento con la velocità di riscaldamento, assestandosi comunque su valori compresi tra il 16,9% del caso lento al 19,3% di quello intermedio. Si può dunque affermare in generale che, come si è già descritto nel caso della cellulosa, lunghi tempi di permanenza ed elevate temperature (e quindi una maggiore severità del processo) favoriscono le reazioni radicaliche e non con conseguente aumento della formazione di composti leggeri incondensabili e quindi della fase gassosa, ma allo stesso tempo favoriscono anche le reazioni di ri-polimerizzazione degli intermedi prodotti dalla decomposizione della biomassa di scarto con conseguente aumento della resa a char (a 0 minuti).

Inoltre, l'interazione tra carboidrati e proteine, come verrà discusso in seguito, favorisce la formazione di composti eterociclici contenenti azoto attraverso la reazione di Maillard, il che contribuisce ad aumentare la resa della fase solida soprattutto per basse severità del processo [50]. Questi composti azotati tendono poi, con l'aumentare del tempo di permanenza e della temperatura, a degradarsi in composti solubili in fase oleosa [46]: la resa di bio-olio tende,

infatti, ad aumentare con la velocità di riscaldamento e con il tempo di permanenza, a differenza della cellulosa, dove le variazioni a diversi tempi di permanenza erano molto limitate se non trascurabili. A 0 minuti si passa dall'8,5% per velocità lente fino al 13,9% per velocità molto veloci, mentre a 30 minuti si sperimenta un ulteriore aumento della resa, che raggiunge ora valori compresi tra il 12,2% in condizioni lente e il 15,5 in condizioni veloci, a differenza della cellulosa, dove l'aumento del tempo di permanenza da 0 a 30 minuti provocava una diminuzione della resa di bio-olio.

È noto, infatti, come le elevate velocità di riscaldamento contribuiscano ad aumentare la resa in olio a causa della predominanza delle reazioni di ri-polimerizzazione degli intermedi di reazione per formare molecole solubili in fase oleosa [50]. Allo stesso tempo, come già descritto, la degradazione della fase solida che occorre tra 0 e 30 minuti comporta la formazione di molecole solubili nel bio-olio, aumentandone ulteriormente la resa. Si può infine osservare come l'HTL della biomassa di scarto a 30 minuti comporti una maggiore resa di bio-olio rispetto alla cellulosa; tuttavia rispetto all'albumina e alla trioleina si ottiene, invece, una resa inferiore.



Figura 40: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa di scarto.

3.4.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio

La liquefazione idrotermale della biomassa di scarto risulta, in termini di meccanismi di reazione, molto più complessa da descrivere rispetto ai composti modello analizzati in precedenza: è necessario infatti tenere in considerazione i diversi fenomeni di interazione che

occorrono tra carboidrati, lipidi e proteine durante la reazione, che possono comportare variazioni anche significative sulle rese delle fasi prodotte e sulla loro composizione chimica.

La biomassa di scarto è composta, come visto precedentemente, principalmente da carboidrati, seguiti da proteine e lipidi. Durante l'HTL di questa materia prima il primo step è, di norma, rappresentato dalla reazione di idrolisi delle diverse classi di molecole che la costituiscono: i carboidrati vengono convertiti in monosaccaridi, tra cui glucosio e fruttosio, le proteine in amminoacidi e i lipidi in acidi grassi e glicerolo. I prodotti di idrolisi possono ora subire ulteriori processi di conversione, da cui si originano le molecole che andranno a costituire le diverse fasi di reazione prodotte dall'HTL [50].

Gli amminoacidi tendono generalmente a decomporsi tramite reazioni di ciclizzazione e disidratazione formando molecole azotate più piccole, quali immidi e dipeptidi ciclici, o composti eterociclici azotati aromatici; tuttavia possono anche reagire con i monosaccaridi derivanti dall'idrolisi dei carboidrati, quali glucosio e fruttosio, seguendo uno schema di reazione molto complesso noto come reazione di Maillard [51]: questa reazione comprende tre fasi in sequenza che portano alla formazione di composti eterociclici azotati (come l'indolo, il pirrolo etc.) e polimeri contenenti anch'essi azoto chiamati melanoidine, le quali sono responsabili della formazione di un'emulsione marrone stabile invece di contribuire alla formazione di bio-olio [50]. Inoltre, per temperature superiori ai 200 °C, le melanoidine si decompongono producendo gas, composti solidi insolubili, ammoniaca e altre sostanze organiche idrosolubili, mentre sopra i 250 °C si formano alcuni composti azotati come piridine e pirazine che contribuiscono ad un aumento della resa in bio-olio riducendone tuttavia la qualità a causa di un aumento della concentrazione di azoto [52]. Allo stesso tempo, gli amminoacidi possono anche subire reazioni di deaminazione formando acidi organici attraverso la perdita di azoto [50].

Gli acidi grassi, derivanti principalmente dall'idrolisi dei lipidi, possono andare incontro a reazioni di decarbossilazione formando alcani, alcheni ed idrocarburi ciclici; tuttavia possono anche subire reazioni di esterificazione con alcoli per produrre esteri di acidi grassi. Gli zuccheri originati dall'idrolisi dei carboidrati possono invece reagire formando principalmente furani, fenoli ed acidi, oppure seguire la strada della reazione di Maillard. Tutti i prodotti di degradazione elencati fino a questo punto possono subire ulteriormente reazioni di polimerizzazione, ciclizzazione ed aromatizzazione per formare molecole più complesse che possono arricchire la fase solida e quella oleosa [42].

In **Figura 41** si possono osservare i principali composti rilevati dalle analisi al GC-MS del bio-olio prodotto dalla liquefazione idrotermale della biomassa di scarto. Per un tempo di permanenza pari a 0 minuti si nota la prevalenza di composti quali furani, fenoli, acidi ed acidi grassi. Al diminuire della velocità di riscaldamento si nota una diminuzione molto importante della concentrazione dei furani, i quali passano dal 32% per velocità molto veloci a percentuali praticamente nulle per velocità intermedie. È noto che i furani sono composti abbastanza instabili, e quindi insieme ad altri intermedi tendono a degradarsi in altre molecole tra cui soprattutto acidi ed acidi grassi: questi ultimi, infatti, vedono la loro area percentuale aumentare sensibilmente con l'aumento della severità del processo, passando dall'11% per velocità molto veloci al 46% per velocità lente. I fenoli, invece, tendono a diminuire leggermente la loro percentuale al diminuire della velocità di riscaldamento, così come la classe di molecole contenente composti ossigenati, chetoni e chetoni ciclici. Si può inoltre notare, anche se presenti in basse aree percentuali, la presenza di ulteriori classi di molecole quali le ammidi cicliche, le piridine, gli esteri grassi e i monogliceridi.

Quando il tempo di permanenza passa a 30 minuti, invece, gli acidi grassi diventano i composti presenti in aree in percentuali maggiori (65-69%), seguiti dai fenoli (11-14%), dagli

acidi (7-9%) e dalle piridine (6-7%). È evidente come gli acidi grassi possano essere, nel bioolio, i prodotti ultimi della degradazione della biomassa di scarto, a causa della loro elevata stabilità. Risulta inoltre significativo notare l'aumento, anche se molto contenuto, della concentrazione delle piridine con la severità del processo, che sono tra i prodotti principali della reazione di Maillard. Totalmente assenti in questo caso sono, in quanto completamente degradati, i furani, i monogliceridi e gli esteri grassi, mentre si rilevano concentrazioni pressoché trascurabili di composti ossigenati, chetoni, chetoni ciclici ed ammidi cicliche. Anche nel caso della biomassa di scarto, così come in quello degli altri reagenti utilizzati come composto modello, a 30 minuti l'effetto della velocità di riscaldamento sembra essere piuttosto insignificante, con solo piccole variazioni delle concentrazioni dei composti precedentemente citati.



Figura 41: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare, espressa in aree relative percentuali, del bio-olio prodotto dall'HTL della biomassa di scarto: molto veloce a 0 minuti (0-VF), veloce a 0 minuti (0-F), intermedio a 0 minuti (0-M), lento a 0 minuti (0-S), veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.4.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa

In **Figura 42** è riportato l'andamento della composizione molecolare della fase gassosa a diverse velocità di riscaldamento per tutte le prove di liquefazione idrotermale della biomassa di scarto condotte a 30 minuti. Esattamente come nel caso dei risultati ottenuti per l'albumina, si può osservare come il gas sia costituito quasi totalmente da CO₂, prodotta principalmente dalle reazioni di decarbossilazione e in percentuali comprese tra il 94,9% e il 96,2%, e da piccole percentuali di CO (2,5-3,0%) e H₂ (0,4-1,4%); mentre pressoché trascurabili risultano essere le concentrazioni degli altri componenti quali CH₄ e idrocarburi C₂+. Anche nel caso della biomassa di scarto la velocità di riscaldamento non ha un effetto particolare sulla composizione della fase gassosa, in quanto solo piccolissime variazioni delle concentrazioni

delle molecole, rientranti tuttavia all'interno degli errori sperimentali, sono osservate durante il passaggio tra velocità lenta e veloce.



Figura 42: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione della fase gassosa per l'HTL della biomassa di scarto: veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.4.4 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte

In **Tabella 16** è riportato l'andamento della composizione elementare delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa di scarto con la velocità di riscaldamento. È stata condotta una prova di solubilità della biomassa e successiva separazione delle fasi: il solido così separato, e pari al 87,2% del rifiuto iniziale, è stato indicato in tabella come *no heating*, ricavando una composizione elementare in termini di N, C, H, S e O molto simile a quella della biomassa reagente riportata in **Tabella 15**.

Per quanto riguarda la fase solida, un aumento della severità del processo è associato ad un incremento della percentuale di carbonio, la quale passa dal 66,2% per riscaldamenti molto veloci con un tempo di permanenza di 0 minuti a valori compresi tra il 69,5% e il 70,1% per tempi di permanenza pari a 30 minuti. Inoltre, in tutte le prove effettuate la percentuale di carbonio risulta sempre maggiore rispetto a quella della biomassa fresca alimentata, pari al 46,7%. L'ossigeno tende, invece, a diminuire leggermente con la severità del processo, passando dal 23,9% nel caso di riscaldamenti molto veloci a 0 minuti a valori compresi tra il 15,5% e il 20,6% quando il tempo di permanenza viene incrementato a 30 minuti. Inoltre, la sua concentrazione all'interno della fase solida risulta inferiore rispetto alla biomassa fresca alimentata, pari al 43,5%. La diminuzione della percentuale di ossigeno è dovuta principalmente alle reazioni di decarbossilazione e disidratazione che provocano la formazione

di CO₂ ed H₂O rispettivamente. Nella fase solida sono inoltre presenti azoto (in percentuali comprese tra il 4,5-5,0%) ed idrogeno (5,1-5,3%), mentre risulta pressoché trascurabile la concentrazione di zolfo, il quale risulta totalmente assente nelle prove condotte a 30 minuti.

Per la fase oleosa, invece, un aumento della severità del processo comporta, così come per la fase solida, un leggero incremento della percentuale di carbonio, che passa dal 64,2% per riscaldamenti molto veloci a 0 minuti al 70,7-72,6% per tempi di permanenza pari a 30 minuti; mentre la percentuale di ossigeno tende a diminuire, passando dal 26,5% per riscaldamenti molto veloci a 0 minuti al 14,5% per velocità lente a 30 minuti. L'idrogeno tende invece ad aumentare leggermente al diminuire della velocità di riscaldamento così come l'azoto, mentre la percentuale di zolfo risulta trascurabile. Inoltre, il bio-olio prodotto presenta, per tutte le prove svolte, un contenuto di carbonio superiore e uno di ossigeno inferiore a quello presente nella biomassa di partenza, e questo permetto di ottenere una fase oleosa di qualità e potere calorifico superiore rispetto a quello degli scarti da mensa iniziali.

Tabella 16: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa di scarto a 0 e 30 minuti.

| BIO-SOLIDO-30 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Heating rate (K/min) | N | | С | | Н | | S | | 0 | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | Ŧ |
| 77 | 5,0% | 0,1% | 74,1% | 2,2% | 5,3% | 0,2% | 0,0% | 0,0% | 15,5% | 2,4% |
| 29 | 5,0% | 0,2% | 72,8% | 1,5% | 5,1% | 0,1% | 0,0% | 0,0% | 17,1% | 1,7% |
| 5,2 | 4,8% | 0,1% | 69,5% | 2,8% | 5,1% | 0,1% | 0,0% | 0,0% | 20,6% | 3,0% |

| | BIO-SOLIDO-0 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|--|--|
| Heating rate (K/min) | N | | С | | Н | | S | | 0 | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | |
| No heating | 3,4% | 0,2% | 44,5% | 0,1% | 5,8% | 1,2% | 0,3% | 0,0% | 46,0% | 1,4% | | |
| 115 | 4,7% | 0,0% | 66,2% | 0,8% | 5,1% | 0,2% | 0,2% | 0,0% | 23,9% | 1,0% | | |
| 77 | 4,8% | 0,1% | 68,0% | 1,0% | 5,6% | 0,2% | 0,2% | 0,0% | 21,5% | 1,2% | | |
| 29 | 4,7% | 0,2% | 71,5% | 0,5% | 5,6% | 0,2% | 0,1% | 0,0% | 18,0% | 0,8% | | |
| 5,2 | 4,5% | 0,1% | 69,7% | 0,5% | 5,4% | 0,2% | 0,1% | 0,0% | 20,3% | 0,9% | | |

| BIO-OLIO-30 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|--|
| Heating rate (K/min) | Ν | | С | | Н | | S | | 0 | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | Ŧ | |
| 77 | 3,8% | 0,2% | 72,6% | 0,4% | 8,8% | 0,1% | 0,1% | 0,0% | 14,8% | 0,7% | |
| 29 | 3,7% | 0,2% | 70,7% | 3,5% | 8,8% | 0,5% | 0,0% | 0,0% | 16,8% | 4,3% | |
| 5,2 | 3,8% | 0,3% | 72,5% | 0,3% | 9,2% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 14,5% | 0,6% | |

| BIO-OLIO-0 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|--|
| Heating rate (K/min) | N | | С | | Н | | S | | 0 | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 115 | 2,2% | 0,2% | 64,2% | 0,9% | 7,0% | 0,7% | 0,1% | 0,1% | 26,5% | 1,7% | |
| 77 | 2,5% | 0,2% | 68,0% | 1,6% | 7,6% | 0,4% | 0,1% | 0,0% | 21,8% | 2,3% | |

| 29 | 3,4% | 0,5% | 68,4% | 0,4% | 7,4% | 0,9% | 0,0% | 0,0% | 20,8% | 1,8% |
|-----|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 5,2 | 2,6% | 0,1% | 66,8% | 0,8% | 7,7% | 0,6% | 0,0% | 0,0% | 22,8% | 1,5% |

| | BIO-A | P-30 min | | | BIO-AP-0 min | | | | | | |
|-------------------------|--------------|----------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| Heating rate (K/min) | (| | N | | Heating rate (K/min) | С | | Ν | | | |
| | | ± | | ± | ± | | ± | | ± | | |
| | | | | | 115 | 3,06% | 0,03% | 0,39% | 0,02% | | |
| 77 | 1,50% | 0,09% | 0,39% | 0,02% | 77 | 2,51% | 0,04% | 0,37% | 0,06% | | |
| 29 | 1,60% | 0,05% | 0,26% | 0,06% | 29 | 2,24% | 0,12% | 0,33% | 0,10% | | |
| 5,2 | 1,47% | 0,10% | 0,28% | 0,07% | 5,2 | 2,15% | 0,11% | 0,27% | 0,01% | | |

In **Tabella 17** vengono inoltre riportati i rapporti molari tra gli elementi precedentemente analizzati: ad un aumento della severità del processo corrisponde una diminuzione del rapporto H/C ed O/C, seppur molto lieve, per la fase solida, mentre per il bio-olio si registra, invece, un leggero aumento del rapporto H/C con la severità.

Tabella 17: effetto della velocità di riscaldamento sui rapporti molari all'interno delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa di scarto a 0 e 30 minuti.

| | BIO-SOLIDO-30 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | |
| 77 | 0,03 | 0,00 | 0,86 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,03 | | | |
| 29 | 0,03 | 0,00 | 0,84 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,18 | 0,02 | | | |
| 5,2 | 0,03 | 0,00 | 0,89 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,22 | 0,04 | | | |

| | | BI | O-SOLID | D-0 min | | | | | | | |
|---------------------------------|---|------|---------|----------------|------|------|------|------------|--|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | | |
| Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | | / C | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | |
| No heating | 0,03 | 0,00 | 1,55 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,02 | | | |
| 115 | 0,03 | 0,00 | 0,92 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 0,01 | | | |
| 77 | 0,03 | 0,00 | 0,99 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,02 | | | |
| 29 | 29 0,03 0,00 0,94 0,03 0,00 0,00 0,19 0,01 | | | | | | | | | | |
| 5,2 | 0,03 | 0,00 | 0,93 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,22 | 0,01 | | | |

| | BIO-OLIO-30 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 77 | 0,02 | 0,00 | 1,46 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,01 | | | | |
| 29 | 0,02 | 0,00 | 1,49 | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,18 | 0,05 | | | | |
| 5,2 | 0,02 | 0,00 | 1,52 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,01 | | | | |

| | BIO-OLIO-0 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 115 | 0,01 | 0,00 | 1,31 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 0,02 | | | | |
| 77 | 0,02 | 0,00 | 1,34 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,03 | | | | |
| 29 | 0,02 | 0,00 | 1,29 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,23 | 0,02 | | | | |
| 5,2 | 0,02 | 0,00 | 1,39 | 0,12 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 0,02 | | | | |

In **Tabella 18** sono riportate le rese di carbonio ed azoto calcolate per tutte le fasi di reazione delle prove condotte sia a 0 che a 30 minuti. Per tutte le prove risulta generalmente soddisfatto il bilancio elementare globale del carbonio, che si attesta a valori intorno al 81,8-94,7%, e dell'azoto. È evidente come gli andamenti delle rese di carbonio rispecchino quelli delle rese di fase: per il solido si nota infatti una diminuzione della resa di carbonio con l'aumento della velocità di riscaldamento (a 0 minuti dal 59,5% per riscaldamenti lenti al 37,3% per riscaldamenti molto veloci), mentre per la fase oleosa tale resa tende invece ad aumentare, passando dal 12,5% per velocità lente a 0 minuti al 24,8% per riscaldamenti veloci a 30 minuti. Per la fase gassosa, invece, ad un aumento della severità del processo è associato un incremento della resa di carbonio, che passa dal 2,4% per riscaldamenti molto veloci a 0 minuti al 5,3% per riscaldamenti intermedi a 30 minuti, soprattutto a causa dell'aumento della produzione di CO₂ dovuto alle reazioni di decarbossilazione; mentre per quella acquosa è associata una diminuzione di tale resa (dal 27,6% per riscaldamenti molto veloci al 13,0% per quelli lenti).

Per quanto riguarda le rese di azoto, invece, si nota che i valori più alti si ottengono per la fase acquosa, seguita dalla fase solida. Risulta inoltre evidente come un aumento del tempo di permanenza e della severità del processo comporti, in genere, una maggior produzione di ammoniaca ed una riduzione della resa di azoto non ammoniacale per la fase acquosa, soprattutto a causa della prevalenza delle reazioni di deaminazione e degradazione degli intermedi di reazione, favorite da una maggiore severità del processo di HTL. Nella fase oleosa si nota un aumento della resa di azoto con il tempo di permanenza, dovuto probabilmente alla maggior produzione di composti eterociclici contenenti azoto quali i prodotti della reazione di Maillard come, ad esempio, le piridine. Infatti, incrementando il tempo di permanenza da 0 a 30 minuti, ad un aumento della quantità di azoto nella fase oleosa corrisponde una sua diminuzione in quella solida: questo effetto è dovuto principalmente al fatto che, aumentando la severità del processo, le melanoidine generate dalla reazione di Maillard e presenti principalmente nella fase solida si decompongono in prodotti solubili nel bio-olio, aumentandone di conseguenza la sua resa di azoto.

| | RESE CARBONIO BIO-30 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|--|--|--|--|
| Heating rate (K/min) | G | as | Oil | | So | olid | AP | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 77 | 5,0% | 0,1% | 24,8% | 4,5% | 45,5% | 3,2% | 13,2% | 1,0% | | | | |
| 29 | 5,3% | 0,3% | 23,5% | 3,2% | 47,7% | 2,9% | 14,1% | 0,6% | | | | |
| 5,2 | 4,6% | 0,1% | 19,5% | 1,1% | 44,7% | 6,9% | 13,0% | 1,0% | | | | |
| | RESE CARBONIO BIO-0 min | | | | | | | | | | | |

Tabella 18: rese di carbonio ed azoto delle fasi prodotte dal processo di HTL della biomassa di scarto valutate per diverse velocità di reazione.

| Heating rate (K/min) | Gas | | Oil | | So | olid | АР | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|--|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 115 | 2,4% | 0,1% | 19,6% | 1,0% | 37,3% | 2,2% | 27,6% | 0,6% | |
| 77 | 2,7% | 0,1% | 16,0% | 0,7% | 44,6% | 2,5% | 22,6% | 0,6% | |
| 29 | 3,7% | 0,1% | 15,4% | 1,7% | 52,5% | 3,0% | 20,2% | 1,3% | |
| 5,2 | 3,3% | 0,0% | 12,5% | 0,8% | 59,5% | 1,9% | 19,4% | 1,2% | |

| | RESE AZOTO BIO-30 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------|------|-------|-------|-------|------------------|-------|------|--|--|--|--|
| Heating rate (K/min) | 0 |)il | S | Solid | | uso NH3) | NH3 | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 77 | 17,1% | 4,8% | 24,9% | 3,9% | 34,7% | 4,5% | 16,4% | 1,8% | | | | |
| 29 | 13,1% | 3,3% | 24,4% | 4,9% | 18,4% | 9,5% | 15,8% | 2,3% | | | | |
| 5,2 | 12,7% | 2,4% | 18,9% | 7,3% | 24,1% | 10,7% | 12,1% | 1,3% | | | | |
| | RESE AZOTO BIO-0 min | | | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | 0 | Dil | S | Solid | | AP (escluso NH3) | | H3 | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 115 | 10,2% | 1,3% | 39,4% | 3,2% | 45,8% | 4,5% | 5,4% | 1,1% | | | | |
| 77 | 8,7% | 1,2% | 47,1% | 3,7% | 39,8% | 9,4% | 8,3% | 1,8% | | | | |
| 29 | 11,5% | 3,3% | 50,8% | 5,9% | 36,8% | 14,3% | 6,2% | 1,8% | | | | |
| 5,2 | 7,2% | 0,8% | 56,6% | 4,4% | 27,9% | 2,3% | 7,6% | 2,1% | | | | |

3.4.5 Effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa

Per tutte le prove condotte sia a 0 che a 30 minuti è stato valutato il pH della fase acquosa per diverse velocità di reazione, come riportato in **Figura 43**. Si può osservare un aumento del pH con la severità del processo, pur rimanendo sempre in condizioni acide: a 0 minuti, infatti, il pH risulta compreso tra valori intorno al 3,54-4,14%, mentre a 30 minuti si ha un aumento del pH fino a valori compresi tra il 5,03% e il 5,14%. L'acidità della fase acquosa è infatti fornita principalmente dalla presenza di acidi derivanti dalla degradazione della biomassa di scarto durante la liquefazione idrotermale; tuttavia, come visto precedentemente, ad un aumento della severità del processo corrisponde un incremento della concentrazione di ammoniaca in fase acquosa, la quale è responsabile della diminuzione dell'acidità che si può osservare a 30 minuti.



Figura 43: effetto della velocità di riscaldamento sul pH della fase acquosa dell'HTL della biomassa di scarto.

3.5 Prove con 20% di biomassa simulata

Le prove con la biomassa simulata sono state svolte utilizzando la stessa composizione, in termini di carboidrati (cellulosa), proteine (albumina) e lipidi (trioleina), della biomassa di scarto: basandosi sulla composizione biochimica degli scarti da mensa si può infatti risalire al quantitativo di cellulosa, albumina e trioleina da caricare all'interno del reattore, come mostrato in **Tabella 19**. Sempre in tabella è riportata anche la composizione elementare, in termini di percentuali in peso di C, H, N, S e O su base priva di ceneri, della biomassa simulata: confrontando tale composizione con quella ricavata per gli scarti da mensa e riportata in **Tabella 15**, si osserva che i valori risultano piuttosto similari, a testimonianza del fatto che la biomassa di scarto e quella simulata hanno composizione elementare molto simile, e di conseguenza i risultati ottenuti per entrambe le tipologie di reagenti possono essere confrontati.

Tabella 19: composizione elementare su base priva di ceneri (daf) e calcolo della quantità di cellulosa, albumina e trioleina da inserire all'interno del reattore per lo svolgimento delle prove con biomassa simulata basandosi sulla composizione biochimica degli scarti da mensa.

| BIOMASSA SIMULATA | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Preparazione campioni | | | | | | | | | |
| g TOT su base secca | 1,80 | | | | | | | | |
| g cellulosa | 1,355 | | | | | | | | |
| g albumina | 0,388 | | | | | | | | |

| g trioleina | 0,050 |
|--------------------|--------------|
| somma | 1,793 |
| Composizione eleme | entare (daf) |
| С | 44% |
| Н | 6,0% |
| Ν | 2,7% |
| S | 0,1% |
| 0 | 47% |
| | |

3.5.1 Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte

In **Figura 44** è riportato l'andamento delle rese delle fasi prodotte dal processo di liquefazione idrotermale della biomassa simulata. Rispetto al grafico ottenuto per la biomassa reale, riportato in **Figura 40**, si possono notare molte somiglianze ma allo stesso tempo sono evidenti diverse divergenze. Infatti, esattamente come nel caso delle rese ottenute per l'HTL degli scarti da mensa, ad un aumento del tempo di permanenza è associata una diminuzione della resa della fase solida, mentre la resa di bio-olio e della fase gassosa tendono ad aumentare a causa della degradazione di alcuni dei composti presenti nel solido in molecole più piccole solubili nella fase oleosa. Tuttavia, mentre per la biomassa di scarto un aumento della velocità di riscaldamento a 0 minuti comportava un decremento della resa della fase solida, nel caso della biomassa simulata il solido prodotto tende ad aumentare con la velocità di riscaldamento.

Questo comportamento potrebbe essere spiegato grazie al fatto che l'interazione tra carboidrati e proteine dovuta alla reazione di Maillard porterebbe alla generazione di solido a bassa temperatura, che con l'aumento della severità del processo e, quindi, con il diminuire della velocità di riscaldamento tenderebbe a degradarsi in bio-olio, diminuendo di conseguenza la resa della fase solida. Una possibile ipotesi potrebbe essere che, nel caso della biomassa simulata, i composti derivati da Maillard e presenti nella fase solida si formerebbero e al tempo stesso degraderebbero in composti solubili nel bio-olio più velocemente rispetto alla biomassa reale, comportando una maggiore riduzione del solido prodotto con l'aumento della severità del processo. Questi risultati sono in accordo con quelli ottenuti nello studio di [51] et al., che hanno condotto delle prove di HTL utilizzando una biomassa di scarto simulata arrivando alla conclusione che maggiori severità del processo comportano una maggiore resa di bio-olio e un decremento della resa della fase solida.

Per la fase oleosa, invece, si nota un effetto abbastanza insignificante della velocità di riscaldamento sulla resa di fase sia nelle prove condotte a 0 che a 30 minuti, e questa tendenza risulta in contrapposizione con quella mostrata dalla biomassa di scarto, dove ad un aumento della velocità di reazione era associato un leggero incremento della resa di bio-olio. Per quanto riguarda la fase gassosa, invece, l'andamento della resa di fase risulta in linea generale sovrapponibile a quello mostrato dall'HTL degli scarti da mensa: infatti, in entrambi i grafici, è evidente un leggero aumento della quantità di gas prodotta con la severità del processo.

Confrontando i valori ottenuti a 30 minuti per le rese delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa di scarto e di quella simulata, nel caso della biomassa simulata si ottiene una minore resa della fase solida (23,7-26,2%) rispetto agli scarti da mensa (28,5-29,4%), la quantità di gas prodotta risulta leggermente superiore (19,6-22,0%) rispetto alla biomassa di scarto (16,9-19,3%), mentre la resa di bio-olio risulta piuttosto simile. A 0 minuti, invece, nel caso della biomassa simulata si ottiene una resa di solido molto superiore (29-48,5%) rispetto alla biomassa di scarto (25,6-36,7%), mentre per la resa di bio-olio e di gas i risultati risultano piuttosto similari, seppure con leggere differenze provocate dalla variazione della velocità di

riscaldamento. Si possono fare alcune ipotesi riguardo alla variazione a 0 minuti della resa della fase solida tra la biomassa reale e quella simulata: l'aumento della quantità di solido prodotto potrebbe essere legato al fatto che con la biomassa simulata la reazione di idrolisi potrebbe essere più avanzata rispetto alla biomassa reale, probabilmente a causa della maggiore separazione iniziale tra carboidrati, proteine e lipidi; il che porterebbe ad una maggiore produzione di solido a causa, tra le altre, della reazione di Maillard, nota per generare solido a bassa temperatura.



Figura 44: effetto della velocità di riscaldamento sulla resa delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa simulata.

3.5.2 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio

In **Figura 45** è riportato l'andamento della composizione molecolare del bio-olio prodotto dalla liquefazione idrotermale della biomassa simulata con la velocità di riscaldamento. Si può notare, esattamente come nel caso della biomassa di scarto, come un aumento della severità del processo comporti una netta diminuzione dei furani, la cui concentrazione tende ad annullarsi già per velocità intermedie a 0 minuti, ed allo stesso tempo un forte aumento della concentrazione degli acidi grassi, i prodotti ultimi della degradazione della biomassa simulata, che a 30 minuti raggiungono concentrazioni molto simili (62-68%) a quelle ottenute nel caso della biomassa di scarto (65-69%). L'aumento del tempo di permanenza da 0 a 30 minuti comporta, inoltre, una leggera diminuzione degli acidi e dei composti comprendenti le molecole ossigenate, i chetoni ed i chetoni ciclici, e tale tendenza risultava evidente anche nel caso del bio-olio ottenuto dagli scarti di mensa. La concentrazione dei fenoli e degli aromatici contenenti azoto ed ossigeno tende a rimanere, invece, piuttosto costante con la severità del processo e a

valori piuttosto similari a quelli ottenuti per la biomassa di scarto. Notiamo, tuttavia, la presenza di nuove molecole rispetto a quelle rilevate dalle analisi condotte sul bio-olio ottenuto dalla biomassa reale, anche se in percentuali molto ridotte: le DKP (dichetopiperazine), già presenti nel bio-olio ottenuto dall'albumina, le ammine ed il benzene.



Figura 45: Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione molecolare del bio-olio prodotto dall'HTL della biomassa simulata: molto veloce a 0 minuti (0-VF), veloce a 0 minuti (0-F), intermedio a 0 minuti (0-M), lento a 0 minuti (0-S), veloce a 30 minuti (30-F), intermedio a 30 minuti (30-M), lento a 30 minuti (30-S).

3.5.3 Effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte

La composizione elementare delle fasi prodotte dalla liquefazione idrotermale della biomassa simulata è riportata in **Tabella 20**. Si può osservare, innanzitutto, come un aumento della severità del processo comporti l'ottenimento di un solido più carbonioso, esattamente come nel caso della biomassa di scarto: la percentuale di carbonio nel solido passa, infatti, dal 48,7% per riscaldamenti molto veloci a 0 minuti al 75,0% per riscaldamenti lenti a 30 minuti. Tuttavia, è opportuno notare come per la biomassa di scarto la percentuale di carbonio presente nella fase solida ottenuta nelle prove condotte a 0 minuti sia leggermente superiore (66,2-71,5%) a quella rilevata per la biomassa simulata (48,7-69,9%). Ad un incremento della severità del processo è associato, inoltre, un leggero aumento anche della percentuale di azoto (anche se presente in concentrazioni inferiori rispetto alla biomassa di scarto) mentre l'ossigeno tende a diminuire la sua percentuale in peso, passando dal 42,4% per velocità molto veloci a 0 minuti al 15,7% per velocità lente a 30 minuti. Inoltre, la quantità di ossigeno rilevata nella fase solida a 0 minuti per la biomassa simulata risulta leggermente superiore (21,0-42,4%) rispetto a quella ottenuta per la biomassa di scarto (18,0-23,9%), mentre a 30 minuti non sono più percepibili differenze importanti.

Per quanto riguarda la fase oleosa, invece, ad un incremento della severità del processo è associato, esattamente come per la biomassa di scarto, un aumento della percentuale di carbonio, che passa dal 66,3% per riscaldamenti molto veloci a 0 minuti al 72,2% per velocità di riscaldamento intermedie a 30 minuti, mentre la percentuale di ossigeno tende a calare dal 21,4% al 15,2% sempre nelle stesse condizioni di processo. Queste variazioni sono dovute essenzialmente alla perdita di gruppi funzionali contenenti eteroatomi da parte delle molecole contenute nel bio-olio con l'aumento della severità del processo, il che porta ad un incremento della concentrazione di carbonio: la perdita di eteroatomi dal bio-olio è vantaggiosa poiché ne aumenta la qualità, a causa dell'aumento del potere calorifico. La diminuzione del contenuto di azoto nel bio-olio con la severità del processo è stato riportato da numerosi studi [51]. L'azoto tende a diminuire, seppur lievemente, la sua concentrazione, mentre l'idrogeno aumenta leggermente con la severità del processo, in contrapposizione con la biomassa di scarto, passando dal 7,0% per velocità molto veloci a 0 minuti al 9,2% per velocità lente a 30 minuti. Rispetto alla biomassa di scarto è stata rilevata, inoltre, una piccola percentuale di zolfo, seppur con valori inferiori all'1% in peso.

| BIOS-SOLIDO-30 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|--|
| Heating rate (K/min) | Ν | | (| | Н | | | 8 | C |) | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 77 | 4,3% | 0,2% | 74,4% | 1,3% | 5,2% | 0,3% | 0,3% | 0,0% | 15,8% | 1,9% | |
| 29 | 3,6% | 0,0% | 74,9% | 1,8% | 5,2% | 0,3% | 0,3% | 0,1% | 16,1% | 2,2% | |
| 5,2 | 3,9% | 1,6% | 75,0% | 2,0% | 4,9% | 0,8% | 0,4% | 0,2% | 15,7% | 4,6% | |

Tabella 20: effetto della velocità di riscaldamento sulla composizione elementare delle fasi prodotte dall'HTL della biomassa simulata.

| | BIOS-SOLIDO-0 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|--|--|
| Heating rate (K/min) | N | | (| С | | Н | | S | | 0 | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | |
| No heating | 1,6% | 0,0% | 45,4% | / | 6,8% | / | / | / | 46,2% | 0,0% | | |
| 115 | 2,5% | 0,3% | 48,7% | 2,2% | 6,0% | 0,2% | 0,4% | 0,0% | 42,4% | 2,7% | | |
| 77 | 2,5% | 0,4% | 48,8% | 2,5% | 6,0% | 0,2% | 0,2% | 0,1% | 42,5% | 3,2% | | |
| 29 | 3,3% | 0,1% | 69,9% | 2,7% | 5,7% | 0,6% | 0,0% | 0,0% | 21,0% | 3,4% | | |
| 5,2 | 4,5% | 0,1% | 66,1% | 3,4% | 5,2% | 0,2% | 0,0% | 0,1% | 24,1% | 3,7% | | |

| BIOS-OLIO-30 min | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|--|
| Heating rate (K/min) | Γ | N C | | | Н | | S | | 0 | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | |
| 77 | 3,8% | 0,3% | 69,4% | 3,8% | 7,7% | 1,3% | 0,3% | 0,2% | 18,8% | 5,6% | |
| 29 | 4,4% | 0,0% | 72,2% | 0,9% | 7,7% | 0,8% | 0,5% | 0,3% | 15,2% | 2,0% | |
| 5,2 | 4,1% | 0,4% | 71,8% | 0,6% | 7,3% | 0,9% | 0,5% | 0,2% | 16,5% | 2,0% | |

| BIOS-OLIO-0 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Heating rate (K/min) | Γ | N | (| C | I | ł | , | 5 | O |) |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |

| 115 | 3,6% | 0,5% | 66,3% | 0,6% | 8,1% | 1,0% | 0,7% | 0,2% | 21,4% | 2,3% |
|-----|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 77 | 2,8% | 0,1% | 67,2% | 0,4% | 7,8% | 0,1% | 0,7% | 0,0% | 21,4% | 0,6% |
| 29 | 3,2% | 0,5% | 70,0% | 1,3% | 8,5% | 0,0% | 0,7% | 0,2% | 17,7% | 1,9% |
| 5,2 | 3,0% | 0,1% | 69,1% | 1,2% | 8,1% | 0,3% | 0,6% | 0,0% | 19,3% | 1,6% |

| | BIOS- A | P-30 min | 1 | | BIOS-AP-0 min | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|----------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--|--|--|
| Heating rate (K/min) | (| | Γ | N | Heating rate (K/min) | С | | Ι | N | | | |
| | | ± | | ± | ± | | ± | | ± | | | |
| | | | | | 115 | 2,84% | 0,05% | 0,33% | 0,10% | | | |
| 77 | 1,37% | 0,25% | 0,26% | 0,02% | 77 | 2,85% | 0,05% | 0,37% | 0,02% | | | |
| 29 | 1,27% | 0,16% | 0,24% | 0,02% | 29 | 1,75% | 0,01% | 0,29% | 0,01% | | | |
| 5,2 | 1,44% | 0,13% | 0,21% | 0,04% | 5,2 | 2,15% | 0,11% | 0,27% | 0,06% | | | |

In **Tabella 21** sono riportati i rapporti molari tra gli elementi ricavati dalle analisi elementari per la liquefazione idrotermale della biomassa simulata: si può vedere chiaramente come un aumento della severità del processo comporti una diminuzione del rapporto H/C e O/C sia per la fase solida che per quella oleosa, esattamente come nel caso della biomassa reale.

Tabella 21: effetto della velocità di riscaldamento sui rapporti molari degli elementi ricavati dalle analisi elementari per l'HTL della biomassa simulata.

| | BIOS-SOLIDO-30 min | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | | |
| Heating rateN/CH/CS/CO/(K/min) | | | | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | |
| 77 | 0,02 | 0,00 | 0,84 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,02 | | | |
| 29 | 0,02 | 0,00 | 0,83 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,03 | | | |
| 5,2 | 0,02 | 0,01 | 0,79 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,05 | | | |

| | BIOS-SOLIDO-0 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|
| Rapporti molari | | | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | |
| No heating | 0,02 | 0,00 | 1,79 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,76 | 0,00 | | | |
| 115 | 0,02 | 0,00 | 1,47 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,65 | 0,07 | | | |
| 77 | 0,02 | 0,01 | 1,49 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,65 | 0,08 | | | |
| 29 | 0,02 | 0,00 | 0,98 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,23 | 0,05 | | | |
| 5,2 | 0,03 | 0,00 | 0,95 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 0,06 | | | |

| BIOS-OLIO-30 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|
| Rapporti molari | | | | | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Heating rateN/CH/CS/CO/C(K/min) | | | | | | | /C | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | |
| 77 | 0,02 | 0,00 | 1,33 | 0,29 | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,07 | | |
| 29 | 0,03 | 0,00 | 1,28 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,02 | | |

| 0,02 0,00 1,21 0,15 0,00 0,00 0,17 0,02 |
|---|
|---|

| | BIOS-OLIO-0 min | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|
| | Rapporti molari | | | | | | | | | | |
| <i>Heating rate</i> (K/min) | Heating rate (K/min)N/CH/CS/CO/C | | | | | | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | | |
| 115 | 0,02 | 0,00 | 1,46 | 0,20 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,03 | | | |
| 77 | 0,02 | 0,00 | 1,40 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,01 | | | |
| 29 | 0,02 | 0,00 | 1,45 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,19 | 0,02 | | | |
| 5,2 | 0,02 | 0,00 | 1,41 | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 0,02 | | | |

In **Tabella 22** sono riportati i valori delle rese di carbonio ed azoto ottenuti per le fasi prodotte dalla liquefazione idrotermale della biomassa simulata. Risulta opportuno sottolineare come un aumento della severità del processo comporti un incremento della resa di carbonio per la fase oleosa e gassosa, esattamente come nel caso della biomassa di scarto, mentre per la fase solida si registra una diminuzione della resa: in particolare, a 0 minuti, la resa di carbonio nel bio-olio passa dal 54,4% per velocità intermedie al 44,2% per riscaldamenti lenti, e questa tendenza risulta in contrasto con quella della biomassa di scarto, dove una diminuzione della velocità di riscaldamento comportava un incremento di tale resa. Anche per la fase acquosa un aumento della severità del processo comporta una diminuzione della resa di carbonio, esattamente come per la biomassa di scarto.

Per quanto riguarda le rese di azoto, un incremento della severità del processo è associato ad una diminuzione della quantità di azoto presente nella fase acquosa, mentre per il bio-olio la resa di azoto tende ad aumentare esattamente come si è visto per la biomassa di scarto, seppur raggiungendo valori più elevati soprattutto per le prove condotte a 30 minuti, grazie alla predominanza delle reazioni di Maillard. Nelle prove condotte con la biomassa simulata non è stato possibile svolgere le analisi per valutare la concentrazione di azoto in forma ammoniacale, di conseguenza la resa di azoto per la fase acquosa tiene in considerazione anche l'azoto presente in forma ammoniacale. Per quanto riguarda la fase solida, invece, a 30 minuti si può osservare una resa di azoto nettamente superiore per la biomassa simulata (34,4-42,5%) rispetto a quella ottenuta per la biomassa di scarto (18,9-24,9%).

| RESE CARBONIO BIOS-30 min | | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|----------|-----------|--------|------|-------|------|--|--|
| Heating rate (K/min) | Gas | | Oil | | Solid | | AP | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | |
| 77 | 5,4% | 0,1% | 24,8% | 5,3% | 44,8% | 5,8% | 12,6% | 2,3% | | |
| 29 | 5,6% | 0,2% | 25,4% | 1,9% | 43,8% | 5,5% | 11,7% | 1,5% | | |
| 5,2 | 6,0% | 0,3% | 25,9% | 1,6% | 40,8% | 3,7% | 13,2% | 1,2% | | |
| | | RF | ESE CARB | ONIO BIO- | -0 min | | | | | |
| Heating rate (K/min) | Gas | | Oil | | Solid | | AP | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | |
| 115 | 1,5% | 0,1% | 14,3% | 2,0% | 51,2% | 4,1% | 26,1% | 0,5% | | |

Tabella 22: effetto della velocità di riscaldamento sulle rese di carbonio ed azoto per tutte le fasi ottenute dall'HTL della biomassa simulata.

| 77 | 1,1% | 0,1% | 14,9% | 0,1% | 54,4% | 4,3% | 26,2% | 0,5% |
|-----|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 29 | 4,0% | 0,1% | 16,0% | 1,9% | 51,1% | 3,7% | 16,1% | 0,1% |
| 5,2 | 4,4% | 0,0% | 17,6% | 0,6% | 44,2% | 2,8% | 19,8% | 1,0% |

| RESE AZOTO BIOS-30 min | | | | | | | | | | |
|------------------------|-------|----------|-------------|-------|-------|-------|--|--|--|--|
| Heating rate (K/min) | C | Dil | S | olid | AP | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 77 | 22,1% | 5,6% | 42,5% | 7,2% | 38,7% | 2,9% | | | | |
| 29 | 25,1% | 1,9% | 34,4% | 3,6% | 36,3% | 2,3% | | | | |
| 5,2 | 23,9% | 3,4% | 34,9% | 16,6% | 32,0% | 6,3% | | | | |
| | | RESE AZO | ГО BIOS-0 n | in | | | | | | |
| Heating rate (K/min) | C | Dil | S | olid | AP | | | | | |
| | | ± | | ± | | ± | | | | |
| 115 | 12,6% | 3,6% | 43,0% | 7,1% | 50,1% | 15,8% | | | | |
| 77 | 10,2% | 0,5% | 45,2% | 9,4% | 56,0% | 3,4% | | | | |
| 29 | 11,8% | 3,0% | 38,7% | 2,7% | 44,3% | 0,8% | | | | |
| 5,2 | 12,3% | 0,7% | 49,3% | 1,9% | 40,1% | 8,4% | | | | |

4. Conclusioni

Il progressivo esaurimento dei combustibili fossili tradizionali unito al livello allarmante raggiunto dalle concentrazioni di gas serra ha portato il mondo della scienza a focalizzarsi sulla ricerca di fonti energetiche e materie prime rinnovabili. Tra queste si annovera la biomassa, soprattutto se utilizzata in processi nel maggior modo possibile sostenibili ed a basso impatto ambientale. Tra i vari processi di conversione termochimica della biomassa in prodotti ad alto valore aggiunto, quali combustibili oppure sostanze di base per la chimica, la liquefazione idrotermale, nota anche come HTL, si è dimostrata essere uno dei più promettenti. Infatti, la possibilità di evitare costosi ed energivori procedimenti di pretrattamento, quali l'essiccazione, e di poter utilizzare come materia prima quasi tutte le diverse tipologie di biomassa umida e non presenti sul nostro pianeta sono caratteristiche che hanno reso l'HTL uno tra i processi con il maggior potenziale nel ramo dell'ingegneria chimica.

Il processo di liquefazione idrotermale utilizza l'acqua come reagente e al tempo stesso mezzo di reazione e viene, di norma, condotto in condizioni subcritiche, il che permette un abbassamento della viscosità e della costante dielettrica dell'acqua con conseguente aumento della solubilità delle sostanze organiche nella fase acquosa di reazione. Inoltre, le condizioni idrotermali subcritiche sono vantaggiose in quanto comportano un aumento del prodotto ionico dell'acqua con un conseguente incremento della concentrazione degli ioni H⁺ che favorisce le reazioni acido catalizzate, portando a una maggiore conversione della biomassa di partenza in bio-olio. Importante nel processo di HTL è anche l'effetto che i diversi parametri operativi, quali temperatura, pressione, tempo di permanenza, velocità di riscaldamento etc., hanno sull'efficienza e sulle prestazioni del processo.

In questo lavoro di Tesi si è studiato l'effetto che la velocità di riscaldamento ha sul processo di HTL. In particolare, si è indagato come tale variabile sia in grado di influenzare le rese massiche delle diverse fasi prodotte dal processo di liquefazione idrotermale (solido, gas, bioolio e fase acquosa), la composizione molecolare del bio-olio prodotto e della fase gassosa e la composizione elementare di tutte le fasi prodotte. Inoltre, per comprendere al meglio l'effetto della velocità di riscaldamento sul processo, è stato introdotto un indice di severità cinetica, ovvero un parametro che tiene in considerazione l'effetto combinato che la temperatura e il tempo di reazione hanno sulla liquefazione idrotermale.

Per svolgere le prove di HTL condotte in questo studio è stata utilizzata una biomassa proveniente dagli scarti della mensa dell'ateneo universitario, mentre ulteriori prove sono state condotte utilizzando diversi composti modello per simulare e rappresentare al meglio le classi di molecole principali costituenti tale biomassa di scarto: cellulosa per i carboidrati, albumina per le proteine e trioleina per i trigliceridi. Infine, sono state svolte anche ulteriori reazioni simulando la biomassa reale di scarto utilizzando la sua stessa composizione biochimica in termini di carboidrati, lipidi e proteine. Sono state considerate in totale quattro diverse velocità di riscaldamento: lento, intermedio, veloce e molto veloce. Tutte le prove sono state svolte mantenendo un tempo di permanenza fisso pari a 0 e 30 minuti e una temperatura di reazione finale pari a 325°C. I risultati ottenuti dalle diverse tipologie di materia prima reagente sono stati in seguito analizzati e confrontati per capire e studiare le reazioni chimiche coinvolte e gli effetti di interazione tra le diverse classi di molecole.

Nello specifico, si è rilevato uno scarso effetto sulle rese di fase e sulle loro rispettive composizioni da parte della velocità di riscaldamento per le prove condotte con un tempo di permanenza pari a 30 minuti, mentre a 0 minuti tale effetto risulta molto più rilevante. In generale, infatti, ad un aumento della severità della reazione di HTL è associato un minore

effetto della velocità di riscaldamento sulle prestazioni del processo, e questa caratteristica risulta ben visibile in tutte le prove condotte con le diverse tipologie di materie prime. Di conseguenza, si può affermare che la velocità di riscaldamento di per sé non abbia un'influenza vera e propria sul processo di HTL, ma che sia in grado di influenzarne solo la cinetica di reazione a bassi tempi di ritenzione. A 30 minuti, ovvero quando il tempo di permanenza alle alte temperature è lungo e l'indice di severità cinetica risulta pressoché indipendente dal riscaldamento, la cinetica non risulta infatti influenzata dalla velocità di riscaldamento. Quando il tempo di permanenza scende a 0 minuti, al contrario, l'indice di severità cinetica diminuisce ed acquisisce inoltre una dipendenza dalla velocità di riscaldamento. Pertanto, anche una piccola variazione della velocità di riscaldamento risulta in grado di alterare la cinetica della reazione di HTL e, come conseguenza, le reazioni condotte con velocità lente risultano cineticamente più avanzate rispetto a quelle condotte a velocità maggiori.

Per la cellulosa l'effetto più importante della velocità di riscaldamento a 0 minuti è stato rilevato per la fase solida, la quale è diminuita notevolmente all'aumentare di tale velocità, mentre il bio-olio prodotto ha subito un leggero incremento, in contrapposizione ad altri studi presenti in letteratura. Per l'albumina invece si è registrato un comportamento opposto: alte velocità di riscaldamento hanno favorito la resa della fase solida, mentre basse velocità quella di bio-olio. Per la trioleina, invece, non è stato rilevato un effetto particolare da parte della velocità di riscaldamento sulla resa del bio-olio prodotto, mentre si è visto come un aumento della severità comporti un incremento della resa di idrolisi, associata ad una maggiore produzione di acidi grassi. La biomassa di scarto ha invece mostrato una diminuzione della resa della fase solida e al tempo stesso un aumento di quella di bio-olio con la velocità di riscaldamento e il tempo di permanenza: si è visto, infatti, come una maggiore severità possa contribuire alla degradazione degli intermedi presenti nella fase solida generati dalla reazione di Maillard in composti solubili nel bio-olio, aumentandone la resa. Per la biomassa "simulata" si è invece registrato un aumento della resa della fase solida con la velocità di riscaldamento a 0 minuti, in contrapposizione ai risultati ottenuti per la biomassa reale. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che i composti derivati da Maillard e presenti nella fase solida si formerebbero più velocemente rispetto alla biomassa reale, a causa della separazione iniziale tra carboidrati, proteine e lipidi che aumenterebbe la cinetica di idrolisi. Inoltre, si è visto come un aumento della severità comporti per tutti i composti reagenti utilizzati l'ottenimento di un solido e bio-olio a maggior contenuto di carbonio e minore di ossigeno, con conseguente miglioramento delle sue proprietà come combustibile.

In conclusione, questo studio ha indagato solo alcuni aspetti dell'effetto che la velocità di riscaldamento ha sulle prestazioni e sull'efficienza del processo di HTL della biomassa, e può fornire una buona base di partenza per nuove ricerche future. Infatti, nonostante il buon numero di studi presenti in letteratura su altri aspetti del processo, ben poche ricerche sono state condotte ad oggi sullo studio della velocità di riscaldamento per il processo di HTL. La liquefazione idrotermale ad oggi è ancora un processo poco conosciuto e tutt'altro che elementare, soprattutto a causa della complessità dei meccanismi che regolano le reazioni chimiche coinvolte. Numerosi altri studi sono dunque necessari per poter comprendere al meglio tali meccanismi, fondamentali per poter garantire uno sviluppo futuro del processo su scala industriale.

Bibliografia

- [1] A. Tursi, "A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion," *Biofuel Res. J.*, vol. 6, no. 2, pp. 962–979, 2019, doi: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.
- W. B. Association, "WBA Global Bioenergy Statistics 2018," World Bioenergy Assoc., p. 20, 2018.
- [3] G. Habert, Y. Bouzidi, C. Chen, and A. Jullien, "Development of a depletion indicator for natural resources used in concrete," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 6, pp. 364– 376, 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2009.09.002.
- [4] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, and S. Gu, "A review on hydrothermal liquefaction of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81. Elsevier Ltd, pp. 1378– 1392, Jan. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [5] Yokoyama, Shinya, and Y. Matsumura, "The Asian Biomass Handbook A Guide for Biomass Production and Utilization Support Project for Building Asian-Partnership for Environmentally Conscious Agriculture, Entrusted by Ministry of Agriculture, Forestry, and Fisheries The Japan Institute of Energy," *Japan Inst. Energy*, pp. 61–62, 2008.
- [6] A. Mathanker, S. Das, D. Pudasainee, M. Khan, A. Kumar, and R. Gupta, "A review of hydrothermal liquefaction of biomass for biofuels production with a special focus on the effect of process parameters, co-solvents and extraction solvents," *Energies*, vol. 14, no. 16. MDPI AG, Aug. 02, 2021. doi: 10.3390/en14164916.
- [7] V. Aristizábal-Marulanda and C. A. Cardona Alzate, "Methods for designing and assessing biorefineries: Review," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 13, no. 3, pp. 789– 808, 2019, doi: 10.1002/bbb.1961.
- [8] A. Arias, G. Feijoo, and M. T. Moreira, "Biorefineries as a driver for sustainability : Key aspects, actual development and future prospects," *J. Clean. Prod.*, vol. 418, no. May, p. 137925, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137925.
- [9] K. Tekin, S. Karagöz, and S. Bektaş, "A review of hydrothermal biomass processing," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 673–687, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [10] M. K. Jindal and M. K. Jha, "Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 4, pp. 459–488, Aug. 2016, doi: 10.1515/revce-2015-0055.
- [11] S. S. Toor, L. Rosendahl, and A. Rudolf, "Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies," *Energy*, vol. 36, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 2328– 2342, 2011. doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
- [12] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, "Hydrothermal liquefaction of blackcurrant pomace and model molecules: Understanding of reaction mechanisms," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 3, pp. 555–582, 2017, doi: 10.1039/c6se00065g.
- [13] E.Berl, "Science Oil Production From Plants," *Science (80-.).*, vol. 99, pp. 309–312, 1944.
- [14] N. Neveux *et al.*, "Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae," *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 334–341, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.083.

- [15] J. Sarkar and S. Bhattacharyya, "Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices Minghui," *Arch. Thermodyn.*, vol. 33, no. 4, pp. 23–40, 2012, doi: 10.1002/er.
- [16] B. Hao, D. Xu, G. Jiang, T. A. Sabri, Z. Jing, and Y. Guo, "Chemical reactions in the hydrothermal liquefaction of biomass and in the catalytic hydrogenation upgrading of biocrude," *Green Chem.*, vol. 23, no. 4, pp. 1562–1583, 2021, doi: 10.1039/d0gc02893b.
- [17] R. K. Mishra, V. kumar, P. Kumar, and K. Mohanty, "Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment," *Fuel*, vol. 316, no. February, p. 123377, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123377.
- [18] A. Dimitriadis and S. Bezergianni, "Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, no. May 2016, pp. 113–125, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.120.
- [19] J. Lu, J. Watson, Z. Liu, and Y. Wu, "Elemental migration and transformation during hydrothermal liquefaction of biomass," *J. Hazard. Mater.*, vol. 423, no. PA, p. 126961, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126961.
- [20] H. A. Ruiz, R. M. Rodríguez-Jasso, B. D. Fernandes, A. A. Vicente, and J. A. Teixeira, "Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21. pp. 35–51, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2012.11.069.
- [21] J. Yang, Q. (Sophia) He, H. Niu, K. Corscadden, and T. Astatkie, "Hydrothermal liquefaction of biomass model components for product yield prediction and reaction pathways exploration," *Appl. Energy*, vol. 228, no. June, pp. 1618–1628, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.142.
- [22] J. Watson, T. Wang, B. Si, W. T. Chen, A. Aierzhati, and Y. Zhang, "Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: pathways towards commercial viability," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 77. Elsevier Ltd, Mar. 01, 2020. doi: 10.1016/j.pecs.2019.100819.
- [23] Z. Zhu, L. Rosendahl, S. S. Toor, D. Yu, and G. Chen, "Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation," *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 183–192, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.10.005.
- [24] K. Anastasakis and A. B. Ross, "Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga Laminaria Saccharina: Effect of reaction conditions on product distribution and composition," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 7, pp. 4876–4883, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.01.031.
- [25] J. Akhtar and N. A. S. Amin, "A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3. pp. 1615–1624, Apr. 2011. doi: 10.1016/j.rser.2010.11.054.
- [26] F. Wang *et al.*, "Hydrothermal liquefaction of Litsea cubeba seed to produce bio-oils," *Bioresour. Technol.*, vol. 149, pp. 509–515, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.108.
- [27] R. Singh, B. Balagurumurthy, A. Prakash, and T. Bhaskar, "Catalytic hydrothermal liquefaction of water hyacinth," *Bioresour. Technol.*, vol. 178, pp. 157–165, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.08.119.

- [28] S. Yin, R. Dolan, M. Harris, and Z. Tan, "Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 10, pp. 3657–3664, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.058.
- [29] H. M. Liu, M. F. Li, and R. C. Sun, "Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-Lump distribution and characterization of products," *Bioresour. Technol.*, vol. 128, pp. 58–64, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.125.
- [30] S. Sangon, S. Ratanavaraha, S. Ngamprasertsith, and P. Prasassarakich, "Coal liquefaction using supercritical toluene-tetralin mixture in a semi-continuous reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 3, pp. 201–207, 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.07.007.
- [31] S. Brand, F. Hardi, J. Kim, and D. J. Suh, "Effect of heating rate on biomass liquefaction: Differences between subcritical water and supercritical ethanol," *Energy*, vol. 68, pp. 420–427, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.02.086.
- [32] P. Biller, R. Riley, and A. B. Ross, "Catalytic hydrothermal processing of microalgae: Decomposition and upgrading of lipids," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 7, pp. 4841– 4848, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.12.113.
- [33] P. Biller and A. B. Ross, "Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 1, pp. 215–225, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.028.
- [34] E. Kamio, S. Takahashi, H. Noda, C. Fukuhara, and T. Okamura, "Effect of heating rate on liquefaction of cellulose by hot compressed water," *Chem. Eng. J.*, vol. 137, no. 2, pp. 328–338, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.05.007.
- [35] B. Zhang, M. Von Keitz, and K. Valentas, "Thermal effects on hydrothermal biomass liquefaction," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 147, no. 1–3, pp. 143–150, Mar. 2008, doi: 10.1007/s12010-008-8131-5.
- [36] Q. V. Bach, M. V. Sillero, K. Q. Tran, and J. Skjermo, "Fast hydrothermal liquefaction of a Norwegian macro-alga: Screening tests," *Algal Res.*, vol. 6, no. PB, pp. 271–276, 2014, doi: 10.1016/j.algal.2014.05.009.
- [37] K. Q. Tran, A. J. Klemsdal, W. Zhang, J. Sandquist, L. Wang, and Ø. Skreiberg, "Fast Hydrothermal Liquefaction of Native and Torrefied Wood," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 218–223. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.305.
- [38] B. Zhang, M. von Keitz, and K. Valentas, "Thermochemical liquefaction of highdiversity grassland perennials," J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 84, no. 1, pp. 18–24, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.09.005.
- [39] C. Prestigiacomo, O. Scialdone, and A. Galia, "Hydrothermal liquefaction of wet biomass in batch reactors: Critical assessment of the role of operating parameters as a function of the nature of the feedstock," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 189, no. February, p. 105689, 2022, doi: 10.1016/j.supflu.2022.105689.
- [40] H. Rasmussen, H. R. Sørensen, and A. S. Meyer, "Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms," *Carbohydr. Res.*, vol. 385, pp. 45–57, 2014, doi: 10.1016/j.carres.2013.08.029.
- [41] T. Minowa, Z. Fang, T. Ogi, and G. Várhegyi, "Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 31, no. 1. pp. 131–134, 1998. doi: 10.1252/jcej.31.131.

- [42] A. Amadei, P. De Filippis, M. Damizia, M. P. Bracciale, and B. De Caprariis, "Hydrothermal Liquefaction of Waste Biomass Model Compounds: a Study to Unravel the Complexity of Interactions in Biocrude Production from Mixtures of Cellulose-Albumin-Lipids," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 99, no. December 2022, pp. 385–390, 2023, doi: 10.3303/CET2399065.
- [43] Z. Wang, "Reaction mechanisms of hydrothermal liquefaction of model," 2011.
- [44] Y. Dote, S. Inoue, T. Ogi, and S. Y. Yokoyama, "Studies on the direct liquefaction of protein-contained biomass: The distribution of nitrogen in the products," *Biomass and Bioenergy*, vol. 11, no. 6, pp. 491–498, 1996, doi: 10.1016/S0961-9534(96)00045-1.
- [45] J. D. Sheehan and P. E. Savage, "Molecular and Lumped Products from Hydrothermal Liquefaction of Bovine Serum Albumin," ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 5, no. 11, pp. 10967–10975, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02854.
- [46] G. Teri, L. Luo, and P. E. Savage, "Hydrothermal treatment of protein, polysaccharide, and lipids alone and in mixtures," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 12, pp. 7501–7509, 2014, doi: 10.1021/ef501760d.
- [47] J. S. S. Pinto and F. M. Lanças, "Hydrolysis of corn oil using subcritical water," J. Braz. Chem. Soc., vol. 17, no. 1, pp. 85–89, 2006, doi: 10.1590/S0103-50532006000100013.
- [48] A. L. Milliren, J. C. Wissinger, V. Gottumukala, and C. A. Schall, "Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water," *Fuel*, vol. 108, pp. 277–281, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.12.068.
- [49] Y. Fan, "Hydrothermal liquefaction of protein-containing biomass: study of model compounds for Maillard reactions," pp. 909–923, 2018.
- [50] R. Saengsuriwong, T. Onsree, S. Phromphithak, and N. Tippayawong, "Biocrude oil production via hydrothermal liquefaction of food waste in a simplified high-throughput reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 341, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125750.
- [51] B. Motavaf and P. E. Savage, "Effect of Process Variables on Food Waste Valorization via Hydrothermal Liquefaction," ACS ES&T Eng., vol. 1, no. 3, pp. 363–374, 2021, doi: 10.1021/acsestengg.0c00115.
- [52] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala, and J. Fages, "Energy valorisation of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, pp. 1632–1652, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.017.

Ringraziamenti

In primis vorrei ringraziare i professori Raffaele Pirone, Samir Bensaid e il dott. Giuseppe Pipitone per avermi dato la possibilità di intraprendere questo percorso di Tesi sperimentale su un argomento molto attuale, interessante e di primaria importanza per il futuro del nostro pianeta. Grazie a voi ho accresciuto le mie conoscenze e competenze.

Un sentito grazie al dottorando Edoardo Tito per avermi seguito costantemente con infinita pazienza, grande professionalità e dedizione in questo percorso, fornendomi il giusto supporto ed i consigli fondamentali per la realizzazione di ogni capitolo di questo lavoro di Tesi.

Un particolare ringraziamento va ai miei genitori e alla mia fidanzata, nonché compagna di studi, Rosita che sono stati sempre al mio fianco e mi hanno sempre sostenuto in questo momento importante della mia vita condividendo con me ogni singolo traguardo: senza di voi tutto questo non sarebbe stato possibile.