

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

From waste to methane and hydrogen production: kinetic model for HTL reactor



Relatore

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidato

Marta Mascia

Marzo 2025

Indice

<i>Lista delle Figure</i>	5
<i>Lista delle Tabelle</i>	7
1. INTRODUZIONE	9
1.1 Premessa introduttiva	9
1.2 Biomasse e transizione energetica	10
1.3 Struttura della tesi	11
1.4 Obbiettivi della tesi	11
1.5 Metodi	12
2. STATO DELL'ARTE	13
2.1 Scarti agro-industriali	13
2.2.1 <i>Caratterizzazione del pastazzo di agrumi</i>	15
2.2 Processi di trasformazione	17
2.2.1 <i>Processi idrotermali</i>	18
2.3 Liquefazione idrotermale (HTL)	20
2.3.1 <i>Meccanismo di reazione</i>	21
2.3.2 <i>Prodotti di reazione</i>	25
2.3.3 <i>Influenza dei parametri operativi</i>	28
2.3.4 <i>HTL di agrumi</i>	29
2.4 Gassificazione supercritica (SCWG)	30
2.5 Modelli HTL	35
2.5.1 <i>Sfide e approcci nella modellazione HTL</i>	35
2.5.2 <i>Modelli empirici e di Regressione Statistica</i>	36
2.5.3 <i>Modelli di Machine Learning</i>	37
2.5.4 <i>Modelli Cinetici</i>	38
3. MODELLAZIONE DEL PROCESSO DI HTL	45
3.1 Modello cinetico	46
3.1.1 <i>Decomposizione dei carboidrati</i>	49
3.1.2 <i>Decomposizione delle proteine</i>	50
3.1.3 <i>Decomposizione dei lipidi</i>	52
3.1.4 <i>Equazioni cinematiche</i>	53
3.2 Risoluzione matematica	54
3.2.1 <i>Definizione delle condizioni iniziali</i>	55
3.2.2 <i>Equazioni differenziali del modello</i>	56
3.2.3 <i>Verifica dei parametri cinematici</i>	58
3.3 Validazione del modello	62
3.3.1 <i>Applicazione del modello al dataset 1</i>	63
3.3.2 <i>Applicazione del modello al dataset 2</i>	66
3.3.3 <i>Applicazione del modello ai dati sperimentali di Orange Peel Reticulata</i>	68
3.4 Analisi di sensibilità	69
3.4.1 <i>Dipendenza dalla composizione</i>	71
3.4.2 <i>Analisi della tendenza dell'errore</i>	71
3.4.3 <i>Analisi delle sinergie tra componenti</i>	74

3.4.4 Confronto con il modello MATLAB	77
3.4.5 Dipendenza da temperatura e tempo di residenza	82
4. CONCLUSIONI.....	85
RINGRAZIAMENTI.....	87
BIBLIOGRAFIA.....	88
APPENDICE.....	92
Sezione A – Equazioni differenziali dei modelli cinetici di letteratura	92
Sezione B – Costanti di reazione del modello cinetico sviluppato	93
Sezione C – Velocità di reazione del modello cinetico sviluppato.....	93
Sezione D – Equazioni differenziali del modello cinetico sviluppato	94

Lista delle Figure

Figura 2.1. Percorsi di conversione della biomassa [1]	17
Figura 2.2 Andamento della ricerca sull'HTL e tipologie di substrato utilizzato negli studi. [5]....	21
Figura 2.3. Diagramma di flusso dell'HTL da biomassa.[5].....	22
Figura 2.4. Idrolisi di biomassa lignocellulosica.[4].....	22
Figura 2.5. Decomposizione idrotermale dei carboidrati.[4].....	23
Figura 2.6. Reazioni di decomposizione dei lipidi [4].....	24
Figura 2.7. Esempi di reazioni di ricombinazione dell'HTL.[4]	24
Figura 2.8. Percorsi di reazione e prodotti di Maillard. [4]	25
Figura 2.9. Componenti organici nel biocrudo	26
Figura 2.10. Distribuzione dei composti organici nella fase acquosa dell'HTL di microalghe, macroalghe, cianobatteri, fanghi municipali e biomassa lignocellulosica.....	27
Figura 2.11. Composizione tipica della fase gassosa dell'HTL a 350°C.[4]	28
Figura 2.12. Diagramma di fase dell'acqua.....	31
Figura 2.13. Densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione.	32
Figura 2.14. Costante dielettrica dell'acqua ccome funzione di temperatura e pressione.....	33
Figura 2.15. Valore di pKw come funzione della temperatura e della pressione.	34
Figura 2.16. Network di reazioni proposto per l'HTL di biomassa lignocellulosica. [33]	39
Figura 2.17. Network di reazioni per l'HTL delle microalghe [35].	40
Figura 2.18. Meccanismo di reazione proposto per l'HTL di scarti alimentari [34].....	41
Figura 3.1. Classificazione di aminoacidi e componenti rappresentativi selezionati. [37].....	47
Figura 3.2. Schema generale dei percorsi di reazione tra i componenti significativi (linea continua: fase acquosa, linea tratteggiata: fase solida, linea tratteggiata con punto: fase gassosa). [37]	49
Figura 3.3. Rese sperimentali e predette dal modello delle frazioni di prodotto di HTL per Nannochloropsis sp. alla temperatura di 250°C.....	59
Figura 3.4. Rese sperimentali e predette dal modello delle frazioni di prodotto di HTL per Chlorella sp. alla temperatura di 300°C.....	59
Figura 3.5. Rese della frazione Acquosa predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione)	61
Figura 3.6. Rese della frazione di Bio-olio predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione)	61
Figura 3.7. Rese della frazione Gassosa predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa.....	62
Figura 3.8. Rese della frazione Solida predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione).	62
Figura 3.9. Deviazione lineare (%) tra (a) modello di riferimento (1) e dati sperimentali, (b) modello sviluppato in questa tesi (2) e dati sperimentali.....	64
Figura 3.10. Parity plot (c) del modello 1 e i dati sperimentali, (d) del modello 2 e i dati sperimentali.....	65
Figura 3.11. Deviazione lineare (%) tra (a) modello di riferimento (1) e dati sperimentali, (b) modello sviluppato in questa tesi (2) e dati sperimentali.....	67
Figura 3.12. Parity plot (c) del modello 1 e i dati sperimentali, (d) del modello 2 e i dati sperimentali.....	68
Figura 3.13. Errore rispetto alla quantità di lipidi (dataset 1).....	71
Figura 3.14. Errore rispetto alla quantità di carboidrati (dataset 1).....	72
Figura 3.15. Errore rispetto alla quantità di proteine (dataset 1).	73
Figura 3.16. Matrice di correlazione (dataset 1).....	74
Figura 3.17. Errore rispetto al rapporto P/C ed L/P.....	75
Figura 3.18. Errore rispetto alla quantità di lipidi (dataset 2).....	75
Figura 3.19. Errore rispetto alla quantità dei carboidrati (dataset 2)	76

Figura 3.20. Errore rispetto alla quantità di proteine (dataset 2)	76
Figura 3.21. Matrice di correlazione (dataset 2)	77
Figura 3.22. Evoluzione dei lipidi in funzione del tempo. Biomassa: Chlorella sp.	78
Figura 3.23. Evoluzione delle proteine in funzione del tempo. Biomassa: Soy Protein.....	79
Figura 3.24. Evoluzione delle proteine nel tempo. Biomassa: Defatted Chlorella.....	80
Figura 3.25. Evoluzione dei carboidrati nel tempo. Biomassa: Nannochloropsis sp.	81
Figura 3.26. Errore rispetto alla temperatura (dataset 2)	83
Figura 3.27. MAE per intervallo di temperatura.....	83
Figura 3.28. Errore rispetto al tempo di residenza.....	84
Figura 3.29. MAE per itnervalli di tempo.....	84

Lista delle Tabelle

Tabella 1. Valori di composizione media di letteratura degli scarti di agrumi	16
Tabella 2. Valori di composizione degli scarti di agrumi da esame di laboratorio.....	16
Tabella 3. Composizione elementale del pastazzo di agrumi	16
Tabella 4. Trattamenti idrotermali di scarti di cibo.....	19
Tabella 5. Rese sperimentali deööe fasi oleosa, acquosa e solida ottenute dall'HTL di buccia d'arancia.	30
Tabella 6. Principali reazioni SCWG.....	34
Tabella 7. Tabella comparativa dei modelli cinetici.	42
Tabella 8. Specie considerate nel modello cinetico.	47
Tabella 9. Reazioni di decomposizione dei carboidrati	50
Tabella 10. Reazioni di decomposizione delle proteine.....	52
Tabella 11. Reazioni di decomposizione dei lipidi	53
Tabella 12. Reazioni di Maillard.....	53
Tabella 13. Parametri cinetici. [37].....	54
Tabella 14. Panoramica delle reazioni principali con contributo di produzione e consumo.	58
Tabella 15. Composizione biochimica (wt%) espressa su base secca di Nannochloropsis sp. e Chlorella sp.	58
Tabella 16. Rese sperimentale dei prodotti di HTL per la biomassa Chlorella sp. [37]	60
Tabella 17. Composizione biochimica (wt% - su base secca) dell'Orange Peel Reticulata.....	68
Tabella 18. Rese sperimentali e predette di bio-olio per Orange Peel Reticulata.....	69
Tabella 19. Biomasse selezionate per l'analisi di sensibilità	78
Tabella 20. Velocità di reazione [kmol/m ³ s] in funzione della temperatura.	82

1. INTRODUZIONE

1.1 Premessa introduttiva

La rapida crescita demografica, il miglioramento delle attività economiche ed il processo di industrializzazione sono stati fattori determinanti nella crescita della domanda energetica globale avvenuta negli ultimi decenni. I dati di popolazione mondiale, riportavano solo nel 2018 circa 7,3 miliardi di persone, e prevedono il raggiungimento di 8,184 miliardi a fine del 2025, fino ad arrivare a circa 8,548 miliardi nel 2030. [1]

Secondo l'International Agency (IEA), la domanda globale di energia è in continuo aumento, con un consumo di combustibili fossili che ha raggiunto dei livelli record nel 2023: i combustibili di derivazione fossile rappresentano circa 505 EJ (ExaJoule) su un totale di consumi energetici di 620 EJ. [2]

Questo scenario mette in luce la necessità di un forte impegno volto alla ricerca di risorse energetiche alternative che siano capaci di ridurre al minimo l'uso di combustibili fossili come fonti energetiche principali e di sviluppare una catena di approvvigionamento il più possibile sostenibile. Parallelamente, anche la gestione dei rifiuti rappresenta una sfida altrettanto rilevante. A livello globale, infatti, la produzione dei rifiuti è in continuo aumento a causa dell'incremento della popolazione e dell'urbanizzazione, oltre che come effetto derivante dal miglioramento generale delle attività economiche ed industriali. La gestione dell'enorme quantità di rifiuti prodotta quotidianamente rappresenta una delle sfide più complesse che l'umanità ha affrontato negli ultimi decenni, nonostante vi siano numerosi sforzi volti a contrastare questa tendenza. Tuttavia, una gestione ed un trattamento adeguati possono contribuire non solo alla mitigazione delle emissioni dei gas serra (GHG) ma offrono anche un'opportunità di produrre bioenergia.

Tali esigenze spingono la ricerca verso nuove tecnologie che siano capaci di integrare la gestione sostenibile dei rifiuti con la generazione di energia pulita e rinnovabile, riducendo al contempo l'impatto ambientale. Risulta evidente che la transizione verso fonti energetiche sostenibili deve essere affrontata in maniera diversificata, combinando quindi strategie che siano in grado di garantire una fornitura energetica stabile e sostenibile nel tempo.

Una delle soluzioni più promettenti per affrontare questa sfida su più fronti è la valorizzazione delle biomasse come fonte energetica rinnovabile. Le biomasse offrono la possibilità di ridurre l'impronta del carbonio del settore energetico oltre che contribuire ad un sistema di economia circolare attraverso il riutilizzo e la valorizzazione di materiali organici di scarto. A differenza dei combustibili fossili, infatti, il carbonio rilasciato nei processi di trasformazione a cui vengono sottoposte le biomasse, è bilanciato dal carbonio che esse assorbono durante il loro ciclo vita, portando ad un impatto neutro netto di carbonio, il che permette di contribuire ad una gestione più sostenibile delle risorse. L'utilizzo delle biomasse, inoltre, non è limitato alla sola produzione energetica, e dunque alla produzione di biogas, biocarburanti avanzati, biochar, ma si estende anche alla sintesi di prodotti chimici ad alto valore aggiunto in sostituzione a quelli di derivazione fossile, contribuendo sempre ad una riduzione generale dell'impatto ambientale oltre che alla creazione di nuove filiere produttive sostenibili.

In questo contesto, il progetto AGROMET rappresenta un esempio concreto di valorizzazione degli scarti, in particolare dei rifiuti agroindustriali umidi, mediante la proposta dei processi termochimici di liquefazione idrotermale (HTL) e gassificazione in acqua supercritica (SCWG). Tali processi consentono la trasformazione di rifiuti organici umidi in biocombustibili avanzati senza ricorrere alla combustione, migliorando l'efficienza energetica del processo e riducendone l'impatto ambientale ed economico. L'integrazione di simili tecnologie all'interno di una filiera circolare rappresenta quindi una soluzione chiave per rendere le biomasse una risorsa strategica nel futuro della transizione energetica globale, permettendo di ottenere energia rinnovabile riducendo al

contempo la forte pressione sul sistema di gestione dei rifiuti organici, oltre che promuovere un modello di bioeconomia avanzata.

1.2 Biomasse e transizione energetica

Il processo di transizione energetica è un fattore cruciale per ridurre la dipendenza dai combustibili fossili e favorire la nascita di un sistema energetico più sostenibile. Come già accennato precedentemente, l'esistenza e lo sviluppo della nostra società attuale richiedono un grande consumo di energia, di prodotti chimici e di materiali che ad oggi sono principalmente di derivazione fossile: carbone, petrolio e gas naturale. È noto che la produzione derivante dai combustibili fossili causi gravi problemi ambientali per via delle elevate emissioni di anidride carbonica, provocando il ben noto effetto serra e conseguentemente il riscaldamento globale del pianeta. La combustione di 1 tonnellata di prodotti petroliferi (benzina, cherosene, carburante, diesel, ecc.) o gas naturali (metano, propano, butano, ecc.) è accompagnata dal rilascio da 3 a 3,2 tonnellate di anidride carbonica, e da 1,5 a 2 tonnellate di vapore acqueo. [4] Inoltre, la combustione di 1 tonnellata di carbone genera un volume ancora maggiore di CO₂ arrivando fino a 3,7 tonnellate, oltre a generare zolfo e ossidi di azoto tossici che contribuiscono alla formazione di piogge acide. È noto inoltre che le risorse fossili non si riproducano in natura in scala temporale umana, ma richiedono milioni di anni per formarsi: le loro riserve si stanno esaurendo in modo essenzialmente permanente. Recenti indagini hanno riportato che le riserve comprovate di carbone nel mondo sono circa 900-1000 Gt, quelle di petrolio sono stimate a 2-3 trilioni di barili, mentre per quanto riguarda i giacimenti di gas naturale il volume stimato è di circa 200-250 trilioni di metri cubi.

Quanto riportato dallo "Stated Policies Scenario" del 2023 (STEPS) elaborato dall'International Energy Agency (IEA) per analizzare il futuro del sistema energetico globale, sottolinea che la quota di carbone, petrolio e gas naturale nell'approvvigionamento energetico mondiale è ferma da decenni all'80%. [3] Le previsioni prevedono il raggiungimento "di un picco" prima del 2030, e quindi raggiungere il 73% entro questo stesso anno. L'analisi svolta nello STEPS riflette la traiettoria più probabile del settore energetico in base alle politiche esistenti ed agli impegni dichiarati dai vari governi. Se tuttavia, la domanda relativa ai combustibili fossili rimane elevata, come è stato per il carbone negli ultimi anni, e così come è riportato nelle previsioni dello scenario STEPS del petrolio e del gas naturale, ci si trova in una situazione molto distante dall'essere sufficiente per il conseguimento degli obiettivi climatici globali: il Net Zero Emission del 2025 (NZE) stabilisce emissioni nette pari a 0 entro il 2050 in modo da limitare il riscaldamento globale a 1,5 °C. [3] In tale documento sono stilati i punti fondamentali per il raggiungimento di questo obiettivo, e viene sottolineato soprattutto il ruolo della biomassa.

Secondo la roadmap dell'IEA, l'energia totale fornita dalla biomassa deve raggiungere circa i 100 exajoule (EJ) entro il 2050, rispetto agli attuali 60 EJ. Inoltre si prevede che il 60% di questa biomassa debba provenire da scarti organici come residui agricoli, forestali, sottoprodotti industriali e rifiuti organici urbani. Il restante 40% sarà invece ottenuto da colture alimentari o coltivazioni dedicate alla bioenergia. [5] Bisogna tuttavia considerare che molte delle colture necessarie per produrre biomasse energeticamente utili, attualmente colture oleaginose (olivo, olio di colza, girasole, ecc.) e ricche di carboidrati (amido di mais, amido di grano, amido di patate, ecc) sono necessarie anche all'industria alimentare, e di conseguenza un'ulteriore espansione delle produzioni verso volumi più elevati determina problematiche quali penuria di terreno, esaurimento del suolo, consumo eccessivo di acqua ed energia, deficit di prodotti alimentari e mangimi e conseguente aumento dei prezzi. [4] Nello scenario NZE è previsto quindi che l'area totale destinata alle colture bioenergetiche debba ammontare ad un massimo di 140 milioni di ettari entro il 2050, pari quindi al 3% della superficie agricola globale, tenendo pienamente conto dei vincoli di sostenibilità.

Il ruolo della biomassa risulta inoltre fondamentale per la generazione di energia come supporto all'espansione delle energie rinnovabili intermittenti, come solare fotovoltaico ed eolico, che negli

ultimi decenni stanno assumendo sempre più importanza, e accelerare in questo modo il processo di decarbonizzazione. Sempre la roadmap NZE 2050 dell'IEA stabilisce che il 5% della produzione di energia elettrica proverà dalla bioenergia svolgendo un ruolo chiave nel rafforzamento di una rete elettrica dominata principalmente da energie rinnovabili.

Infine, lo scenario proposto dalla NZE 2050 sottolinea che la biomassa svolgerà un ruolo chiave nella transizione energetica, contribuendo realmente alla riduzione delle emissioni, a condizione che essa sia prodotta ed utilizzata in modo sostenibile, ovvero si tenga conto di una gestione efficace del carbonio biogenico. Con carbonio biogenico si intende il carbonio derivante da fonti biologiche rinnovabili come le piante, alghe, residui agricoli e forestali, e rifiuti organici, e si differenzia dal carbonio di derivazione fossile in quanto esso è parte integrante del ciclo vita del carbonio naturale, mentre quello fossile proviene da riserve formatesi milioni di anni fa. È dunque fondamentale includere pratiche che siano sostenibili in tutte le fasi di produzione, racconta ed utilizzo della biomassa, oltre all'implementazione di tecnologie associate che prevedono cattura e stoccaggio di carbonio in modo da contribuire alla sua rimozione dall'atmosfera. [5]

In questo lavoro di tesi ci si concentra principalmente sulla valorizzazione di scarti agroindustriali umidi, in particolare scarti agrumicoli, attraverso il processo termochimico dell'HTL associato alla SCWG per la produzione di biogas ricco in idrogeno e metano. La struttura, gli obiettivi ed i metodi utilizzati per lo sviluppo di questo lavoro sono descritti nelle sezioni successive.

1.3 Struttura della tesi

La presente tesi è strutturata in cinque capitoli principali, che guidano il lettore in un percorso che inizia con la contestualizzazione delle problematiche legate alla transizione energetica e gestione di rifiuti agroindustriali, prosegue con la presentazione della tecnologia HTL e SCWG e arriva allo sviluppo e alla validazione del modello cinetico per il processo di HTL.

Nel Capitolo 1 viene introdotto il contesto della ricerca, illustrano il ruolo delle biomasse nella transizione energetica. Sono successivamente illustrati gli obiettivi del lavoro di tesi ed i metodi utilizzati per la modellazione del processo di HTL.

Il Capitolo 2 è invece dedicato allo stato dell'arte, fornendo una panoramica sui principali processi di valorizzazione degli scarti agro-industriali, con focus sui processi idrotermali. Il capitolo prosegue con un approfondimento dei meccanismi dell'HTL e della SCWG. Sono poi presentate le principali strategie di modellazione dell'HTL, con particolare attenzione ai modelli cinetici.

Nel Capitolo 3 viene illustrato il modello cinetico sviluppato, presentandone le equazioni cinetiche e le condizioni considerate per la modellazione. Viene successivamente descritta la risoluzione matematica del modello eseguita attraverso il software MATLAB e la sua validazione mediante confronto con dataset sperimentali. A terminare il paragrafo è proposta un'analisi di sensibilità per valutare l'influenza delle composizioni della biomassa e dei parametri operativi sui risultati ottenuti. Infine nel Capitolo 4 sono raccolte le conclusioni di questo lavoro di tesi e vengono evidenziati i principali risultati e le prospettive future di ottimizzazione.

1.4 Obiettivi della tesi

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare un modello cinetico per la liquefazione idrotermale (HTL) di biomasse che sia in grado di fornire predizioni accurate delle rese di prodotto, con particolare attenzione agli scarti agroalimentari come la buccia d'arancia.

L'obiettivo ultimo del lavoro è quello di poter appunto prevedere correttamente la resa liquida ottenuta dall'HTL che andrà alimentata ad un reattore di gassificazione supercritica per produrre correnti gassose ricche in idrogeno e metano.

Attraverso la modellazione matematica del processo si vuole ottenere una descrizione accurata delle reazioni di decomposizione della biomassa composta dai componenti principali di carboidrati, proteine e lipidi, per poter prevedere la resa di bio-olio, e conseguentemente la resa acquosa ottenuta dal processo, oltre che poter prevedere la distribuzione dei prodotti di reazione.

Per raggiungere tali obiettivi, questa tesi si propone di:

- Analizzare il contesto scientifico e tecnologico dell'HTL;
- Analizzare il contesto delle tecniche di modellazione dell'HTL ad oggi esistenti;
- Definire un modello cinetico in grado di descrivere le reazioni coinvolte che non sia eccessivamente semplificato ma che tenga conto delle interazioni tra i componenti;
- Implementare la risoluzione matematica del modello su MATLAB;
- Validare il modello attraverso il confronto con dataset sperimentali disponibili;
- Effettuare un'analisi di sensibilità per valutare l'impatto delle variabili sulle prestazioni del modello.

1.5 Metodi

In questo lavoro di tesi sono stati adottati diversi strumenti e metodologie. È stato seguito un approccio che combina la modellazione matematica del processo con l'analisi dei dati sperimentali per valutare l'accuratezza delle previsioni del modello.

L'implementazione del modello è stata realizzata in MATLAB, sviluppando un sistema di equazioni differenziali per descrivere i percorsi di reazione considerati. Le equazioni sono state risolte numericamente attraverso metodi di integrazione opportunatamente selezionati.

L'analisi dei dati ed il confronto tra dati sperimentali e predetti sono stati eseguiti attraverso l'utilizzo combinato di MATLAB e Microsoft Excel.

2. STATO DELL'ARTE

2.1 Scarti agro-industriali

L'aumento della produzione e del consumo alimentare, necessario per soddisfare il fabbisogno di una popolazione in continua espansione e per rifornire l'industria, ha determinato una crescita significativa dei rifiuti generati dal settore agricolo e agroindustriale. La rapida crescita demografica, insieme ai processi di urbanizzazione e industrializzazione, ha intensificato infatti la domanda di energia e, di conseguenza, la produzione di ingenti quantità di rifiuti. Questo fenomeno ha sollevato due criticità principali: da un lato, l'elevato impiego di combustibili fossili per far fronte alla crescente richiesta di energia; dall'altro, la gestione inefficiente delle grandi quantità di rifiuti prodotti. Entrambi questi fattori contribuiscono ad un impatto ambientale significativo. Per affrontare tali sfide, l'attenzione si è progressivamente spostata verso lo sviluppo di fonti energetiche sostenibili e rinnovabili, nonché sull'implementazione di strategie più efficienti per la gestione dei rifiuti. [22] Una corretta gestione degli scarti agricoli e agroindustriali può infatti consentire sia la mitigazione delle emissioni dei gas serra (GHG), sia la produzione di bioenergia. Questi vincoli costituiscono una forte spinta alla ricerca di nuove tecnologie accessibili, capaci di combinare una gestione sostenibile dei rifiuti con la produzione di energia pulita e rinnovabile. [7]

I rifiuti agricoli comprendono tutti i materiali di scarto generati dalle attività agricole e dai processi di trasformazione agroalimentare lungo l'intera filiera produttiva. Essi possono presentarsi sotto forma di materie prime inutilizzate, sottoprodotti o prodotti finali scartati, derivanti da diverse attività e lavorazioni. Quando questi materiali non possono più essere utilizzati, vengono classificati come rifiuti e di conseguenza scartati o eliminati. [17]

Nel 2016, la produzione totale di rifiuti a livello globale è stata stimata essere di 2.02 miliardi di tonnellate, e si prevede che questo valore aumenterà fino a 2.59 miliardi di tonnellate nel 2030 e a 3.4 miliardi di tonnellate nel 2050. [17] Il valore di mercato globale della gestione dei rifiuti che nel 2020 era pari a 1.6 trilioni di dollari USA, è destinato a crescere fino a 2.5 trilioni di dollari USA nel 2030, con l'Asia orientale ed il Pacifico come principali aree produttrici di rifiuti. [17]

Gli scarti agricoli rappresentano una quota significativa di questi rifiuti. Secondo le statistiche disponibili, infatti, ogni anno vengono prodotti circa 998 milioni di tonnellate di rifiuti agricoli, la maggior parte dei quali viene smaltita in discariche o incenerita, con gravi conseguenze ambientali. [18]

In particolare, il settore ortofrutticolo è caratterizzato dal più alto tasso di produzione di scarti alimentari, costituiti soprattutto da bucce, semi e parti di frutti vegetali non edibili. Pur trattandosi di veri e propri rifiuti alimentari, questi scarti provengono da colture tra le più abbondanti al mondo, con una produzione annuale superiore a 122.5 milioni di tonnellate, di cui circa un terzo viene utilizzato per la produzione di succhi, marmellate o per l'estrazione di oli essenziali. [26]

I rifiuti generati dal settore agricolo, se non gestiti e trattati adeguatamente, possono costituire un pericolo per l'ambiente, contaminare gli habitat acquatici e terrestri, ed avere un impatto sulla salute umana. Il processo agricolo si rivela essere il principale settore inquinante a causa dell'applicazione di fertilizzanti chimici, erbicidi e pesticidi. Sebbene queste sostanze siano necessarie per migliorare la produttività agricola, il loro uso intensivo determina il degrado del suolo, la perdita di fertilità e l'inquinamento delle risorse idriche. È quindi necessario adottare strategie di gestione dei rifiuti che prevedano diverse direzioni quali la riduzione, il riutilizzo ed il riciclo, così da minimizzare la produzione e favorirne la valorizzazione. [23]

La valorizzazione di questi scarti è una soluzione strategica e sostenibile per ridurre l'impatto ambientale e generare prodotti a valore aggiunto; infatti questi residui di scarto mostrano un potenziale elevato ed agiscono come vettori di energia e possono essere rigenerati per soddisfare la domanda crescente dovuta all'aumento della popolazione. I prodotti derivanti dalla loro

valorizzazione devono essere economicamente vantaggiosi, di alta qualità, commercializzabili e funzionanti. [23]

Carbonio, lignina, cellulosa, azoto, sono alcune delle componenti dei materiali di scarto industriali e possono essere rigenerati per produrre prodotti a valore aggiunto quali biocombustibili come bioetanolo, biogas.

I rifiuti agroindustriali possono essere suddivisi in quattro categorie principali:

- Rifiuti zootecnici, derivanti dall'allevamento del bestiame (liquami, lettiera di pollame, paglia);
- Residui culturali, prodotti direttamente nei campi dopo il raccolto (paglia, steli, foglie);
- Scarti di frutta e verdura, provenienti dalla lavorazione industriale (bucce, semi, polpa residua);
- Rifiuti agroindustriali trasformati, derivati dalla produzione di alimenti e bevande (scarti di carne, gusci d'uovo, bagassa di canna da zucchero).

Tra questi, la bagassa di canna da zucchero è uno dei principali sottoprodotto agroindustriali, utilizzato per la produzione di energia e biomateriali. Anche le bucce di frutta (arance, melograno, banana, mela) rientrano tra i sottoprodotto con un alto potenziale di valorizzazione. [20]

Gli agrumi, in particolare, rappresentano una delle principali colture di frutta a livello mondiale, con una produzione globale stimata dalla FAO nel 2020 di 158 milioni di tonnellate, di cui 27 milioni destinate alla produzione di succo. [25] La loro coltivazione coinvolge almeno 140 paesi, con Spagna ed Italia che emergono come principali produttori dell'Unione Europea (UE). [25]

La lavorazione degli agrumi per l'estrazione del succo genera circa il 50% di scarti sotto forma di bucce, noti come polpa di agrumi o pastazzo. Oltre a questi, la lavorazione industriale degli agrumi produce sottoprodotto come oli essenziali, pectina, melassa, sciroppo di miscela e polpa essiccata.

I rifiuti agrumicoli, derivanti quindi da scarti di agrumi, contengono diversi polimeri di carboidrati solubili ed insolubili che li rendono una materia prima ideale per la conversione in biocarburanti biologici come etanolo e biogas.

Ogni anno, l'industria agroalimentare genera tra i 15 ed i 25 milioni di tonnellate di rifiuti agrumicoli, che spesso vengono smaltiti in discarica o utilizzati in piccole quantità come mangime per animali. Lo smaltimento di questi sottoprodotto richiede alti costi, e inoltre possono costituire una fonte di inquinamento per il suolo e per le acque.

L'utilizzo dei sottoprodotto della trasformazione agrumicola per la produzione di prodotti a valore aggiunto potrebbe aumentare la redditività del settore agrumicolo, riducendo al contempo la quantità di rifiuti generati ed offrendo nuove opportunità di economia circolare. [23] La valorizzazione dei sottoprodotto degli agrumi è dunque fondamentale per proteggere l'ambiente e ridurre i costi dell'industria agroalimentare.

Secondo i dati del Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti (USDA) relativi all'anno di commercializzazione 2007/2008, la produzione totale di succo d'arancia nei principali paesi produttori è stata di 2.3 milioni di m³, con una concentrazione di zuccheri del 65%. La quantità di bucce d'agrumi generate è superiore a 15 milioni di tonnellate. [24]

Numerosi studi hanno analizzato il recupero di composti bioattivi dai rifiuti agrumicoli, con particolare attenzione alla produzione di pectina, flavonoidi, fibre e mangimi per animali. Tuttavia grandi quantità di questi rifiuti vengono ancora scartate ogni anno, causando problemi economici ed ambientali, tra cui elevati costi di trasporto, carenza di discariche ed accumulo di materia organica.

I rifiuti agrumicoli (Citrus Waste) sono particolarmente interessanti per la valorizzazione in prodotti a valore aggiunto perché contengono polimeri di carboidrati solubili e insolubili, rendendoli una materia prima ideale per la produzione di biocarburanti biologici come etanolo e biogas. Gli agrumi vengono coltivati in oltre 100 paesi, e la loro produzione globale nel 2013 è stata di 169.6 milioni di tonnellate. [23] Le varietà principali includono arance (61%), mandarini (22%), lime e limoni (11%) e pompelmi (6%). Durante la lavorazione per l'estrazione del succo, si producono circa 500 tonnellate di rifiuti ogni 1000 tonnellate di frutti trasformati, con una percentuale di frutti scartati per

motivi commerciali o normativi che può variare tra il 2% e il 10%. La valorizzazione di questi scarti è essenziale per ridurre l'impatto ambientale e i costi dell'industria agroalimentare. [23]

In questo contesto, la valorizzazione degli scarti agrumicoli in Sicilia rappresenta un'importante opportunità per l'economia circolare e la sostenibilità ambientale. Un esempio concreto è il progetto Agromet, che si concentra sulla valorizzazione di rifiuti agroindustriali umidi (WAW o Wet Agro-Industrial Waste). Al momento, l'uso delle discariche rimane ancora la soluzione più praticabile, nonostante la trasformazione dei residui organici per la produzione di energia rinnovabile sia ben nota, ma svantaggi quali l'elevato contenuto di umidità, deperibilità e basso potere calorifico vanno ad ostacolare lo sviluppo di catene bio-energetiche sostenibili. Per questo motivo, il trattamento dei rifiuti agro-Industriali umidi (WAW) con elevato contenuto di acqua (>80%) in ambienti sub- e supercritici ha recentemente ricevuto particolare attenzione, rappresentando una strategia di successo rispetto a metodi più consolidati, garantendo elevate percentuali di trasformazione senza costosi pretrattamenti di essicazione o produzione di fanghi per i quali gli standard di smaltimento sono molto rigorosi.

In particolare, dal momento che la Sicilia è la seconda regione in Italia dove il trattamento dei rifiuti è un problema critico, i rifiuti delle industrie di agrumi sono stati selezionati come materia prima. Il progetto punta a integrare il trattamento del pastazzo di agrumi con processi di conversione sostenibili, come la liquefazione idrotermale (HTL) e la gassificazione supercritica (SCWG), per ottenere biocombustibili e materiali ad alto valore aggiunto, in questo caso specifico per ottenere correnti ricche in biometano. Questa strategia non solo riduce l'impatto ambientale della filiera agrumicola, ma crea anche nuove opportunità economiche per il territorio, favorendo lo sviluppo di modelli produttivi più sostenibili e circolari.

2.2.1 Caratterizzazione del pastazzo di agrumi

Come già accennato nel paragrafo precedente, i residui di agrumi rientrano nella categoria dei WAW (Wet Agro-Industrial Waste), ovvero degli scarti agroindustriali umidi in quanto possiedono un contenuto di acqua superiore all'80%, quindi un'elevata umidità. Gli scarti della lavorazione degli agrumi rappresentano un rifiuto il cui corretto smaltimento ha rappresentato un costo con problemi non indifferenti per le aziende. Attualmente, infatti, il pastazzo di agrumi viene utilizzato come fertilizzante in agricoltura, come mangime per animali, additivo per alimentazione umana, compost, come fonte di sostanze ad alto valore aggiunto. Tuttavia nessuna di queste soluzioni è stata sinora in grado di assorbire l'ingente quantitativo prodotto in Sicilia. [27]

Tutti i processi di trasformazione utilizzati nell'industria agrumaria danno origine a tre prodotti principali: succo, olio essenziale e pastazzo. Le percentuali relative di ogni singolo componente per unità di prodotto trasformato sono all'incirca del 35-45% per il succo, dello 0.2-0.5% per l'olio essenziale e del 55-65% per il pastazzo. I primi due costituiscono prodotti principalmente vendibili, il terzo viene invece considerato sottoprodotto a basso valore o scarto di lavorazione. [27]

Secondo i dati ISTAT, per un totale di agrumi trasformati in Italia all'anno di circa 1.200.000 t, le produzioni di pastazzo ammontano a quasi 720.000 t/anno.

Il pastazzo è costituito principalmente da scorze, detriti di polpa, semi e frutti di scarto, di cui le scorze e le polpe rappresentano i maggiori costituenti e sono composti da:

- Acqua (75-85% in peso);
- Mono e disaccaridi, composti principalmente da glucosio, fruttosio e saccarosio;
- Polisaccaridi (pectina, proto pectina, cellulosa ed emicellulosa);
- Acidi organici (citrico, maltico, isocitrico);
- Altre sostanze con spiccate proprietà biologiche quali vitamine, flavonoidi, amminoacidi, pigmenti, enzimi ed elementi minerali.

La composizione del pastazzo è variabile in quanto dipende da fattori stagionali che incidono in modo incisivo, oppure intervengono anche variabili come la varietà di agrumi lavorata.

I dati relativi alla composizione del pastazzo presentati in questa tesi provengono da due fonti principali. È stata svolta infatti una prima ricerca in letteratura sulle composizioni tipiche degli scarti di agrumi, e vengono riportate in Tabella 1 i range di composizioni medie calcolate sulla base di questi dati.

Tabella 1. Valori di composizione media di letteratura degli scarti di agrumi

Componente	Composizione media (wt%) su base secca
Cellulosa	0,24 – 0,69
Emicellulosa	0,05 – 0,35
Lignina	0,01-0,13
Pectina	0,18 – 0,42
Proteine	0,04 – 0,09
Lipidi	0,05
Ceneri	0,025 – 0,03

Per gli scopi di questa tesi risulta utile la composizione biochimica della biomassa, espressa in carboidrati, lipidi, proteine e ceneri. Tra i carboidrati rientrano le quantità di cellulosa, emicellulosa e pectina, in quanto si tratta di specie chimiche polisaccaridi strutturali, ovvero macromolecole costituite da zuccheri semplici legati tra loro. Esse appartengono alla stessa classe di biomolecole, cioè dei carboidrati complessi, e secondo le diverse classificazioni rientrano nei carboidrati strutturali delle piante. Inoltre si degradano in zuccheri semplici durante i processi termochimici, quindi possono essere raggruppati all'interno della stessa specie.

Questa ipotesi non può invece essere considerata vera per la lignina, in quanto essa non è un polisaccaride ma un polimero aromatico complesso, costituito principalmente da unità fenoliche. Di conseguenza il comportamento della lignina sarà diverso durante il processo dell'HTL, a differenza di cellulosa, emicellulosa e pectina che seguono lo stesso percorso di degradazione. La lignina decomponete principalmente in composti aromatici ed idrocarburi.

Le analisi eseguite in laboratorio sul campione di pastazzo riportano dati molto simili a quelli di letteratura, e sono presentati in Tabella 2.

Tabella 2. Valori di composizione degli scarti di agrumi da esame di laboratorio.

Componente	Composizione
Carboidrati	0,221
Fibra dietetica totale	0,531
Proteine	0,058
Lipidi	0,0072
Ceneri	0,0987
Umidità	0,0803

L'analisi elementale del pastazzo sempre eseguita attraverso esami di laboratorio è riportata in Tabella 3.

Tabella 3. Composizione elementale del pastazzo di agrumi.

Campione	C %	N %	H %	S %	O %
Pastazzo	65,02	15,48	3,42	0	16,08

Le composizioni del pastazzo di agrumi evidenziano un'elevata quantità di carboidrati e un basso contenuto di lipidi e proteine. Tali valori rendono gli scarti di agrumi una biomassa differente rispetto a quelle tipicamente impiegate nell'HTL come alghe (ricche in lipidi) o fanghi di depurazione. Di

conseguenza, anche i modelli sviluppati per prevedere i prodotti dell'HTL sono generalmente importanti su biomasse differenti. Nel corso di questo lavoro di tesi sono state condotte diverse analisi focalizzate su queste differenze, e su come i tipici modelli cinetici possono essere adattati a biomasse di questa tipologia.

2.2 Processi di trasformazione

La biomassa di scarto può essere convertita in energia in diverse forme attraverso vari trattamenti, che si suddividono in processi fisici, biochimici e termochimici, come illustrato nella Figura 2.1. [5] La scelta del metodo dipende dalle caratteristiche della biomassa e dall'obiettivo finale della trasformazione.

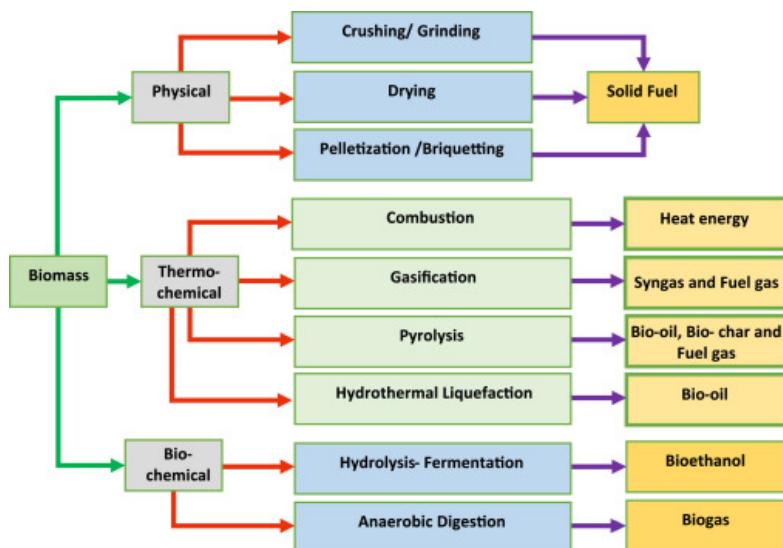


Figura 2.1. Percorsi di conversione della biomassa [5]

I processi fisici utilizzano tecniche di compressione, come la frantumazione, e l'applicazione di calore e pressione per convertire la biomassa in combustibili solidi, senza modificarne la struttura chimica. Sono processi raramente utilizzati per la produzione di biocombustibili in quanto la resa liquida è veramente bassa.

I processi biochimici si basano sull'azione di enzimi, funghi e microrganismi che, in condizioni specifiche, decompongono la biomassa. Tuttavia, questi processi sono lenti con tempi di residenza che variano da giorni a settimane, e sono sensibili alla composizione del substrato poiché i microrganismi possono essere inibiti da eventuali sostanze tossiche presenti.

I principali processi biochimici sono:

- Digestione anaerobica: avviene in assenza di ossigeno, grazie a microrganismi specifici che degradano la biomassa producendo biogas, una miscela composta principalmente da metano (in quantità variabile da 50% a 80%), biossido di carbonio (da 25% a 40%) e altri gas minori (H_2S , CO , H_2 , vapore acqueo).
- Fermentazione alcolica: converte i glucidi presenti nella biomassa in etanolo portando alla produzione di bioetanolo, utilizzato come biocarburante.

I biocombustibili prodotti attraverso questa categoria di processi non sono di alta qualità, e sono generalmente necessari dei trattamenti successivi per migliorarli in quanto hanno una bassa densità energetica, elevata umidità ed una viscosità alta. [6]

I processi termochimici invece sfruttano energia termica e catalizzatori chimici per decomporre la biomassa, operando su una scala temporale più rapida rispetto ai processi biochimici (da pochi minuti a poche ore). Inoltre non sono sensibili a ritardi chimici o alla possibile inibizione da parte di sostanze

tossiche, di conseguenza possono trattare materiali eterogenei o substrati con un basso grado di purezza.

In relazione al tipo di materiale alimentato, i processi termochimici possono essere suddivisi in:

- Processi a secco, adatti a biomasse con basso contenuto di acqua
- Processi umidi, indicati per biomasse con alta umidità (>60%).

Tra i processi a secco si trovano:

- Combustione: processo esotermico che avviene in presenza di ossigeno e comporta la completa ossidazione della biomassa a temperature elevate (800-1000°C), producendo CO₂, vapore acqueo, energia termica primaria (utilizzabile per la generazione di elettricità o cogenerazione CHP) e sottoprodotti come ceneri. Tuttavia, il rilascio di grandi quantità di CO₂ lo rende un processo poco sostenibile contribuendo alle emissioni di gas serra.
- Pirolisi: avviene in assenza di ossigeno, evitando l'ossidazione completa della materia prima. È un processo endotermico che richiede un apporto di calore esterno e avviene tra i 300-900°C, quindi risulta più controllato rispetto alla combustione. Dalla pirolisi si ottengono diversi prodotti che comprendono una fase solida di bio-char, una fase liquida di bio-olio e syngas ricco di idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica ed idrocarburi leggeri.

Quando invece la biomassa presenta un contenuto di acqua elevato, cioè un'umidità superiore al 60%, è più efficiente utilizzare i processi idrotermali (o processi umidi), che prevedono l'utilizzo di acqua calda pressurizzata per la conversione di substrati umidi. In questi processi la pressione viene sempre mantenuta sufficientemente alta in modo che l'acqua rimanga allo stato liquido, o eventualmente anche supercritico a seconda delle necessità. [7]

Nella presente tesi, l'attenzione si focalizza principalmente sulla liquefazione idrotermale (HTL), e in minor misura sulla gassificazione supercritica (SCWG) come trattamento successivo per valorizzare i prodotti liquidi ottenuti dall'HTL e produrre una corrente gassosa ricca in metano (CH₄).

2.2.1 Processi idrotermali

Con il termine processi idrotermali (hydrothermal treatment, HTT) ci si riferisce a trattamenti in cui una materia prima reagisce in un mezzo liquido (acqua) ad elevate temperature e condizioni di pressione corrispondenti, in un range di temperature variabile solitamente tra i 100°C ed i 700°C. Come citato in precedenza, tali processi sono utili per il trattamento di materia prima con un elevato grado di umidità, il che rappresenta un vantaggio in quanto non è necessario sottoporre il materiale di partenza a pretrattamenti per rimuovere la percentuale d'acqua, come è invece necessario fare per i processi a secco. [7]

Tra i processi idrotermali, si distinguono tre principali categorie basate sulla temperatura operativa e sui prodotti finali:

- Carbonizzazione idrotermale (HTC - Hydrothermal Carbonization) che avviene a temperature comprese tra 180 °C e 250 °C, producendo un solido noto come idrocarbone (hydrochar). Esso viene utilizzato come combustibile solido o per processi di adsorbimento.
- Liquefazione idrotermale (HTL - Hydrothermal Liquefaction) che opera a temperature comprese tra 200°C/250 °C e 373 °C e a pressioni superiori alla pressione di equilibrio del vapore acqueo (5-20 MPa), consentendo la conversione della biomassa umida in un bio-olio ad alta densità energetica grazie all'utilizzo di acqua in condizioni subcritiche.
- Gassificazione idrotermale (HTG - Hydrothermal Gasification o SCWG - Supercritical Water Gasification) che si verifica quando la temperatura e la pressione superano il punto critico dell'acqua ovvero 373,95 °C e 22,06 MPa, generando principalmente gas combustibile come metano ed idrogeno.

L'applicazione di questi processi idrotermali a diverse tipologie di biomassa è stata analizzata da numerosi autori (Fiori et al., 2012a; Lu et al., 2012; Pala et al., 2014; Xiao et al., 2012; Subagyono et al., 2014; Yedro et al., 2014). [7]

I vantaggi, gli svantaggi, i meccanismi e i trattamenti di processo del trattamento idrotermale termico (HTT) dei rifiuti alimentari generici sono riassunti nella seguente Tabella 4.

Tabella 4. Trattamenti idrotermali di scarti di cibo

Treatment method	HTC	HTL	SCWG
Vantaggi [1]	<ul style="list-style-type: none"> • Nessun limite al contenuto di acqua del materiale di alimentazione • produzione di carbone solido di alta qualità chiamato idrocarbone (hydrochar) • generazione di acqua di processo ricca di nutrienti • effetto di sterilizzazione • elevata efficienza del processo e capacità di disidratazione 	Produzione di bio-olio o bio-crude ad alta efficienza energetica	Produzione di idrogeno o metano, con minore dispersione di calore
Svantaggi [1]	I prodotti liquidi hanno una composizione complessa e richiedono reattori costosi e complessi.	<ul style="list-style-type: none"> • alta temperature • alta pressione • reattori costosi e complessi • attrezzature per gestione dell'acqua ad alta capacità 	<ul style="list-style-type: none"> • alta temperature • alta pressione • reattori costosi e complessi
Meccanismi	Sei principali processi, tra cui idrolisi, disidratazione, decarbossilazione, condensazione, polimerizzazione, ed aromatizzazione.	Il meccanismo del processo coinvolge l'idrolisi dei biopolimeri in oligomeri solubili in acqua seguita dalla rottura dei legami idrogeno intra- e intermolecolari, trasformandoli in monomeri semplici.	La SCWG avviene principalmente attraverso le seguenti reazioni: idrolisi, disidratazione, idratazione e deidrogenazione.
Trattamenti processo	di L'HTC converte la biomassa in un prodotto a valore aggiunto (combustibile solido) ad una temperatura relativamente bassa (180-250°C) ed a una pressione satura (2-10 MPa)	L'HTL richiede una temperatura operativa di 250-370°C a una pressione di 5-20 MPa per un tempo di 5-60 minuti, durante il quale l'acqua si trova nella fase liquida.	La SCWG utilizza acqua in stato supercritico nell'intervallo si 660-700°C per generare principalmente H ₂ e CO ₂ con o senza l'uso di un catalizzatore.

Paragonato con l'HTL e la SCWG, l'HTC è un trattamento idrotermale a bassa temperatura. Esso è il più utilizzato nel trattamento degli scarti di cibo in generale, seguito poi dall'HTL e dall'SCWG. L'HTC è una reazione esoterma ed il suo prodotto principale è l'idrocarbone (hydrochar) caratterizzato da un elevato contenuto energetico, buona macinabilità ed elevata idrofobicità.

Con l'aumento della temperatura, grazie alla presenza di un numero maggiore di ioni, l'acqua in condizioni subcritiche è più reattiva rispetto all'acqua in condizioni ambientali, e favorisce la rottura dei legami nella catena polimerica dei rifiuti organici.

I meccanismi di reazione dell'HTC generalmente seguono sei principali processi, ovvero idrolisi, disidratazione, decarbossilazione, condensazione, polimerizzazione e aromatizzazione.

Inoltre, durante il processo di HTC, è possibile applicare catalizzatori per facilitare specifici percorsi di reazione, migliorando le caratteristiche dell'idrocarbone con un minor consumo energetico. [8]

2.3 Liquefazione idrotermale (HTL)

Sebbene la biomassa rappresenti una riserva energetica conveniente, economica e sostenibile, la sua conversione in energia o combustibile mediante tecnologie efficienti e affidabili rimane una grande sfida. Numerosi studi hanno analizzato i vantaggi e gli svantaggi della conversione della biomassa in energia e combustibili attraverso le tecniche termochimiche. Tra queste, la liquefazione idrotermale (HTL) è considerata il processo più efficiente per via del suo vantaggio intrinseco di convertire sia biomassa umida che secca in bio-olio, carbone o chemicals, eliminando la necessità di un'unità di essiccamiento e consentendo quindi un abbattimento dei costi.

Le condizioni operative di temperatura (200-373 °C) e pressione (5-20 MPa) dell'HTL mantengono l'acqua in condizioni subcritiche, il che comporta delle conseguenze sulle sue proprietà chimico-fisiche. Tra le più rilevanti ci sono la diminuzione della costante dielettrica, della viscosità, della densità, della conducibilità termica e l'aumento del prodotto ionico. La costante dielettrica minore comporta una diminuzione della polarità della molecola d'acqua che tende così a comportarsi sempre più come un solvente organico. La minore viscosità influenza sulle proprietà reologiche del fluido, così come la minore densità che inoltre porta ad una diminuzione della capacità di dissoluzione, mentre una minore conducibilità termica indica che l'acqua diventa più sensibile alle variazioni di temperatura. Un prodotto ionico maggiore comporta una maggiore dissociazione dell'acqua in ioni H⁺ e OH⁻ aumentando così l'attività delle reazioni acido-base catalizzate, ad esempio l'idrolisi che è il principale meccanismo di depolimerizzazione. Inoltre l'HTL ha come vantaggio sugli altri processi anche la possibilità di un recupero di calore grazie al suo elevato contenuto energetico.

Le ricerche sull'HTL iniziarono negli anni '20 con il Professor Ernst Berl a Darmstadt, in Germania, dimostrando che era possibile produrre bio-olio a partire da biomassa in acqua ad alta temperatura con un catalizzatore alcalino. Tuttavia, nonostante l'attenzione iniziale, non si registrò un progresso significativo fino alla crisi petrolifera della fine degli anni '60, quando l'embargo arabo degli anni '70 evidenziò la necessità di sviluppare processi di produzione di combustibili più sostenibili. Durante gli anni '70 e '80, le ricerche più rilevanti furono condotte presso:

- il Pittsburgh Energy Research Center (PERC),
- il Lawrence Berkeley Laboratory (LBL),
- la Rust International Corporation negli Stati Uniti,
- e il Shell Research Institute nei Paesi Bassi.

A partire dagli anni '90, il Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) nello stato di Washington, USA, è diventato il principale centro di ricerca sull'HTL.

Inizialmente, gli studi si concentrarono sulla liquefazione della biomassa lignocellulosica, ma nel tempo l'attenzione si è spostata verso altre biomasse di scarto, come residui vegetali e colture energetiche. In particolare, dal 2009, con la crescente popolarità dei biocarburanti derivati da alghe, numerose ricerche hanno esaminato la produzione di bio-olio da microalghe, macroalghe e cianobatteri. [9]

Le alghe, grazie al loro elevato contenuto lipidico, rappresentano una materia prima ideale per l'HTL, permettendo la produzione di un bio-olio ad alta densità energetica, comparabile ai combustibili di derivazione fossile. Inoltre, diversi studi hanno dimostrato che il bio-olio derivato dalle alghe

possiede proprietà chimico-fisiche simili a quelle del petrolio, rendendolo un'alternativa promettente per la produzione di combustibili rinnovabili. [10]

Il numero di studi condotti sull'HTL tra il 2001 e il 2019 evidenzia un crescente interesse nel settore, come mostrato nella Figura 2.2.

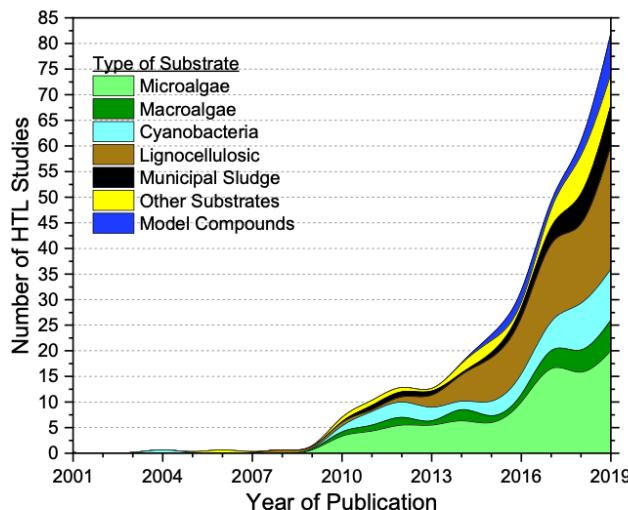


Figura 2.2 Andamento della ricerca sull'HTL e tipologie di substrato utilizzato negli studi. [10]

Parallelamente agli studi sulle alghe, negli ultimi anni si è osservato un aumento dell'applicazione dell'HTL ai fanghi urbani, grazie allo sviluppo di reattori a flusso continuo con efficienze di recupero termico fino all'80%. Questi sistemi offrono nuove opportunità per la valorizzazione combinata della biomassa umida e il trattamento delle acque reflue, in particolare nelle aree urbane densamente popolate. [10]

In questo contesto si inserisce la biomassa analizzata in questa tesi, ovvero gli scarti di agrumi provenienti dai processi dell'industria alimentare. Numerosi studi sulla composizione degli scarti degli agrumi, hanno dimostrato che essi possiedono un elevato contenuto di componenti volatili ed una composizione ricca di cellulosa, il che rende questa biomassa di grande interesse per l'applicazione dell'HTL.

Nonostante i progressi compiuti, la comprensione del meccanismo di reazione dell'HTL rimane qualitativa e indicativa, a causa della complessa composizione della biomassa, della variabilità dei prodotti finali, e delle numerose reazioni intermedie coinvolte. Inoltre, le tecnologie HTL sono ancora in una fase di transizione dalla scala pilota alla scala industriale, rendendo essenziale lo studio approfondito dei meccanismi di reazione e delle cinematiche di processo.

Una migliore comprensione di questi aspetti consentirebbe di ottimizzare il design dei reattori, migliorare le rese di bio-olio e chemicals ad alto valore aggiunto, e rendere l'HTL una tecnologia più competitiva nel panorama della produzione sostenibile di biocarburanti.

2.3.1 Meccanismo di reazione

L'esatto meccanismo di reazione dell'HTL della biomassa risulta ancora poco chiaro, e manca di una letteratura sostanziale. In generale, il percorso principale di reazione è costituito dalle fasi di depolimerizzazione (idrolisi), decomposizione e ricombinazione (ripolimerizzazione): la biomassa viene scomposta in composti più piccoli e semplici attraverso decomposizione e depolimerizzazione; successivamente, poiché questi nuovi componenti sono altamente reattivi, avviene la ripolimerizzazione per la formazione di bio-olio e bio-char. I diversi step sono riportati nel diagramma di flusso nella Figura 2.3. [10]

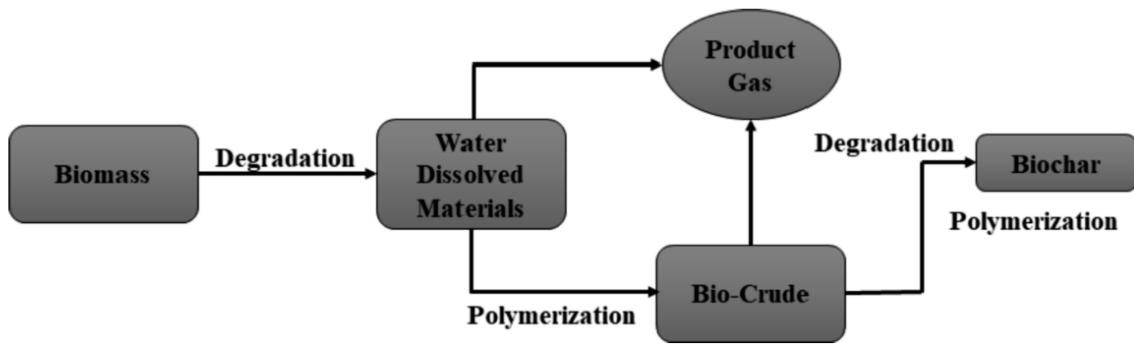


Figura 2.3. Diagramma di flusso dell'HTL da biomassa.[10]

La depolimerizzazione (idrolisi) rappresenta il primo step nel processo di HTL. È un processo chimico dove un polimero è convertito in un monomero o una miscela di monomeri, liquefacendo le macromolecole e modificandone le caratteristiche fisico-chimiche.

In questa fase, i lipidi vengono scissi in acidi grassi e glicerolo, le proteine in amminoacidi e i carboidrati in monosaccaridi. Tuttavia, in questa fase non si verifica una formazione significativa di bio-olio. Le condizioni operative critiche del processo, come pressione e temperatura, influenzano la configurazione dei polimeri, portandoli alla frammentazione in catene più corte di idrocarburi. Il range di temperatura richiesto per la depolimerizzazione dipende dalle caratteristiche del substrato e varia generalmente tra 150°C e 250°C.

Lo step della depolimerizzazione idrotermale è spesso utilizzato anche come fase di pretrattamento per aumentare la biodegradabilità di biomasse quali i fanghi municipali, o anche per migliorare l'idrolisi della biomassa lignocellulosica. I prodotti ottenuti in questa fase di depolimerizzazione della biomassa lignocellulosica sono rappresentati in Figura 2.4. [9]

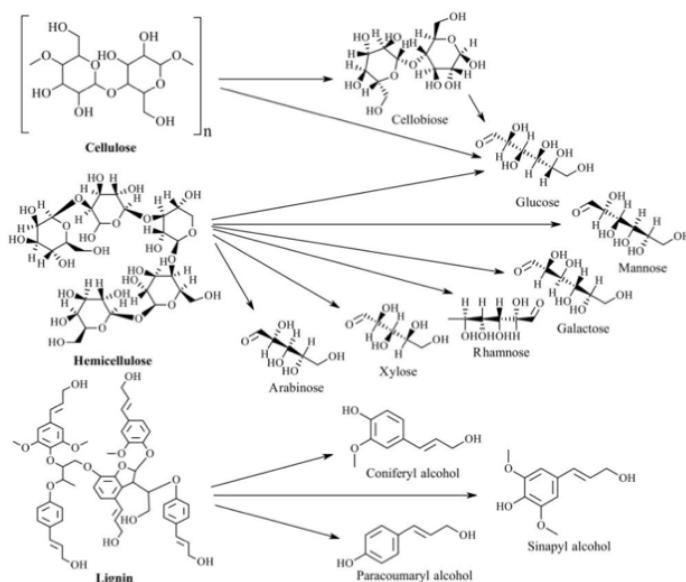


Figura 2.4. Idrolisi di biomassa lignocellulosica.[9]

Nel secondo step, le molecole idrolizzate subiscono diverse reazioni severe di decomposizione termica quali disidratazione, decarbossilazione, decarbonilazione, deaminazione, deidrogenazione per via delle alte temperature, in un range che varia tra i 180°C e i 340°C.

Nel processo di HTL, i carboidrati sono i primi a decomporsi a circa 180°C, seguiti poi dalle proteine e dai lipidi che iniziano a degradarsi intorno ai 200°C. Per la completa decomposizione di proteine e

lipidi, sono richieste temperature di 300°C e 640°C rispettivamente. Tuttavia, nel processo di HTL, la completa decomposizione dei lipidi non è necessaria, poiché le catene di acidi grassi dei lipidi vengono direttamente incorporate nel bio-olio. [10]

Ottenere la massima efficienza nel processo di HTL è direttamente correlato all'equilibrio delle reazioni di decomposizione: l'intensità delle condizioni operative dovrebbe essere abbastanza alta da consentire ai componenti organici di decomporsi in bio-olio, ma non così estrema da portare alla decomposizione del bio-olio in biogas.

I carboidrati, primo gruppo a degradarsi, seguono diversi percorsi di decomposizione che portano alla formazione di acidi grassi a catena corta (volatili), alcoli di base, chetoni, composti furani, acidi furanici ed alcoli furanici. Ad eccezione delle molecole furaniche di grandi dimensioni, la decomposizione dei carboidrati non contribuisce in modo significativo alla formazione di bio-olio, ma può favorire la successiva ripolimerizzazione attraverso reazioni di ricombinazione.

I principali percorsi dei carboidrati sono riportati nella Figura 2.5. [9]

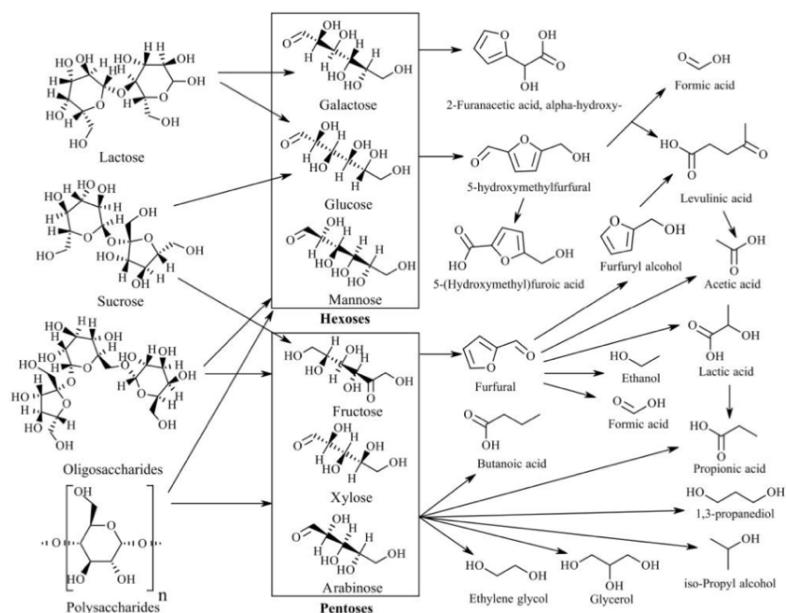


Figura 2.5. Decomposizione idrotermale dei carboidrati.[9]

Il secondo gruppo che si decompone sono le proteine, principalmente attraverso reazioni di deaminazione e decarbossilazione degli amminoacidi. La reazione di deaminazione, responsabile della rimozione del gruppo amminico, rappresenta la principale fonte di ammoniaca nella fase acquosa dell'HTL. In substrati ricchi di proteine, l'elevata concentrazione di ammoniaca può andare ad influenzare i livelli di pH. Per quanto riguarda il contributo alla fase oleosa, le grandi molecole eterocicliche azotate sono il principale contributo delle proteine alla formazione del bio-olio.

I lipidi, infine, costituiscono il contributo più significativo alla produzione di bio-olio, grazie alla loro elevata dimensione molecolare. Questo contributo avviene attraverso la decomposizione degli acidi grassi a catena lunga, i cui percorsi principali sono riportati nella Figura 2.6. [9]

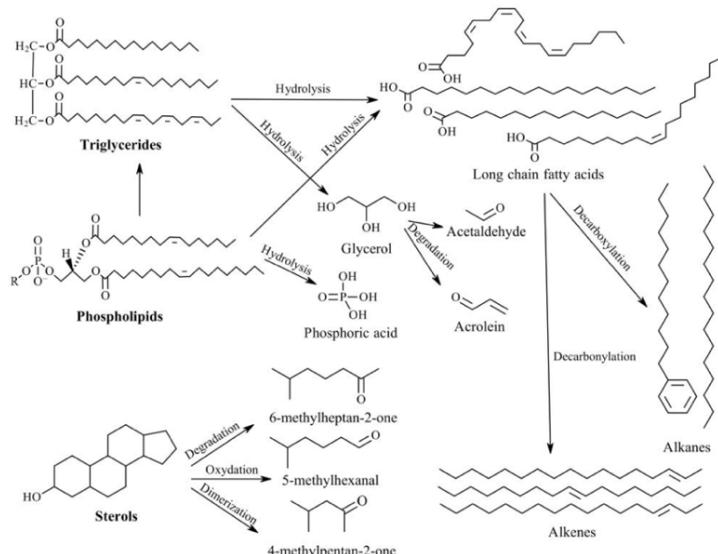


Figura 2.6. Reazioni di decomposizione dei lipidi [9].

L'ultimo step del processo di HTL è quello della ricombinazione (ripolimerizzazione), in cui vari frammenti reattivi, formatisi durante la decomposizione, iniziano a ricombinarsi sopra i 300°C dando origine a composti del bio-olio. Altre molecole di base invece rimangono in fase acquosa. La maggior parte dei gruppi di molecole organiche presenti nel bio-olio, come aromi, chetoni, amidi, amine ed esteri, si forma attraverso la ripolimerizzazione degli acidi grassi nelle reazioni a catena lunga. Alcuni esempi di percorsi e dei prodotti di ricombinazione sono riportati nella Figura 2.7.

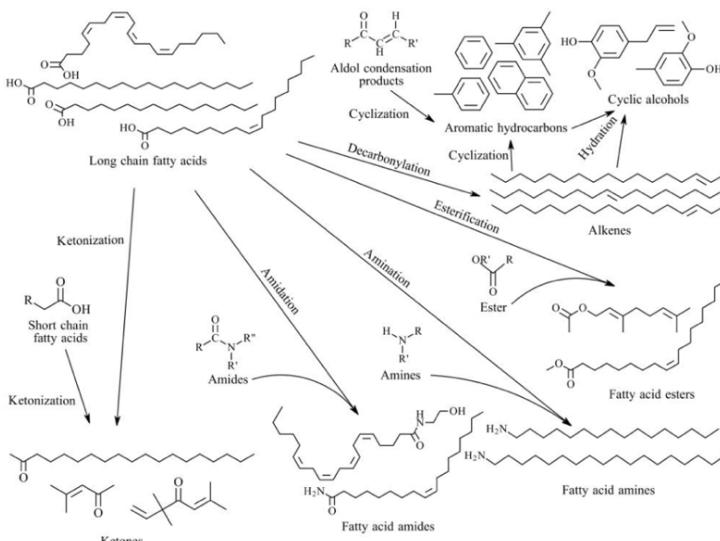


Figura 2.7. Esempi di reazioni di ricombinazione dell'HTL.[9]

Una delle reazioni di ricombinazione più importanti è la reazione di Maillard, che avviene tra zuccheri riducenti ed aminoacidi. Sebbene venga considerata come una singola reazione, in realtà si tratta di una combinazione di reazioni con percorsi complessi. Il gruppo aldeidico degli zuccheri riducenti reagisce con i gruppi amminici tramite la formazione della base di Schiff ed il riarrangiamento di Amadori. [9] Sebbene i prodotti della reazione di Maillard, come i composti eterociclici contenenti ossigeno ed azoto, riducano la qualità del bio-olio a causa dell'alta percentuale di questi elementi, la reazione è essenziale per raggiungere un recupero di carbonio più elevato nella fase oleosa.

Alcuni studi condotti su composti modello hanno rivelato che in assenza della reazione di Maillard, i rendimenti della fase di bio-olio ottenuti da carboidrati e proteine si attestano tra il 7% ed il 18%, mentre possono arrivare anche fino al 40% quando entrambi sono insieme nel processo di HTL. [9] I percorsi della reazione di Maillard sono riportati nella Figura 2.8.

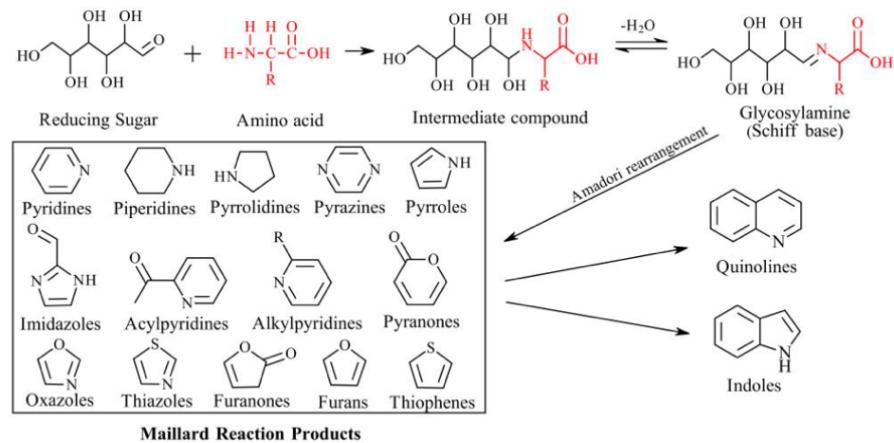


Figura 2.8. Percorsi di reazione e prodotti di Maillard. [9]

2.3.2 Prodotti di reazione

I prodotti che si ottengono dal processo di HTL della biomassa sono 4: una fase oleosa che prende il nome di bio-olio, una fase acquosa, una fase solida chiamata char ed infine una fase gassosa. La natura del prodotto finale è fortemente dipendente dal tipo di biomassa alimentata al processo e dalle condizioni operative.

Il bio-olio è un liquido di colore marrone scuro, a bassa viscosità, ricco di idrocarburi, ottenuto come prodotto principale nel processo di HTL. Quando viene prodotto a partire da biomassa rinnovabile o da rifiuti organici, è considerato una fonte energetica sostenibile e un valido sostituto dei combustibili fossili.

Contiene acidi grassi saturi, alcani, alcheni, idrocarburi aromatici, composti eterociclici contenenti azoto e ossigeno, chetoni, alcoli, esteri, ammine e ammidi. Le concentrazioni di questi gruppi di composti organici dipendono fortemente dalla composizione in carboidrati, proteine e lipidi del substrato HTL, dalle condizioni di processo e dal metodo di separazione utilizzato. Alcuni esempi di gruppi di composti presenti nel bio-olio sono riportati nella Figura 2.9.

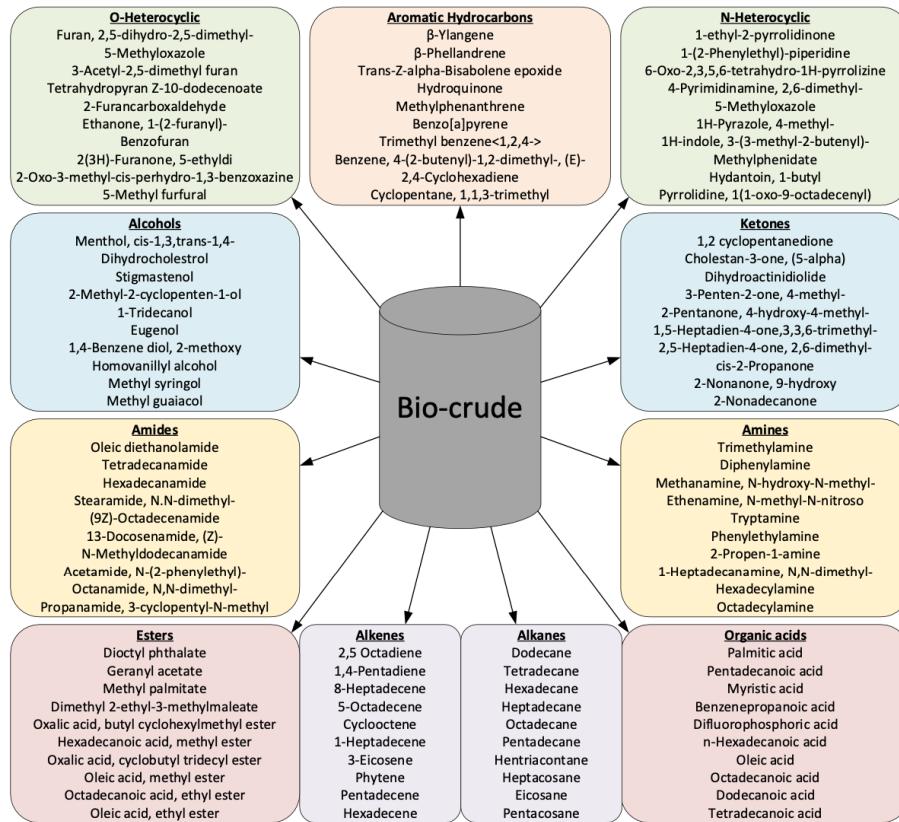


Figura 2.9. Componenti organici nel biocrudo

Il bio-olio è un carburante rinnovabile che può essere migliorato e utilizzato come alternativa al petrolio greggio. Può essere distillato in frazioni come benzina, carburante per aviazione, diesel, nafta, olio combustibile e frazioni più pesanti impiegate per la produzione di lubrificanti per motori. A differenza dei combustibili fossili, l'uso di carburanti derivati dal bio-olio riduce le emissioni di gas serra, poiché il carbonio rilasciato nella combustione proviene da biomassa che lo ha precedentemente assorbito e incorporato nella propria struttura organica attraverso la fotosintesi. Questo processo, noto come fissazione del carbonio, consente di riciclare il carbonio atmosferico invece di immetterne di nuovo da fonti fossili, evitando l'immissione netta di carbonio aggiuntivo nell'atmosfera. Pertanto, i carburanti ottenuti dal bio-olio possono essere considerati ecosostenibili, rinnovabili e sostenibili.

Dal punto di vista fisico, il bio-olio è simile al petrolio greggio, ma chimicamente presenta alcune impurità che ne riducono la qualità come combustibile, tra cui composti eterociclici contenenti ossigeno e azoto. Nel processo HTL, per ottenere una qualità del carburante ottimale, si punta a massimizzare il contenuto di carbonio e idrogeno, mentre si cerca di minimizzare la presenza di ossigeno e azoto. La composizione elementare tipica del bio-olio è 60-78% carbonio, 6-12% idrogeno, 2-6% azoto, 0-2% zolfo e 8-20% ossigeno. L'interesse in questo lavoro di tesi è tuttavia rivolto non a migliorare la qualità della fase oleosa ottenuta dall'HTL bensì a massimizzare la resa liquida, comprendendo il bio-olio e la fase acquosa, in quanto esse costituiscono l'alimentazione al successivo processo di gassificazione supercritica. Il fine ultimo del progetto è infatti la produzione di una fase gassosa ricca in metano, ed il bio-olio ottenuto dall'HTL risulta essere una fase intermedia. La fase acquosa generata nel processo di HTL contiene sia composti organici che inorganici residui. I principali gruppi di composti organici presenti nella fase acquosa includono acidi carbossilici, alcoli, chetoni, glicerolo, aldeidi, fenoli, esteri, eteri, ammidi, pirazine, piridine e composti eterociclici contenenti azoto e ossigeno. Le percentuali di questi composti possono variare a seconda del tipo di substrato utilizzato e sono riportate nella Figura 10 per il caso delle microalghe, dei cianobatteri, fanghi municipali e biomassa lignocellulosica.

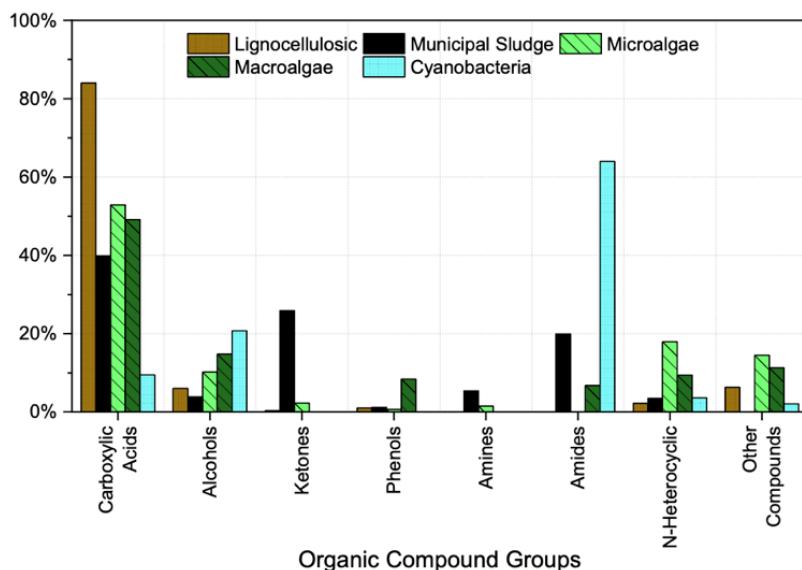


Figura 2.10. Distribuzione dei composti organici nella fase acquosa dell'HTL di microalghe, macroalghe, cianobatteri, fanghi municipali e biomassa lignocellulosica.

Dalla Figura 2.10 emerge che il gruppo di composti organici più abbondante nella fase acquosa dell'HTL è rappresentato dagli acidi carbossilici, ad eccezione del caso dei cianobatteri, la cui fase acquosa è particolarmente ricca di ammidi a causa delle reazioni di HTL che coinvolgono i lipidi e le proteine. La quantità di acidi carbossilici nella fase acquosa è direttamente proporzionale alla percentuale di carboidrati nella biomassa, come indicano i percorsi di reazione. Per questo motivo, la biomassa lignocellulosica trattata con HTL genera una fase acquosa con un'alta concentrazione di acidi carbossilici, grazie alla sua struttura ricca di cellulosa ed emicellulosa. Allo stesso modo, anche macroalghe e alcune specie di microalghe mostrano elevate quantità di acidi carbossilici nella fase acquosa. I fanghi municipali, invece, presentano una distribuzione più bilanciata di acidi carbossilici, chetoni, ammine e ammidi come principali gruppi di composti.

I substrati ad alto contenuto proteico determinano un'abbondanza di ammidi nella fase acquosa. Un'elevata concentrazione di ammidi può indicare la possibilità di co-liquefare il substrato con una biomassa ricca di carboidrati, favorendo così le reazioni di Maillard. Analogamente, un substrato con una fase acquosa ricca di acidi carbossilici può essere co-liquefatto con un substrato proteico per migliorare la resa del bio-olio.

A causa delle reazioni di deaminazione delle proteine, la fase acquosa dell'HTL presenta anche elevate concentrazioni di ammoniaca (NH_3).

L'idrocarbone (hydrochar) è il residuo solido del processo di HTL e si forma a seguito delle reazioni di ricombinazione dei composti presenti nella fase acquosa e nel bio-olio. Oltre ai prodotti di ricombinazione, l'idrocarbone contiene anche composti inorganici insolubili.

Analogamente al bio-olio e alla fase acquosa, le caratteristiche del residuo soldi variano in funzione del substrato utilizzato e delle condizioni operative dell'HTL, e può contenere fino all'80% di materiali inorganici. Poiché il bio-olio e l'idrocarbone derivano dalle stesse fonti di carbonio, la loro resa è inversamente proporzionale: un aumento della produzione di bio-olio corrisponde a una riduzione della quantità di idrocarbone e viceversa.

Secondo la letteratura, questo residuo solido prodotto può essere impiegato direttamente per la combustione e la produzione di energia, applicato ai terreni per il miglioramento del suolo e il sequestro del carbonio, oppure attivato per scopi di adsorbimento. Inoltre, contiene una quantità significativa di elementi in traccia e fosforo, che possono essere estratti per applicazioni commerciali. Infine la fase gassosa è l'ultimo sottoprodotto del processo di HTL. I gas prodotti derivano principalmente dalle reazioni di decarbossilazione, decarbonilazione e deaminazione. A temperature

superiori a 350°C e 340°C, rispettivamente, avvengono anche la reazione di water-gas shift e le reazioni di formazione del metano, che portano alla produzione di H₂ e CH₄.

La fase gassosa dell'HTL è costituita prevalentemente da CO₂, con una concentrazione tipica compresa tra 80% e 95%, e in alcuni casi può arrivare fino al 97%. La composizione tipica dei gas prodotti dall'HTL è riportata nella Figura 2.11. [9]

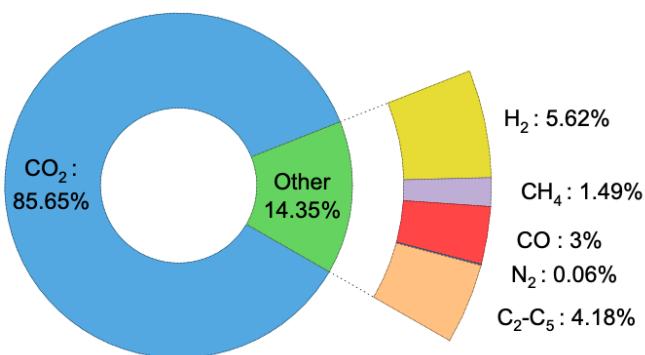


Figura 2.11. Composizione tipica della fase gassosa dell'HTL a 350°C.[9]

2.3.3 Influenza dei parametri operativi

La resa e la qualità dei prodotti nei processi di HTL dipendono da diversi parametri operativi, tra cui la temperatura di reazione, il tempo di ritenzione, il tipo di biomassa e il rapporto tra contenuto solido e acqua. Anche altri fattori, come la velocità di riscaldamento, il tipo di solvente e l'uso di catalizzatori possono influenzare significativamente il processo. Questa variabilità nella resa è dovuta all'effetto delle condizioni di reazione e della composizione del substrato sulla complessa cinetica delle reazioni HTL.

Tra i parametri operativi, la temperatura è il più influente, poiché incide direttamente sulla resa e sulle proprietà del bio-olio. Temperature elevate rendono l'acqua un solvente più potente, riducendone la costante dielettrica e migliorandone le proprietà di idrolisi della materia organica. Inoltre, l'acqua stessa agisce come catalizzatore grazie alla sua dissociazione in ioni H⁺ e OH⁻. Dopo l'idrolisi, l'aumento della temperatura porta alla decomposizione delle macromolecole e, in condizioni estreme, alla ripolimerizzazione. Per massimizzare la resa in bio-olio, la temperatura deve essere ottimizzata per ridurre al minimo queste reazioni indesiderate. [9]

L'intervallo di temperatura tipico dell'HTL è 200-374°C, ma il valore ottimale dipende dalla composizione della biomassa. La maggior parte degli studi concorda sul fatto che la temperatura ottimale sia inferiore al punto critico dell'acqua ($T_c \leq 374^\circ\text{C}$), poiché temperature superiori tendono a ridurre la resa in bio-olio a causa della formazione di syngas e del cracking secondario del bio-olio. La temperatura influenza anche la pressione del processo, che è autogena e varia tra 15,51 bar a 200°C e 222,4 bar a 374°C. Tuttavia, aumentare ulteriormente la pressione non migliora l'efficienza del processo: Qian et al. hanno osservato che, una volta raggiunta la pressione critica (221 bar), non si verifica un aumento significativo della resa in bio-olio. [11]

È quindi importante notare che a condizioni ottimizzate, un determinato aumento di temperatura favorisce la produzione di bio-olio; mentre ulteriori incrementi ne riducono la resa ed aumentano quella di residuo solido. [10]

Il tempo di residenza è il secondo parametro più importante nell'HTL. Diversi studi hanno dimostrato che un aumento del tempo migliora la resa in bio-olio per temperature comprese tra 100 e 300°C. Tuttavia, se il tempo di ritenzione è eccessivo, può favorire la ripolimerizzazione del bio-olio in residuo solido, riducendo la resa complessiva. [12]

Le condizioni ottimali per la produzione di bio-olio variano in base al tipo di biomassa. In generale:

- Microalghe: le rese più elevate si ottengono tra 200-300°C per 55-90 min o tra 300-350°C per 0-40 min, con un massimo del 71,4% a 230°C per 60 min.
- Macroalghe: la resa è generalmente inferiore, con valori massimi tra 250-275°C per 40-60 min.
- Cianobatteri: le rese più alte si osservano tra 325-375°C per 0-5 min, con alcune eccezioni a 220°C per specie ricche di lipidi.
- Biomassa lignocellulosica: le rese sono generalmente basse, con un massimo del 51% a 300°C per 45 min.
- Fanghi municipali: le rese migliori si ottengono tra 325-360°C per 70-85 min, con meno variazioni tra gli studi grazie alla composizione più uniforme del substrato.

In sintesi, la temperatura e il tempo di ritenzione sono parametri fondamentali per ottimizzare la resa in bio-olio e il recupero energetico nel processo HTL, con condizioni ottimali che variano a seconda del tipo di biomassa utilizzata. [10]

Un altro parametro fondamentale nell'HTL è il contenuto di solido rispetto all'acqua. L'acqua, comportandosi come solvente ad alte temperature, idrolizza la biomassa e avvia il processo. In letteratura, molti studi hanno utilizzato un rapporto fisso substrato : solvente di 1:10, ma altre ricerche hanno analizzato l'effetto di rapporti differenti.

Infine, altri parametri come la velocità di riscaldamento, il tipo di solvente e l'uso di catalizzatori possono influenzare significativamente il processo HTL. Tuttavia, questi aspetti non sono stati approfonditi in quanto non inclusi nella modellazione cinetica di questo studio.

2.3.4 HTL di agrumi

I residui di agrumi mostrano un elevato contenuto di umidità, che in alcuni casi può superare il 76%, come avviene per le bucce d'arancia [12]. Questa caratteristica rende tali biomasse particolarmente adatte al processo di liquefazione idrotermale (HTL), poiché l'alto grado di umidità permette di evitare l'essiccazione, riducendo così i costi energetici del pretrattamento. Inoltre, la buccia d'arancia possiede un'elevata percentuale di sostanze volatili (86%) e un basso contenuto di carbonio fisso (11,79%), favorendo una più facile decomposizione della biomassa e la formazione di composti volatili, che agevolano la produzione di bio-olio. Anche il suo alto contenuto di carbonio (49,04%), parametro chiave per il potenziale energetico del biocarburante prodotto, contribuisce ad aumentarne il potere calorifico. Complessivamente, gli scarti di agrumi presentano un'elevata quantità di umidità, materia volatile, carbonio e cellulosa, rendendoli un substrato particolarmente idoneo per l'HTL.

Uno studio condotto da R. Divyabharathi & P. Subramanian [12] si è concentrato sull'HTL della buccia d'arancia, sviluppando un modello predittivo per stimare le rese del processo. Gli autori hanno condotto esperimenti variando tre parametri chiave:

- Temperatura: 200°C, 275°C e 300°C
- Tempo di residenza: 20, 40 e 60 minuti
- Carico di solido: 15%, 20% e 25%

I risultati hanno mostrato che la resa massima di bio-olio (25-28%) si ottiene a temperature comprese tra 200°C e 275°C e con tempi di residenza superiori a 40 minuti. Al contrario, temperature superiori a 275°C e tempi di reazione superiori a 60 minuti determinano un calo delle rese, con valori minimi compresi tra 4,4% e 9,5%. Più precisamente, la resa ottimale è stata registrata a 275°C e 40 minuti di reazione. Questo risultato è coerente con il comportamento termico dei componenti strutturali degli scarti di agrumi: temperature più basse favoriscono la decomposizione della biomassa e una maggiore resa in bio-olio, mentre temperature più alte e tempi di reazione più lunghi tendono a favorire la formazione di gas e char, riducendo così la produzione di bio-olio.

La temperatura ottimale di 275°C conferma l'idoneità della buccia d'arancia al processo di HTL, grazie al suo elevato contenuto di composti volatili e carbonio elementare, che favoriscono la formazione di idrocarburi volatili e quindi una maggiore produzione di bio-olio. La resa ottenuta è comparabile alle rese delle microalghe (25-47%), sebbene leggermente inferiore, poiché

le microalghe sono ricche di lipidi, il che favorisce un’ulteriore produzione di olio. Tuttavia, la buccia d’arancia, essendo una biomassa lignocellulosica, facilita la rapida disintegrazione della cellulosa in idrocarburi, rendendo la produzione di bio-olio competitiva.

Un altro aspetto emerso dallo studio riguarda l’influenza della temperatura e del tempo di reazione sulla resa del bio-olio. A temperature più alte, il tempo di reazione ha un impatto minore sulla resa, poiché si attivano processi di gassificazione, con conseguente maggiore produzione di syngas e minore resa in bio-olio. Analogamente, con tempi di reazione prolungati, l’aumento della temperatura non ha un impatto significativo, poiché la biomassa tende a convertirsi in char. Tuttavia, è importante notare che la resa di char nell’HTL della buccia d’arancia è molto bassa (0,8-6,9%), a causa del suo scarso contenuto di lignina, che riduce la formazione di residuo solido rispetto ad altre biomasse. Nella seguente Tabella 5 sono riportate le rese sperimentali della fase oleosa, acquosa e di biochar ottenute dall’HTL delle bucce d’arancia esaminate nello studio citato.

Tabella 5. Rese sperimentali delle fasi oleosa, acquosa e solida ottenute dall’HTL di buccia d’arancia.

	Temperatura [°C]	Time [min]	Solid load [%]	Bio-olio	Acquoso	Char
1	275	60	15	10.1	64.7	2.3
2	200	40	15	12.9	78.5	2.6
3	275	40	20	4.4	41.1	0.8
4	300	40	25	5.9	45.4	1.2
5	275	20	25	6.8	62.9	1.7
6	300	40	15	6.1	54.2	1.3
7	300	60	15	6.4	61.9	1.7
8	275	40	25	28.4	58.1	6.9
9	275	20	15	6.5	63.6	1.5
10	200	60	20	9.5	63.6	2
11	275	60	25	8.5	62.9	1.8
12	200	20	20	25.4	31.1	3
13	300	20	20	5.1	42	1.1

Il potere calorifico del bio-olio ottenuto è stato misurato in 32 MJ/kg, un valore vicino agli standard del biodiesel e del diesel, che presentano rispettivamente un potere calorifico di 40 MJ/kg e 45 MJ/kg. Inoltre, il punto di flash del bio-olio è stato registrato a 93°C, un valore simile all’intervallo tipico del biodiesel, che varia tra 100°C e 170°C.

Le proprietà del bio-olio ottenuto risultano paragonabili a quelle del diesel e del biodiesel standard, confermando il suo potenziale utilizzo come alternativa o componente di miscelazione nei combustibili liquidi destinati ai trasporti.

2.4 Gassificazione supercritica (SCWG)

Quando non si aggiunge nessun ossidante all’ambiente di reazione, ma le temperature sono superiori ai 350°C, il processo risultante è chiamato gassificazione idrotermale (HTG). Tale processo, piuttosto che produrre calore ed un gas di scarico inerte, ha l’obiettivo di generare un gas di valore ricco di H₂ o CH₄. In caso di ossidazione idrotermale, possiamo fare una distinzione tra le tecnologie subcritiche, quindi gassificazione idrotermale (HTG) e quelle che lavorano in condizioni supercritiche, ovvero la gassificazione in acqua supercritica (SCWG). La scelta di operare a condizioni supercritiche è cruciale in quanto l’ambiente di reazione può beneficiare di caratteristiche uniche, in grado di ottenere elevati rendimenti di gas, minimizzando alcuni svantaggi dei processi di gassificazione tradizionali.

Le tecnologie di gassificazione tradizionale infatti, hanno incontrato un elevato numero di difficoltà che hanno ostacolato il loro sviluppo. Uno dei fattori che realmente limita la diffusione della gassificazione è rappresentato dalla bassa qualità del prodotto gassoso prodotto dal momento che il syngas è spesso contaminato da impurità come il char ed il tar. Tale aspetto causa importanti problemi nelle operazioni normali, specialmente per quanto riguarda l'intasamento delle tubature ed i danni alle parti meccaniche dei dispositivi di conversione dell'energia (esempio motori e turbine) dove il gas deve essere bruciato. Perciò, per evitare delle operazioni troppo discontinue a causa degli interventi di manutenzione troppo frequenti, è necessaria la purificazione del gas per raggiungere gli standard di qualità richiesti, comportando ulteriori costi ed una maggiore complessità nell'impianto. Il problema della purificazione del gas è considerato uno dei fattori principali che limitano la gassificazione della biomassa solo ad applicazioni di nicchia, ostacolando una più ampia diffusione di questa tecnologia estremamente interessante. [15]

La gassificazione in acqua supercritica è in grado di limitare significativamente questi problemi. Il processo di SCWG si basa sull'utilizzo di acqua supercritica, ovvero acqua sopra il suo punto critico (temperatura maggiore di 374.15°C e pressione superiore a 220.64 bar) come agente gassificante. Sotto queste condizioni, l'acqua esibisce delle proprietà che sono intermedie tra quelle di un liquido e gas, con densità elevata ma anche bassa viscosità ed elevata diffusività. Inoltre, il comportamento dell'acqua supercritica è ancora più unico. Quando sono raggiunte le condizioni supercritiche, l'acqua cambia la sua natura da componente polare a sostanza quasi completamente non polare. Questo consente all'acqua di solvare molte sostanze organiche incluse quelle responsabili della formazione del char e del tar (principalmente idrocarburi aromatici policiclici). Inoltre, grazie all'ambiente acquoso, la SCWG può spingere verso reazioni di steam reforming e water gas shift, che consentono di ottenere un syngas ricco in idrogeno.

Analogamente al processo HTL, la SCWG produce quattro differenti fasi: gassosa, oleosa, acquosa e solida. La principale differenza con l'HTL è il prodotto desiderato che in tal caso è il gas.

Quest'ultimo ha una composizione che dipende principalmente dalla temperatura di lavoro:

- per temperature tra i 370°C e i 550°C il gas è ricco di metano e anidride carbonica in quanto prevalgono le reazioni di depolimerizzazione, disidratazione, deidrogenazione e decarbossilazione;
- oltre i 550°C il gas è ricco di idrogeno e ancora di anidride carbonica in quanto prevalgono le reazioni di reforming [14].

Acqua supercritica

Nella Figura 2.12 viene riportato il diagramma di fase dell'acqua.

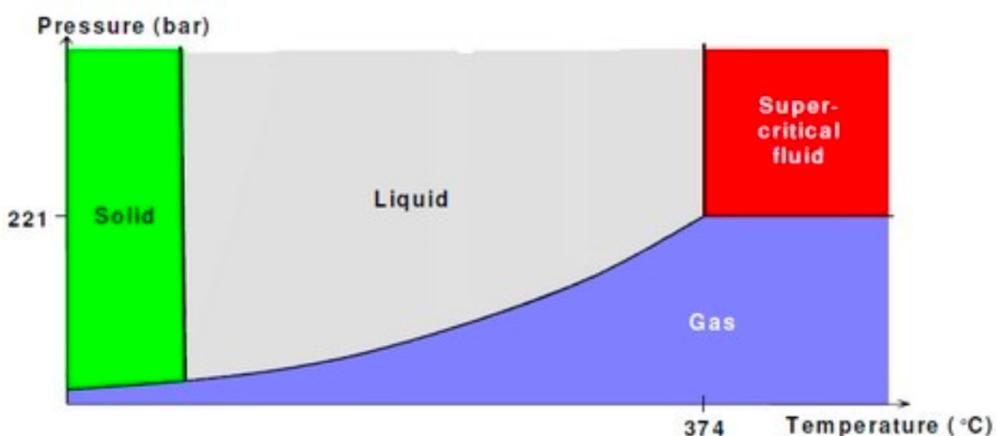


Figura 2.12. Diagramma di fase dell'acqua

Possiamo osservare che, quando la pressione viene aumentata, l'acqua rimane allo stato liquido anche a temperature piuttosto elevate: se la pressione è maggiore di quella critica, ovvero 22.1 MPa, l'acqua

rimane al suo stato liquido. Questo succede finché la temperatura è mantenuta al di sotto della temperatura critica di 374.1°C.

Quando sia la pressione critica che la temperatura critica vengono superate ($P_c > 22.1 \text{ MPa}$ e $T_c > 374^\circ\text{C}$), l'acqua non è più liquida, ma non è nemmeno un gas. Come conseguenza, si raggiunge uno stato completamente nuovo che è chiamato “stato supercritico”.

L'acqua supercritica è quindi a metà strada tra un liquido ed un gas. Infatti, alcune delle sue proprietà fisiche sono più vicine a quelle del gas, mentre altre proprietà sono più vicine a quelle del liquido. Come quella di un liquido, per esempio, la densità dell'acqua supercritica è relativamente alta. In Figura 2.13 è riportata la densità dell'acqua come funzione della temperatura e della pressione.

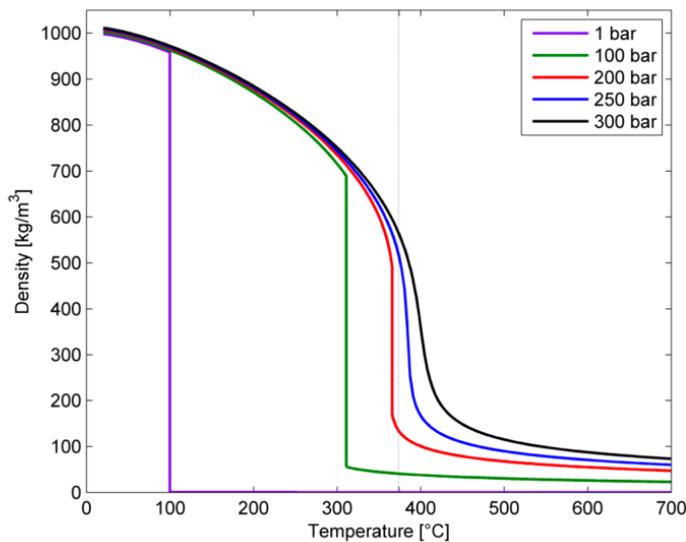


Figura 2.13. Densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione.

Si può notare che al di sotto della pressione critica di 22.1 MPa, si verifica il cambiamento di fase, testimoniato dalle linee rette verticali che rappresentano la rapida diminuzione della densità nel passaggio dell'acqua dallo stato liquido a gassoso. Il cambiamento di fase avviene a temperature sempre maggiori dato che esso aumenta al crescere della pressione.

Al contrario, nella regione supercritica non si osservano linee rette: la densità dell'acqua varia in modo continuo e anche se intorno al punto critico il suo valore diminuisce, i valori rimangono molto più alti rispetto alle condizioni ambiente. Ad esempio, a 400°C, l'acqua supercritica a 30 MPa ha una densità che è 200 volte superiore rispetto a quella del vapore acqueo atmosferico. [16]

Una cosa importante che si può osservare è che tutte le proprietà fisiche mostrano una variabilità molto alta attorno al punto critico. All'interno di questa regione, un piccolo cambiamento della temperatura comporta un cambiamento significativo nelle proprietà del fluido.

Le considerazioni espresse finora sono valide in generale per tutte le sostanze quando vengono riscaldate e compresse al di sopra del loro punto critico. Tuttavia, l'acqua mostra anche alcune caratteristiche importanti ulteriori che influenzano il suo comportamento allo stato supercritico. Un comportamento notevole è il comportamento della costante dielettrica statica ϵ . Questo parametro esprime la polarità di un solvente, ovvero la capacità delle sue molecole a formare dei dipoli. Questa proprietà determina se una certa sostanza può essere disiolta in un determinato solvente o no. Un solvente polare può disegliare soluti polari, mentre un soluto non polare viene disiolto in un solvente non polare.

L'acqua a temperatura ambiente ha una costante dielettrica ϵ di circa 80, il che la rende un solvente piuttosto polare. Quando viene riscaldata e compressa oltre lo stato supercritico, la costante dielettrica diminuisce a quella di un tipico solvente non polare.

Nella Figura 2.14 viene riportato il comportamento della costante dielettrica.

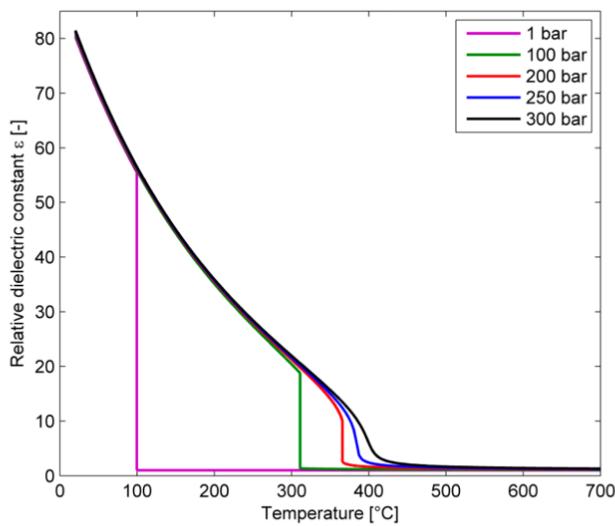


Figura 2.14. Costante dielettrica dell'acqua come funzione di temperatura e pressione

Il cambio nella polarità rende l'acqua supercritica un solvente molto interessante.

Infatti, in queste condizioni, l'acqua è in grado di solvare sostanze che comunemente richiedono un solvente organico non polare per essere dissolte, come esano o toluene.

Questa caratteristica assume importanza quando si ha a che fare con processi idrotermali della biomassa: dalle tecnologie di gassificazione tradizionale è noto che la biomassa produce degli intermedi insolubili in acqua durante il trattamento ad alta temperatura, ovvero il catrame. Se la reazione viene condotta in acqua supercritica, questi intermedi di reazione sono completamente solubilizzati; il che va ad aumentare le velocità di reazione dato che possono essere effettuate reazioni in fase singola. Tuttavia, dall'altra parte, la transizione dell'acqua a comportamento non polare, comporta la precipitazione di sali che diventano difficilmente solubili. Quindi da un punto di vista tecnico questo comporta problemi dal momento che la precipitazione dei sali può causare intasamenti del reattore e danneggiare il processo.

Infine, un'altra caratteristica importante dell'acqua supercritica è il suo prodotto ionico. Tale quantità è definita come il prodotto tra la concentrazione molare degli ioni H_3O^+ e OH^- che sono in equilibrio con le molecole di acqua non dissociate. Alle condizioni ambienti, il prodotto ionico dell'acqua pura K_w è 1×10^{-14} M, o più semplicemente il suo pK_w è 14. Questo fornisce una misura di quanti ioni sono presenti, il che è determinante per gli equilibri acido-base e per la selettività verso determinati tipi di reazione. In Figura 2.15 è mostrato l'andamento del pK_w per le condizioni dell'acqua subcritica e supercritica.

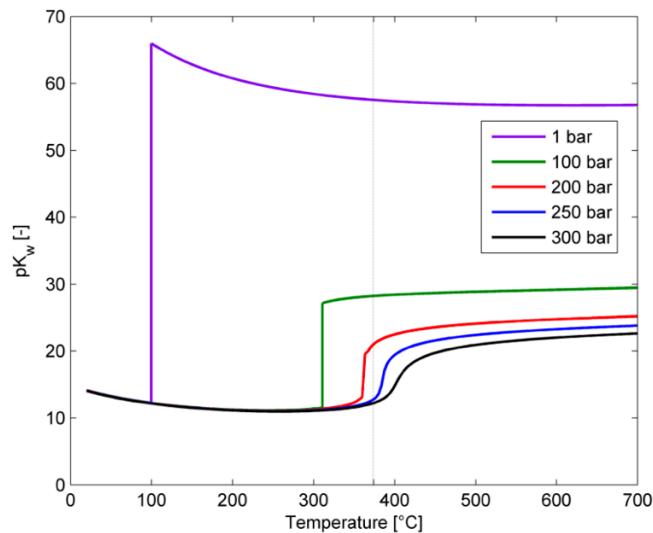


Figura 2.15. Valore di pK_w come funzione della temperatura e della pressione.

Si può osservare che, attorno al punto critico, pK_w è inferiore alle condizioni ambiente, il che implica che l'acqua è molto più dissociata. Tale fattore ha delle conseguenze importanti, specialmente per i problemi di corrosione, dal momento che i sali subiscono un aumento della dissociazione. D'altra parte, per temperature superiori a quella critica, l'acqua è notevolmente meno dissociata rispetto a quella a condizioni ambientali. Questo comporta una solubilità minore di molte sostanze. Molti sali ionici che sono comunemente solubili in acqua, in queste condizioni iniziano a precipitare e possono causare problemi di ostruzione al reattore. Inoltre, gli acidi/basi forti subiscono una minore dissociazione, diventando acidi/basi deboli. L'acqua supercritica offre quindi un ambiente di reazione unico, con potenziali applicazioni molto interessanti. Il processo di gassificazione supercritica può essere effettuato in modo diretto sulla biomassa, oppure anche alla sua forma degradata come avviene nel caso studio di questa tesi, in cui la gassificazione è applicata all'effluente liquido proveniente dal reattore di HTL composta dal bio-olio e dalla fase acquosa.

Le principali reazioni termochimiche coinvolte nella SCWG sono presentate nella Tabella 6:

Tabella 6. Principali reazioni SCWG

Reazione di Steam Reforming 1	$C_xH_yO_z + (2x - z)H_2O \rightarrow xCO_2 + (2x - z + y/2)H_2$
Reazione di Steam Reforming 2	$C_xH_yO_z + (x - z)H_2O \rightarrow xCO + (x - z + y/2)H_2$
Reazione di Water Gas Shift	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$
Reazione di metanazione	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$
Reazione di metanazione	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
Reazione di idrogenazione	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + 0.5O_2$

Il principale prodotto ottenuto dalla gassificazione supercritica è un gas di sintesi composto prevalentemente da H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . Le reazioni di Steam reforming prevedono che i prodotti provenienti dalla degradazione della biomassa reagiscano con l'acqua in condizioni supercritiche e si scompongono in CO , CO_2 e H_2 .

Invece il CH_4 si forma attraverso le reazioni secondarie di metanazione della CO e della CO_2 e la reazione di idrogenazione.

Per favorire la formazione del prodotto desiderato, si tende a scegliere il catalizzatore con la massima attività e selettività possibile, in modo da poter inoltre ridurre le temperature operative.

L'interesse nella gassificazione in condizioni supercritiche è cresciuto nell'ultimo decennio per via dell'aumento dell'attenzione rivolta alla generazione di idrogeno "verde" da materie prime rinnovabili come la biomassa. Anche in questo caso, il principale vantaggio della SCWG è che la biomassa umida può essere trattata direttamente senza la necessità di un passaggio di essicatura ad elevata intensità energetica, che nel caso di biomasse con un elevato grado di umidità può rendere il processo di conversione non fattibile da un punto di vista economico.

Anche per questo processo, le rese di prodotti e co-prodotti risultano essere piuttosto difficili da prevedere, essendo la biomassa un materiale piuttosto eterogeneo e di conseguenza complesso. Al fine di ridurne la complessità, la maggior parte degli studi sulla SCWG presenti in letteratura, si focalizzano sui componenti modello, ossia la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina. [15]

La SCWG della biomassa reale è considerevolmente più difficoltosa dei componenti modello per via della natura complessa della biomassa e delle molteplici reazioni che avvengono contemporaneamente. Per questo motivo i vari studi e documenti pubblicati si concentrano prevalentemente sui componenti modello utilizzati come materia prima, e vi è solo un numero limitato di studi che utilizza biomassa reale, microalghe, fanghi di depurazione o acque reflue come materie prime.

2.5 Modelli HTL

2.5.1 Sfide e approcci nella modellazione HTL

L'HTL è un processo estremamente complesso in cui la biomassa subisce una serie di numerose reazioni chimiche che avvengono in ambiente acquoso ad alte temperature e pressioni.

Negli ultimi anni, il numero di pubblicazioni sull'HTL come tecnologia promettente per la conversione della biomassa è aumentato notevolmente; nonostante ciò, le conoscenze attuali risultano frammentarie. Per poter comprendere in maniera soddisfacente ciò che avviene durante il processo di HTL e poter prevedere gli effetti delle condizioni della liquefazione sul rendimento di bio-olio, si rende necessario comprendere al meglio i meccanismi di decomposizione dei componenti principali della biomassa. Essi hanno infatti comportamenti di decomposizione differenti e rendono difficile modellare accuratamente il processo. È possibile classificare la biomassa come secca o umida: la biomassa secca tiene in considerazione il quantitativo di cellulosa, emicellulosa e lignina; mentre nella classificazione umida i componenti caratterizzanti comprendono anche i lipidi, le proteine, e i carboidrati che racchiudono direttamente cellulosa ed emicellulosa. [30]

La cellulosa, rappresentata dalla formula generale $(C_6H_{10}O_5)_n$ (con $n \approx 10000$), è formata dal legame glicosidico β -1,4 tra unità di D-glucopiranosio; i monomeri di glucosio nella cellulosa sono legati tra loro attraverso legami idrogeno. Durante il processo HTL viene inizialmente degradata in monosaccaridi e oligosaccaridi grazie all'azione dell'acqua. I monosaccaridi decomposti sono convertiti in derivati furfurilici e successivamente, con l'aumento della temperatura di processo si formano anche aldeidi e acidi a piccole molecole. Tuttavia, i prodotti iniziali subiscono diverse reazioni di isomerizzazione, disidratazione, frammentazione e reazioni di condensazione che portano alla precipitazione della superficie della cellulosa, ostacolando l'accesso all'acqua con conseguente formazione di precipitati simili al carbone all'interno del reattore HTL. [31]

L'emicellulosa è composta da una varietà di zuccheri, tra cui xilosio, glucosio, mannosio e lattosio, e rappresenta il 20-40% della biomassa. La sua composizione varia a seconda del tipo di biomassa: nelle piante erbacee, ad esempio, è composta principalmente da xilano, mentre nelle piante legnose contiene principalmente mannosio e glucosio. Per via delle sue catene ramificate e della scarsa regolarità strutturale, l'emicellulosa ha una cristallinità inferiore rispetto alla cellulosa: si idrolizza facilmente già a temperature superiori ai 120°C. Durante l'idrolisi dell'emicellulosa avviene la decomposizione degli zuccheri, con meccanismi simili a quelli che si trovano nell'idrolisi della

cellulosa. È stato osservato che l'idrolisi dello xilano produce principalmente acidi carbossilici, furfurali e aldeidi già a temperature comprese tra i 235°C e i 300°C. [31]

La lignina è invece un biopolimero aromatico eterogeneo, rappresenta circa il 30% del carbonio organico presente sulla Terra ed è una delle poche fonti rinnovabili di composti aromatici presenti in residui agricoli e forestali. La lignina è composta principalmente da sub-unità di fenilpropano metossilate legate attraverso legami C-C e C-O-C. Il processo di HTL frammenta la lignina in una serie di derivati fenolici e può convertirla ulteriormente in H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ed altri frammenti a basso peso molecolare. Durante l'HTL, la frammentazione della lignina avviene attraverso idrolisi e rottura dei legami C-O-C e C-C, reazioni di demetossilazione, alchilazione e condensazione. Tuttavia, queste reazioni competono tra loro e portano alla formazione di composti aromatici pesanti. [31]

Per quanto riguarda la caratterizzazione della biomassa umida, oggetto di questa tesi, si tengono invece in considerazione anche i lipidi e le proteine. I lipidi sono composti organici costituiti da grassi, oli, ormoni e specifici componenti delle membrane, caratterizzati dalla loro natura idrofobica. I trigliceridi (TAGs) sono una miscela di tri-esteri di acidi grassi e glicerolo, e costituiscono la porzione maggiore dei lipidi. A temperatura ambiente, i grassi sono immiscibili con i solventi, ma diventano polari con l'aumento della temperatura dissolvendosi sempre più facilmente per via della costante dielettrica dell'acqua alle condizioni sub-critiche.

Le proteine sono costituite da catene peptidiche, ed i loro polimeri di aminoacidi sono i principali prodotti della frammentazione microbica o algale. Conseguentemente, la natura delle proteine è estremamente eterogenea, e la frammentazione degli aminoacidi risulta piuttosto complessa. [29] Le differenze di comportamento tra i componenti della biomassa rendono quindi estremamente difficile l'applicazione di un unico modello cinetico universale. Inoltre, le diverse interazioni tra queste componenti possono portare ad effetti sinergici o antagonisti, influenzando le rese e la qualità del bio-olio.

Per poter far fronte a queste sfide, sono stati sviluppati diversi approcci di modellazione, dai modelli cinetici classici che si pongono l'obiettivo di ripercorrere i percorsi di reazione della biomassa per poterne prevedere il comportamento durante il processo, ai modelli empirici e di machine learning che cercano invece di prevedere le rese senza necessariamente spiegare i meccanismi alla base del processo. Nel seguito di questa sezione verranno analizzati i principali approcci ed il ruolo centrale dei modelli cinetici. Infatti, per quanto i modelli cinetici siano fondamentali per poter comprendere i meccanismi chimici che stanno alla base della decomposizione della biomassa e il complesso network di reazioni che si verifica durante l'HTL, i modelli empirici ed i modelli di machine learning hanno dimostrato una notevole efficacia nelle previsioni delle rese e nell'ottimizzazione delle condizioni operative del processo.

2.5.2 Modelli empirici e di Regressione Statistica

I modelli empirici e di regressione statistica si basano sui dati sperimentali per sviluppare relazioni matematiche tra le condizioni di processo e le rese dei prodotti, senza approfondire necessariamente i percorsi di reazione sottostanti.

Tra gli approcci più diffusi si può trovare la Response Surface Methodology (RSM) utilizzata in combinazione con la Central Composite Design (CCD) da Hussain et al. (2023) per ottimizzare la produzione di bio-olio e bio-carbone da *Citrus Maxima* peel. [32]

La RSM è un insieme di tecniche statistiche e matematiche utilizzate per modellare ed ottimizzare processi complessi. In generale, l'obiettivo della RSM è di identificare la relazione tra le variabili indipendenti (temperatura, tempo di residenza, concentrazione della biomassa) e le variabili dipendenti o risposte (resa di bio-olio e di bio-carbone) con lo scopo di trovare le condizioni ottimali per massimizzare o minimizzare una determinata risposta. Vengono utilizzati modelli polinomiali del secondo ordine per descrivere il comportamento del sistema e poter rappresentare le interazioni tra le variabili. Attraverso la combinazione con la CCD, questo approccio permette di ridurre il numero di

esperimenti necessari, selezionando un numero ridotto di esperimenti strategici per trovare le condizioni ottimali. Nel caso in esame analizzato da Hussain et al. (2023), volendo ottimizzare temperatura, tempo di residenza e concentrazione di biomassa, l'approccio CCD ha permesso di testare solamente un numero limitato di esperimenti e combinazioni fondamentali, evitando di testare sperimentalmente tutte le combinazioni di parametri. I risultati condotti da questo studio hanno dimostrato un'elevata accuratezza predittiva del modello sviluppato, con una minima discrepanza tra i valori previsti ed effettivi.

Nello studio di Yang et al. (2019), per creare un modello predittivo della resa è stato invece utilizzato un approccio basato su Simplex-Centroid Mixture Design. Si tratta di un metodo statistico avanzato di ottimizzazione delle miscele, già ampiamente usato nell'industria e nella ricerca chimica per progettare esperimenti con più componenti variabili. Attraverso la combinazione delle variabili di processo e della composizione della biomassa, l'analisi permette di selezionare le interazioni più significative tra le componenti. I risultati mostrano che l'HTL di biomasse con alte percentuali di lipidi generano rese più elevate di bio-olio, mentre alte percentuali di carboidrati e lignina incrementano la formazione di residuo solido. Anche in questo caso il modello ha riportato delle predizioni sufficientemente accurate. [33]

Un ulteriore approccio di tipo empirico è stato quello utilizzato nello studio condotto da Arturi et al. (2016), in cui sono state applicate diverse tecniche di analisi multivariante su un dataset di esperimenti HTL per identificare i fattori chiave che influenzano la resa. Nello specifico i metodi applicati includono:

- Analisi delle Componenti Principali (PCA) utilizzata per ridurre le dimensioni del set di dati ed individuare dei pattern significativi;
- Regressione PLS-R (Partial Least Squares Regression), ovvero un modello di regressione avanzato;
- ANOVA (Analysis of Variance) utilizzata per testare quali variabili di processo influenzano maggiormente la produzione di bio-olio.

I risultati di questo studio hanno identificato la composizione della biomassa come variabile più importante nella determinazione delle rese, quindi più influente della temperatura e del tempo di residenza. Inoltre, viene evidenziato che anche la velocità di riscaldamento risulta essere un parametro cruciale in quanto un riscaldamento rapido favorisce una maggiore resa in bio-olio, mentre un riscaldamento più lento favorisce la conversione a prodotto acquoso e solido. [34]

Rispetto ai modelli cinetici, questa tipologia di approccio fornisce dei risultati accurati con un minor numero di assunzioni, sebbene siano modelli validi solamente per il range di condizioni sperimentali utilizzato durante il training del modello.

2.5.3 Modelli di Machine Learning

Negli ultimi anni anche l'applicazione del Machine Learning (ML) ha suscitato notevole interesse, grazie alla capacità di fornire delle previsioni accurate sulle rese attraverso l'analisi di grandi dataset sperimentali. I modelli di ML utilizzano un approccio basato sull'analisi statistica e sullo sviluppo di algoritmi per costruire modelli predittivi e identificare le correlazioni tra i vari parametri di processo e le rese di prodotto, basandosi su dati sperimentali già esistenti.

Qian et al. (2023) hanno condotto uno studio in cui hanno utilizzato alcuni algoritmi di machine learning (Random Forest e Gradient Boosting Regression) per prevedere le rese del processo di HTL, partendo da un dataset di 226 esperimenti. [35]

Un ulteriore studio interessante e che ha ottenuto notevoli risultati, è quello condotto da Shafizadeh et al. (2022), in cui si propone un approccio di ottimizzazione automatizzata dell'HTL in grado di prevedere la resa dei prodotti ottenuti e contemporaneamente ottimizzare le condizioni operative per massimizzare la produzione del bio-olio. L'addestramento degli algoritmi di machine learning è stato eseguito su un set di 650 dati sperimentali, ottenendo le migliori prestazioni per il Gaussian Process Regression (GPR) con un R^2 di 0.95 per la fase oleosa. [35]

L'uso di modelli che si basano sul machine learning permette di:

- Analizzare grandi set di dati sperimentali, permettendo di identificare pattern complessi tra parametri di processo e rese;
- Predire le rese con elevata precisione;
- Identificare i fattori che influiscono maggiormente sul processo.

Essi rappresentano quindi un approccio alternativo ai modelli empirici e chimici, ma non forniscono informazioni sui meccanismi alla base del processo, bensì si limitano a trovare delle correlazioni tra i dati di input ed output. Inoltre, è necessario considerare che la loro affidabilità dipende fortemente dalla qualità dei dati sperimentali su cui viene addestrato il modello. Essi possono essere quindi considerati complementari ai modelli cinetici, per consentire un miglioramento della predittività ma permettendo di mantenere un'approfondita analisi con la chimica del processo.

Nella prossima sezione verranno analizzati nel dettaglio i principali modelli cinetici sviluppati in letteratura ed analizzati nel corso di questa tesi.

2.5.4 Modelli Cinetici

Sebbene i modelli empirici e di machine learning abbiano dimostrato un'elevata capacità predittiva, essi non forniscono una descrizione dettagliata dei meccanismi di conversione della biomassa. La modellazione cinetica è per questo motivo, essenziale per comprendere le trasformazioni chimiche ed i percorsi di reazione a cui è sottoposta la biomassa durante l'HTL, e poter prevedere l'evoluzione delle specie nel tempo. Attraverso i modelli cinetici è infatti possibile:

- Descrivere i diversi percorsi di reazione dei componenti della biomassa;
- Prevedere l'evoluzione delle specie chimiche nel tempo ed analizzare quindi gli stadi intermedi di reazione;
- Integrare aspetti termodinamici e cinetici, consentendo una comprensione più dettagliata ed approfondita del processo.

Questa tipologia di modelli si basa sull'utilizzo di equazioni differenziali, che descrivono l'evoluzione delle componenti della biomassa nel tempo attraverso le diverse espressioni di velocità di reazione, rappresentando le reazioni chimiche principali e le loro interazioni.

Per lo sviluppo di un modello cinetico è fondamentale identificare le reazioni dei macronutrienti principali della biomassa, ovvero stabilire con più precisione possibile i percorsi di reazione che avvengono durante l'HTL. Quindi in generale, come visto nella sezione precedente, depolimerizzazione dei componenti, idrolisi, decomposizione e ricombinazione.

Successivamente è necessario modellare le reazioni, quindi definire le equazioni cinetiche che tipicamente assumono una cinetica del primo ordine:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i C_i \quad (1)$$

Dove C_i è la concentrazione dell'i-esima specie chimica, k_i è la costante di velocità di reazione, t è il tempo di reazione.

Una delle fasi più complesse e critiche della modellazione cinetica è la determinazione dei parametri cinetici da utilizzare nelle equazioni, ovvero nello specifico delle costanti di velocità di reazione k_i specifiche per ogni reazione considerata, e le energie di attivazione E_a .

I modelli cinetici presenti in letteratura si differenziano in base a come descrivono i percorsi di reazione ed alle assunzioni considerate. Sono state sviluppate diverse strategie di modellazione per catturare i meccanismi fondamentali del processo e migliorare la capacità predittiva. Di seguito vengono presentati alcuni approcci principali alla modellazione cinetica con particolare attenzione ai network di reazione selezionati per descrivere la trasformazione della biomassa.

Wang et al. (2023) nel loro studio hanno sviluppato un modello cinetico globale basato sulla composizione chimica della biomassa lignocellulosica che descrive la degradazione secondo un

insieme di reazioni parallele e indipendenti. il network di reazioni proposto dal modello include i seguenti passaggi principali:

- Degradazione della cellulosa ed emicellulosa:
 - I due biopolimeri di idrolizzano a zuccheri C5 e C6 subendo poi isomerizzazione, degradazione e disidratazione;
 - Si formano degli intermedi instabili quali C2-C4 e alcoli C2-C4;
 - Gli intermedi possono confluire nei prodotti dell'HTL di fase acquosa, bio-olio e residuo solido.
- Degradazione della lignina:
 - Si verifica l'idrolisi e la depolimerizzazione portando alla formazione di monomeri ed oligomeri fenolici.
 - I composti intermedi formatici possono condensare e convogliare nella fase oleosa, o degradarsi ulteriormente a produrre gas o componenti solubili nella fase acquosa, o ancora ripolimerizzare generando residuo solido.

La rappresentazione grafica dei percorsi di reazione di questo modello è riportata nella seguente Figura 2.16:

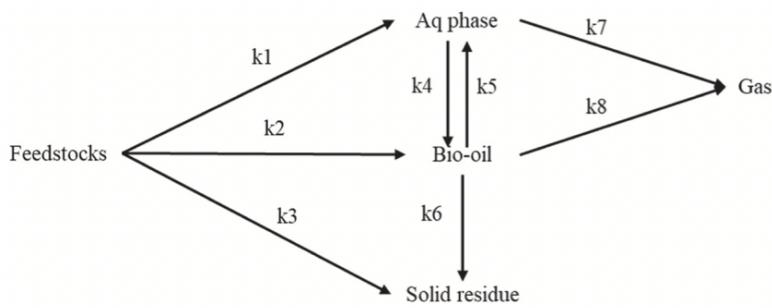


Figura 2.16. Network di reazioni proposto per l'HTL di biomassa lignocellulosica. [38]

La rete di reazioni è modellata attraverso cinetiche del primo ordine, ed è riportata nell'Appendice Sezione A. Il sistema è costituito da 5 equazioni differenziali che permettono di valutare l'evoluzione delle frazioni di prodotto dell'HTL e dell'alimentazione.

I parametri cinetici ovvero il fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione sono stati utilizzati per calcolare le costanti di velocità e conseguentemente le velocità di reazione, e sono stati ottenuti minimizzando l'errore tra i dati sperimentali ed i risultati del modello secondo il metodo dei minimi quadrati non lineare.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Dove A è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura.

Il limite principale relativo a questo modello è che non tiene conto di reazioni secondarie e delle possibili interazioni tra i componenti della biomassa. Inoltre è applicabile solo a biomasse lignocellulosiche.

Il modello sviluppato da Sheehan and Savage (2016) considera la composizione biochimica delle microalghe, quindi il contenuto di lipidi, proteine e carboidrati, e le loro interazioni per prevedere la resa di bio-olio.

Il modello considera le seguenti reazioni:

- Conversione primaria in cui le tre biomolecole (proteine, carboidrati e lipidi) si decompongono in prodotti della fase acquosa e in bio-olio;

- Inter-conversioni tra le fasi in cui componenti della fase acquosa possono passare alla fase oleosa e viceversa;
- Formazione della fase gassosa, in quanto sia la fase acquosa che quella oleosa possono decomporsi ulteriormente in prodotti gassosi. [40]

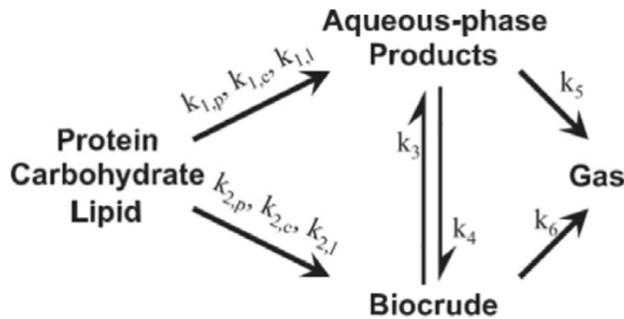


Figura 2.17. Network di reazioni per l'HTL delle microalghe [40].

Le reazioni sono basate anche in questo caso su cinematiche del primo ordine, e sono riportate nell'Appendice Sezione B.

Per ricavare i parametri cinetici è stato utilizzato in questo caso un approccio di regressione non lineare. Da essi è possibile osservare che la conversione delle proteine in bio-olio è la favorita rispetto alle conversioni in bio-olio delle altre biomolecole, in quanto l'energia di attivazione è la più bassa. In generale il modello permette di prevedere che le microalghe ricche di proteine e lipidi producono delle rese maggiori di bio-olio rispetto alle microalghe con quantità più elevate di carboidrati. Inoltre, il modello è stato esteso per includere le interazioni tra proteine, carboidrati e lipidi, valutando ulteriori percorsi di reazione. Tuttavia, non sono stati riscontrati miglioramenti significativi nelle previsioni, bensì il modello mostra una migliore correlazione con i dati sperimentali nel caso in cui non sono valutate le interazioni. Da questa informazione si può dedurre che le interazioni tra le biomolecole risultano essere meno influenti del previsto, indicando che ogni componente segue prevalentemente il proprio percorso di conversione. [40]

Un ulteriore studio analizzato nel corso di questa tesi è quello di Haarlammer et al. (2023), che sviluppa un modello cinetico per la conversione idrotermale dei rifiuti alimentari. Il network di reazioni sviluppato in questo studio è molto ampio, ed è riportato nella seguente Figura 2.18.

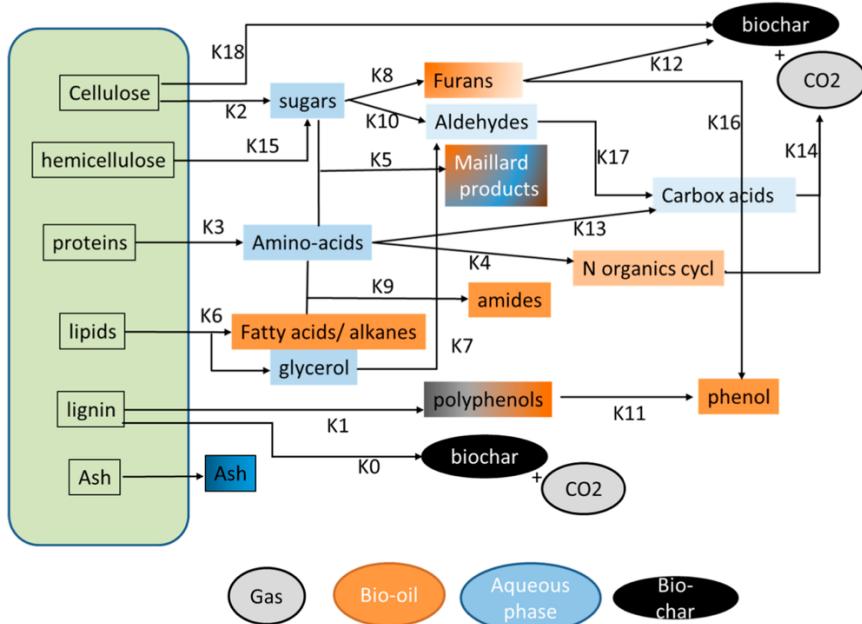


Figura 2.18. Meccanismo di reazione proposto per l'HTL di scarti alimentari [38]

Le reazioni proposte in questa modellazione sono suddivise in 3 categorie principali: reazioni di decomposizione primaria, reazioni di conversione intermedia, reazioni di conversione finale. Le reazioni di decomposizione primaria includono le reazioni che portano alla scissione dei principali componenti della biomassa in composti più semplici, e sono composte da:

- Idrolisi delle proteine in amminoacidi;
- Idrolisi della cellulosa e dell'emicalculosa in zuccheri semplici;
- Idrolisi dei lipidi che vengono scomposti in acidi grassi liberi e glicerolo.

Le reazioni di decomposizione intermedia trasformano i prodotti della decomposizione primaria in composti più reattivi ed instabili, il che rende difficile modellarne l'evoluzione attraverso equazioni semplici. Prevedono:

- Decarbossilazione e deaminazione degli amminoacidi che formano composti azotati volatili e rilasciano ammoniaca;
- Disidratazione e retro-aldolizzazione degli zuccheri a formare furfurale ed HMF;
- Decarbossilazione degli acidi grassi che vengono convertiti in idrocarburi.

Le reazioni di conversione finale portano alla formazione dei prodotti finali del processo HTL, e comprendono:

- Reazione di Maillard tra amminoacidi e zuccheri che produce composti aromatici azotati, influenzando la qualità del bio-olio;
- Polimerizzazione dei furfurali in bio-carbone;
- Idrogenazione degli alcheni in idrocarburi più stabili che contribuiscono alla resa di bio-olio.

Il modello sviluppato in questo studio rappresenta un passo in avanti nella modellazione della conversione idrotermale degli scarti alimentari. Esso permette di migliorare la resa predittiva rispetto ai modelli precedenti attraverso un approccio basato sulla composizione biochimica della biomassa, che tiene conto delle diverse reattività di proteine, carboidrati e lipidi, ed attraverso una rete di equazioni estremamente dettagliata che permette di descrivere in modo più accurato la formazione di prodotti intermedi e finali.

Di seguito è riportata una Tabella riassuntiva e comparativa dei modelli cinetici citati in questo lavoro di tesi (Tabella 7).

Tabella 7. Tabella comparativa dei modelli cinetici.

Modello	Biomassa di riferimento	Network di reazioni	Metodo di determinazione dei parametri	Limiti
<i>Wang et al. (2023) [33]</i>	Biomasse lignocellulosiche	Idrolisi, degradazione, condensazione	Minimi quadrati non lineari	Non considera interazioni tra i componenti
<i>Sheehan and Savage (2016) [35]</i>	Microalghe	Decomposizione primaria, interconversione tra le fasi	Regressione non lineare	Scarso effetto delle interazioni tra biomolecole
<i>Haarlammer et al. (2021) [34]</i>	Rifiuti alimentari	Idrolisi, decarbossilazione, polimerizzazione	Solutore Runge-Kutta, validazione con ampio dataset	Difficoltà nella modellazione della fase acquosa

Il presente lavoro di tesi fa riferimento all'articolo di Shia & Yu (2023), che propongono un modello cinetico dettagliato per l'HTL delle microalghe, sviluppando un framework più generale rispetto ai modelli precedenti. [41] Esso si sviluppa su 55 composti modello e 41 reazioni individuali per descrivere la complessa rete di trasformazioni chimiche a cui è sottoposta la biomassa durante l'HTL, e viene validato su un ampio set di dati sperimentali (160 punti di resa del bio-olio) coprendo un ampio intervallo di condizioni operative (temperatura: 250-400°C, tempo di reazione: 15-90 minuti). [42]

Il modello si basa sulla composizione biochimica della biomassa, e quindi sulla suddivisione nei 3 composti principali di carboidrati, proteine e lipidi, ognuno rappresentato da composti modello selezionati: glucosio per i carboidrati, amminoacidi per le proteine, acidi grassi per i lipidi.

Il network di reazioni include:

- Reazioni primarie di decomposizione (idrolisi, scissione dei macronutrienti);
- Reazioni intermedie di trasformazione (conversione degli intermedi);
- Reazioni di conversione finali (generazione delle 4 fasi di bio-olio, fase acquosa e gassosa);
- Reazioni di Maillard analizzate in maniera approfondita, che tengono conto delle interazioni tra proteine e zuccheri, fondamentali per le biomasse ricche di proteine e carboidrati.

Il modello segue una cinetica del primo ordine, descritta dall'equazione di Arrhenius, ed i parametri cinetici (k_0 e E_a) sono ottimizzati attraverso regressione non lineare.

Il modello di Shia & Yu (2023) costituisce il riferimento principale per la modellazione sviluppata in questa tesi per diverse ragioni:

- Struttura flessibile e modulare dal momento che il network di reazioni è estremamente dettagliato e più ampio rispetto ai modelli precedenti, il che garantisce una maggiore adattabilità a biomasse diverse se associata ad un'appropriata analisi dei parametri cinetici;
- Inclusione delle reazioni di Maillard, raramente considerate, che permettono una migliore predizione della distribuzione dei prodotti in biomasse ricche di proteine e carboidrati come nel caso della biomassa analizzata in questa tesi;
- Validazione su un ampio set di dati sperimentali, coprendo un intervallo operativo esteso e migliorando le predizioni rispetto ad altri approcci presenti in letteratura;
- Approccio rigoroso nella determinazione dei parametri cinetici.

Nella prossima sezione verranno approfonditi i dettagli sulle reazioni considerate e sui parametri cinetici adottati.

Sebbene i modelli cinetici trattati ed analizzati presentino una buona accuratezza nella predizione delle rese per specifiche biomasse, l'estensione ad altre alimentazioni rimane una sfida aperta. Il problema principale riscontrato nell'utilizzo dei modelli cinetici, infatti, è relativo alla specificità

rispetto alla biomassa utilizzata per il loro sviluppo, cioè alla difficoltà di generalizzare un modello a più biomasse con una composizione diversificata. Molti modelli, incluso quello utilizzato in questa tesi, richiedono un'accurata calibrazione dei parametri cinetici per essere applicati in modo più generale. Questo è un problema ampiamente discusso in letteratura, che deriva da alcuni fattori chiave del processo e da diverse semplificazioni che vengono adottate per lo sviluppo del modello. Uno degli approcci più comuni nei modelli cinetici dell'HTL prevede che la biomassa sia considerata come una combinazione di componenti principali, quindi lipidi, proteine e carboidrati, o cellulosa, emicellulosa e lignina. Sulla base di questa valutazione essi vanno a modellare separatamente i percorsi di decomposizione e ricombinazione di ciascun componente, assumendo quindi delle reazioni parallele indipendenti. Ciò può non essere vero quando si verificano interazioni sinergiche tra i diversi composti, che possono influenzare e modificare la cinetica del processo. Tale assunzione rappresenta un primo ostacolo nella capacità di un modello di prevedere accuratamente le rese in condizioni operative e composizioni di biomasse variabili. Un primo esempio di tale limite è riportato nello studio condotto da Valdez et al. (2014) in cui il modello cinetico sviluppato per le microalghe, specificatamente per la specie delle *Nannochloropsis sp.* è stato modificato per valutare l'applicazione su ulteriori specie (*Chlorella protothecoides* e *Scenedesmus sp.*) rispondendo con delle notevoli variazioni fino al 42% rispetto ai dati previsti delle rese in bio-olio. [37]

Lo studio portato avanti da Wang et al. (2023), fornisce un quadro piuttosto approfondito e dettagliato della cinetica globale dell'HTL per le biomasse lignocellulosiche, sviluppando un modello il più generale possibile per prevedere le rese di prodotto in funzione della composizione e delle condizioni operative. Questo approccio si propone di essere generalizzabile a diverse biomasse lignocellulosiche, ovvero segatura di bamboo, stocchi di mais e segatura di pino, mettendo in luce alcune interazioni tra i componenti che vanno ad alterare la cinetica del processo. È stato osservato infatti che:

- La lignina può inibire la reazione di decomposizione della cellulosa portando ad una produzione di residuo solido maggiore. [38]
- Gli acidi organici prodotti a seguito della decomposizione dei carboidrati possono influire la depolimerizzazione della lignina, agendo da catalizzatore e accelerando quindi la formazione di bio-olio. [38]
- La decomposizione delle proteine rilascia composti azotati che incidono sulla qualità del bio-olio, modificando la composizione ed il profilo dei prodotti ottenuti dal processo. [39]

Un ulteriore fattore da considerare riguarda l'influenza delle condizioni operative, relativamente al fatto che i modelli sono sviluppati e validati per intervalli di temperatura specifici, e spesso quando applicati a condizioni diverse non riescono a mantenere un'elevata accuratezza.

Lo studio di Sheehan and Savage (2017) sviluppa un modello per l'HTL delle *Nannochloropsis sp.*, ed è stato validato per un intervallo di temperature tra i 250 ed i 400°C. Si è notato che modificando le temperature e testando il modello per tempi di residenza molto brevi, tipici di un processo fast (1-5 minuti), le rese predette mostravano delle discrepanze significative rispetto ai dati sperimentali.[40]

Anche il modello sviluppato per l'HTL di fanghi di depurazione da Maqbool et al. (2024) a 300°C, mostra come il modello si discosti dalle predizioni a temperature superiori di 350°C in quanto diventano predominanti le reazioni di gassificazione secondarie, e andando a modificare quindi le previsioni ottenute a 300°C. [41]

Questi aspetti, che analizzano solo una parte del problema, mettono in luce la difficoltà nella generalizzazione ed applicazione di un modello cinetico a scenari diversi senza una revisione dei parametri cinetici per le diverse biomasse e condizioni operative.

Per cercare di superare il problema della specificità dei modelli cinetici e la loro difficoltà di poter essere generalizzati a biomasse con composizioni differenti, sono stati proposti diversi approcci in letteratura. Tra le strategie suggerite più promettenti vi sono:

- L'integrazione della modellazione cinetica con modelli empirici, in modo da affinare le previsioni sulle rese di prodotto adattando i parametri cinetici ai dati sperimentali di diverse biomasse, migliorando la capacità predittiva del modello di partenza senza agire sulla ridefinizione del network di reazione.
- L'accoppiamento con algoritmi di machine learning in modo da correggere matematicamente gli errori di predizione dei modelli cinetici e da renderli adattabili a condizioni operative variabili. Il modello sviluppato da Qian et al. (2023) sperimenta questo accoppiamento, ottimizzando il modello cinetico attraverso l'utilizzo dell'algoritmo Random Forest e portando ad una riduzione significativa dell'errore di predizione. [31] L'utilizzo di modelli di machine learning richiede però una fase di training del modello su un ampio set di dati: più è ampio e variabile, più il modello sarà adattabile.
- L'ampliamento dei network di reazione attraverso l'inclusione di reazioni secondarie ed eventuali interazioni catalitiche per cercare di ottenere una rappresentazione il più dettagliata possibile delle interazioni tra i componenti della biomassa. Questa strategia richiede tuttavia un ampio set di dati per la validazione.

Nonostante lo sviluppo di modelli cinetici abbia portato ad un buon livello di accuratezza nelle previsioni per biomasse specifiche, l'applicabilità su scala più ampia e la capacità di generalizzazione rimangono limitate. Il futuro della modellazione HTL richiede l'approccio di sistemi ibridi adattivi, in cui i parametri cinetici sono aggiornati dinamicamente tramite algoritmi di machine learning permettendo una flessibilità maggiore nell'applicazione a diverse biomasse e a condizioni operative variabili. Ulteriormente, l'integrazione con strumenti di simulazione di processo come Aspen Plus permetterebbe di migliorare la scalabilità industriale e fornire un supporto più concreto per l'ottimizzazione operativa.

3. MODELLAZIONE DEL PROCESSO DI HTL

Nelle sezioni precedenti è stato evidenziato come negli ultimi anni, l'HTL abbia ricevuto un crescente interesse grazie alla sua capacità di convertire biomasse umide in bio-olio, evitando i costi energetici dovuti dell'essiccazione. Tuttavia, nonostante i numerosi studi condotti su biomasse di diversa natura e su un'ampia gamma di condizioni operative, la comprensione dei meccanismi di reazione che regolano la conversione della biomassa rimane ancora parziale.

In particolare, i parametri operativi come la temperatura, il tempo di reazione e il rapporto biomassa/solvente influenzano in modo significativo il comportamento delle reazioni chimiche che si verificano durante il processo, e di conseguenza le rese e le caratteristiche del bio-olio.

Nonostante in letteratura esistano diversi modelli cinetici per l'HTL, molti di essi risultano eccessivamente generici nell'analisi dei percorsi di reazione. Altri modelli, pur offrendo una suddivisione più dettagliata, presentano delle semplificazioni che non permettono di catturare le interazioni tra i composti, limitandone l'applicabilità a biomasse specifiche.

In questa sezione della tesi sarà descritto in dettaglio il modello cinetico sviluppato, illustrando le reazioni considerate per la decomposizione della biomassa, le ipotesi adottate per semplificare il sistema e le equazioni fondamentali che lo governano. Il modello è stato sviluppato con l'obiettivo principale di prevedere le rese di prodotto in funzione delle condizioni operative, valutando l'evoluzione delle frazioni di prodotto generate dal processo di HTL. Nella sezione dedicata alla modellazione matematica saranno riportate le costanti cinetiche utilizzate, e le modalità con cui il modello è stato implementato in MATLAB. Successivamente, verranno discusse le principali criticità e gli aspetti migliorabili del modello a seguito della sua validazione eseguita su diversi livelli.

Il modello cinetico sviluppato in questo lavoro di tesi è stato adattato dal modello preesistente presentato da Shia & Yu (2023) per l'HTL di microalghe. [38] La scelta di questo modello di partenza è stata motivata dal fatto che esso include un'analisi dei percorsi di reazione estremamente dettagliata, che non si limita a rappresentare in modo generico la conversione della biomassa nelle diverse fasi ma analizza esplicitamente la decomposizione dei singoli macro-costituenti. Tale approccio ha permesso di considerare le trasformazioni specifiche della biomassa partendo dalla conoscenza della sua composizione biochimica, e consequentemente di fornire una rappresentazione più accurata del processo rispetto ai modelli più semplificati.

Tuttavia, il modello presenta alcune limitazioni che devono essere attentamente valutate per garantire un'applicabilità più ampia.

La prima limitazione riguarda l'adattabilità ad un diverso tipo di biomassa, problema ampiamente discussa anche nella sezione precedente. Il modello di riferimento viene sviluppato per biomassa algale con una composizione biochimica specifica composta prevalentemente da lipidi e proteine. Per biomasse ricche di carboidrati, come gli scarti agro-industriali, è necessaria una validazione del modello attraverso il confronto con dati sperimentali e con il modello di partenza per una comprensione ed analisi completa del suo comportamento su biomasse note. In questo modo si potrà poi valutare l'applicazione a feedstock differenti, con la consapevolezza dei limiti del modello e di una fase di adattamento e ottimizzazione necessari. Nel modello di riferimento sono incluse le reazioni di Maillard tra zuccheri ed aminoacidi, e con delle variazioni significative della composizione esse contribuiscono fortemente ad influenzare la resa del bio-olio e la distribuzione delle diverse specie. Quindi, l'identificazione di eventuali criticità nelle reazioni sarà essenziale per migliorare l'applicabilità del modello. Questa criticità sarà affrontata in maniera più dettagliata nella successiva sezione di Validazione.

Un secondo limite del modello estremamente rilevante riguarda il parametro di processo del carico di solido. È infatti necessario considerare che il modello è stato sviluppato sulla base di dati sperimentali ottenuti con una concentrazione di solido del 15%, il che rappresenta una condizione sperimentale fondamentale da cui sono stati poi derivati i parametri cinetici. Ciò implica che i

parametri cinetici ottenuti tramite regressione non lineare considerati in questo modello, incorporano implicitamente tale condizione, e di conseguenza essi potrebbero non essere altrettanto validi per carichi di solido significativamente differenti. Sebbene in letteratura non esistano modelli cinetici che tengano conto di una generalizzazione del rapporto biomassa/solvente, è noto però che questo parametro abbia un impatto significativo sulle rese. In generale, una maggiore quantità di solido nel processo di HTL tende a:

- Incrementare la resa di residuo solido per via di una maggiore concentrazione di solido, che favorisce la formazione di prodotti di condensazione secondaria;
- Ridurre la resa di bio-olio per via di effetti di inibizione del mass-transfer o a seguito di cambiamenti nella reattività del sistema;
- Modificare la composizione della fase acquosa.

Alla luce di queste limitazioni, è necessaria una successiva fase di analisi critica delle reazioni con l'obiettivo di identificare le eventuali discrepanze tra il modello e le osservazioni sperimentali.

Questo consentirà di valutare l'adattabilità del modello a biomasse diverse con composizioni differenti, soprattutto quelle ricche di carboidrati. È necessario analizzare l'influenza delle reazioni di Maillard e delle interazioni tra carboidrati e proteine sulle rese.

Inoltre, individuare interazioni trascurate o semplificazioni eccessive può contribuire a migliorare la qualità delle previsioni del modello. Questa problematica verrà approfondita nella sezione 3.3 dedicata alla Validazione e nella sezione 3.4 dedicata all'Analisi di sensibilità.

3.1 Modello cinetico

Il primo passo per proporre un modello rigoroso per il processo HTL è sviluppare una cinetica di reazione dettagliata. Lo sviluppo delle cinematiche di reazione si basa sulla caratterizzazione della biomassa in tre macro-componenti: carboidrati, proteine e lipidi. Per ciascun macro-componente sono stati selezionati dei composti modello rappresentativi.

I carboidrati sono stati modellati utilizzando la cellulosa (CELL), poiché è una delle principali componenti della parete cellulare. In letteratura, la cellulosa (formula molecolare $(C_6H_{10}O_5)_n$) o il suo monomero, il glucosio (formula molecolare $C_6H_{10}O_5$), sono stati ampiamente utilizzati per rappresentare i carboidrati nell'analisi della reazione HTL.

Per quanto riguarda le proteine, sono state inizialmente identificate 21 specie di aminoacidi, successivamente suddivisi in 7 gruppi in base alla loro struttura, e per ciascun gruppo è stato scelto un composto modello rappresentativo al fine di descrivere il percorso di reazione in modo più completo. I dettagli delle specie individuate sono forniti nella Figura 3.1, e i composti modello scelti sono rispettivamente: glicina (GLYS), acido aspartico (ASPS), serina (SERS), fenilalanina (PHES), metionina (METS), arginina (ARGS) e prolina (PROS). Considerando questi composti modello, è stato possibile elaborare un percorso di reazione che descriva la decomposizione delle proteine.

Functional group	Amino acid	Representative compound	Functional group	Amino acid	Representative compound
Aliphatic	Alanine		Sulfur	Methionine	
	Glycine			Cysteine	
	Valine	Glycine	Aromatic	Phenylalanine	
	Leucine			Tyrosine	Phenylalanine
	Isoleucine			Tryptophan	
	Aspartic acid			Lysine	
	Glutamic acid	Aspartic acid		Arginine	Arginine
	Threonine			Histidine	
	Hydroxyl		Heterocyclic	Proline	Proline
	Serine	Serine			

Figura 3.19. Classificazione di aminoacidi e componenti rappresentativi selezionati. [37]

I componenti lipidici invece sono classificati in base alla loro decomponibilità in ambiente alcalino: quelli che possono essere composti rientrano negli acidi grassi (FA, Fatty Acids), principalmente catene lunghe di idrocarburi saturi/insaturi con 16 o più atomi di carbonio; gli altri sono classificati come materiale insaponificabile (UM, Unsaponifiable Matter), e includono tipicamente idrocarburi pesanti (16-30 atomi di carbonio), fitoli e steroli. La caratterizzazione dei lipidi e dei loro derivati prevede un rapporto in peso tra acidi grassi (FA) e insaponificabili (UM) come segue, in accordo con la letteratura: 87,5% in peso di FA e 12,5% in peso di UM.

Per rappresentare gli acidi grassi sono stati scelti l'acido palmitico (TRIC16S) con 16 atomi di carbonio, l'acido stearico (TRIC18S) con 18 atomi di carbonio e l'acido nonadecilico (TRIC19S) con 19 atomi di carbonio; mentre per rappresentare gli insaponificabili sono stati selezionati l'1-esacosene (HEXS) ($C_{26}H_{52}$), il fitolo (PHYS) ($C_{20}H_{40}O$) e il colesterolo (CHOLS) ($C_{27}H_{46}O$).

Oltre ai tre macro-costituenti, la biomassa contiene anche ceneri. Le ceneri includono vari tipi di ossidi metallici, e per semplicità, in questo modello sono state rappresentate considerando l'ossido di calcio (CaO).

Nella Tabella 8 sono riportate tutte le specie coinvolte nel modello cinetico, sia le specie iniziali che quelle intermedie.

Tabella 8. Specie considerate nel modello cinetico.

No.	Compounds	ID	Formula
Nonconventional components			
1	Biomassa	BIOM	
Solid components			
2	Cellulosa [s]	CELL	$C_6H_{10}O_5$
3	Metionina [s]	METS	C_5H_9NOS
4	Fenilalanina [s]	PHES	C_9H_9NO
5	Prolina [s]	PROS	C_5H_7NO
6	Acido aspartico [s]	ASPS	$C_4H_5NO_3$
7	Glicina [s]	GLYS	C_2H_3NO
8	Serina [s]	SERS	$C_3H_5NO_2$

9	Arginina [s]	ARGS	$C_6H_{12}N_4O$
10	Acido palmitico [s]	TRIC16S	$C_{51}H_{98}O_6$
11	Acido stearico [s]	TRIC18S	$C_{57}H_{110}O_6$
12	Metile stearatico [s]	TRIC 19S	$C_{60}H_{116}O_6$
13	1-Hexacosene [s]	HEXS	$C_{26}H_{52}$
14	Fitolo [s]	PHYS	$C_{20}H_{40}O$
15	Colesterolo [s]	CHOLS	$C_{27}H_{46}O$
16	Ossido di Calcio	CAO	CaO
17	Char	CHAR	C

Conventional compounds

18	Glucosio	GLU	$C_6H_{12}O_6$
19	Fruttosio	FRU	$C_6H_{12}O_6$
20	Furfurale	FUR	$C_5H_4O_2$
21	5-HMF	HMF	$C_6H_6O_3$
22	Formaldeide	FORM	CH_2O
23	Acido acetico	AA	$C_2H_4O_2$
24	Diossido di carbonio	CO ₂	CO_2
25	Monossido di carbonio	CO	CO
26	Metano	CH ₄	CH_4
27	Idrogeno	H ₂	H_2
28	Acqua	H ₂ O	H_2O
29	Metionina	MET	$C_5H_{11}NO_2S$
30	Fenilalanina	PHE	$C_9H_{11}NO_2$
31	Prolina	PRO	$C_5H_9NO_2$
32	Acido aspartico	ASP	$C_4H_7NO_4$
33	Glicina	GLY	$C_2H_5NO_2$
34	Serina	SER	$C_3H_7NO_3$
35	Arginina	ARG	$C_6H_{14}N_4O_2$
36	Diossido di zolfo	SO ₂	SO_2
37	Ammoniaca	NH ₃	NH_3
38	Pirrolidina	PYLI	C_4H_9N
39	Feniletilamina	PHEA	$C_8H_{11}N$
40	Acido glicolico	GLYA	$C_2H_4O_3$
41	Acido malico	MALA	$C_4H_6O_5$
42	Acido piruvico	PYRA	$C_3H_4O_3$
43	Stirene	STYR	C_8H_8
44	1-Etil-2-Pirrolidone	PYLDIN	$C_6H_{11}NO$
45	1-Metilpirrolo	METPYR	C_5H_7N
46	Indolo	INDOLE	C_8H_7N
47	Acido palmitico	C16	$C_{16}H_{32}O_2$

48	Acido stearico	C18	$C_{18}H_{36}O_2$
49	Acido nonadecilico	C19	$C_{19}H_{38}O_2$
50	Glicerolo	GLYC	$C_3H_8O_3$
51	Palmitamide	C16AMIDE	$C_{16}H_{33}NO$
52	Stearamide	C18AMIDE	$C_{18}H_{37}NO$
53	1-Esacosene	HEX	$C_{26}H_{52}$
54	Neofitadiene	NEOP	$C_{20}H_{38}$
55	Cholesta-3,5-diene	CHOL	$C_{27}H_{44}$

La reazione di HTL proposta in questo modello è strutturata come la sovrapposizione di varie reazioni di decomposizione, incluse le reazioni successive, a partire dai 3 macro-costituenti. Nella Figura 3.2 è riportato lo schema generale dei percorsi di reazione tra i componenti significativi.

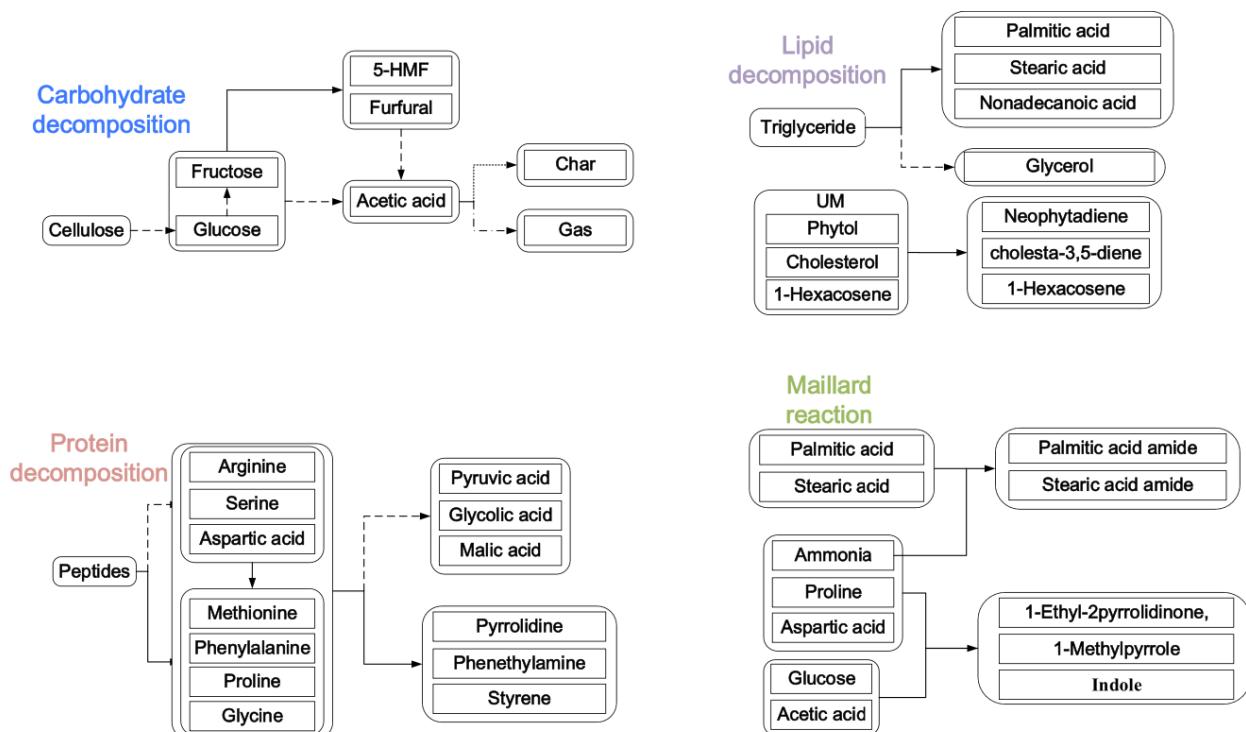


Figura 3.20. Schema generale dei percorsi di reazione tra i componenti significativi (linea continua: fase acquosa, linea tratteggiata: fase solida, linea tratteggiata con punto: fase gassosa). [41]

Per ogni macro-costituente, l'HTL inizia con la decomposizione dei componenti rappresentativi. Questo passaggio deriva dalla scissione delle catene polimeriche (polisaccaridi, polipeptidi, ecc.) attraverso la reazione con l'acqua. Inoltre, tutti i macro-costituenti sono rappresentati come solidi. Di seguito sono riportate le reazioni dei 3 macro-costituenti più nello specifico. Sono riportate anche le rispettive velocità di reazione e costanti di velocità.

3.1.1 Decomposizione dei carboidrati

I carboidrati nel modello sviluppato comprendono le quantità di cellulosa ed emicellulosa, che vengono considerate insieme in quanto i loro percorsi di degradazione sono molto simili.

Le reazioni che coinvolgono la decomposizione dei carboidrati sono elencate in Tabella 9:

Tabella 9. Reazioni di decomposizione dei carboidrati

Reactant ID	Product ID	Reactions	Reaction rates	Reaction rate constant
CELL	GLU	$C_6H_{10}O_5(solid) + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	r_{C1}	k_{C1}
GLU	FRU	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{12}O_6$	r_{C2}	k_{C2}
GLU	FUR	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_4O_2 + CH_2O + 3H_2O$	r_{C3}	k_{C3}
GLU	HMF	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3H_2O$	r_{C4}	k_{C3}
FRU	FUR	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_4O_2 + CH_2O + 3H_2O$	r_{C5}	k_{C3}
FRU	5-HMF	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3H_2O$	r_{C6}	k_{C3}
GLU	AA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3C_2H_4O_2$	r_{C7}	k_{C4}
FRU	AA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3C_2H_4O_2$	r_{C8}	k_{C4}
HMF	AA	$C_6H_6O_3 + 3H_2O \rightarrow 3C_2H_4O_2$	r_{C9}	k_{C4}
FUR	AA	$C_5H_4O_2 + CH_2O + 3H_2O \rightarrow 3C_2H_4O_2$	r_{C10}	k_{C4}
HMF	CHAR	$C_6H_6O_3 \rightarrow 6C(solid) + 3H_2O$	r_{C11}	k_{C5}
FUR	CHAR	$C_5H_4O_2 \rightarrow 5C(solid) + 2H_2O$	r_{C12}	k_{C5}
AA	CHAR	$C_2H_4O_2 \rightarrow 2C(solid) + 2H_2O$	r_{C13}	k_{C5}
AA	CO ₂ /CO/CH ₄ /H ₂	$2C_2H_4O_2 \rightarrow CO_2 + CH_4 + 2CO + 2H_2$	r_{C14}	k_{C6}

La decomposizione dei carboidrati ha inizio con la decomposizione della cellulosa solida (CELL).

La sua decomposizione viene espressa come la reazione di una mole del corrispondente segmento con una mole di acqua per produrre una mole di monomero.

In generale, i carboidrati sono composti in monosaccaridi quali glucosio (GLU), xilosio e galattosio, dove la quantità di glucosio è prevalente; quindi, per semplicità è stato qui scelto il glucosio (GLU) per rappresentare il prodotto degradato. Tale reazione ha una specifica velocità di reazione r_{C1} e costante di reazione k_{C1} .

La successiva decomposizione del glucosio porta poi alla formazione del fruttosio (FRU), con velocità di reazione r_{C2} e costante di velocità k_{C2} .

Successivamente il glucosio ed il fruttosio degradano in prodotti intermedi quali furfurale (FUR), 5-idrossimetilfurfurale (HMF), con stessa costante di velocità k_{C3} e acido acetico (AA) con costante di velocità k_{C4} . Infine, questi ultimi degradano a loro volta in prodotti finali di residuo soldido rappresentato dal char (k_{C5}) e in prodotto gassoso (k_{C6}).

Per lo sviluppo del modello, si considera che ogni specie ha una fase di destinazione in uno dei 4 prodotti finali dell'HTL. La fase di destinazione è teorica ma è importante per lo sviluppo corretto del modello in quanto questi composti contribuiscono alle rispettive rese di prodotto. La cellulosa non reagita contribuisce alla resa di fase solida; glucosio, fruttosio ed acido acetico non reagenti essendo solubili contribuiscono alla fase acquosa; mentre furfurale ed idrossimetilfurfurale contribuiscono alla fase di bio-olio.

3.1.2 Decomposizione delle proteine

Le reazioni che coinvolgono la decomposizione delle proteine sono riportate in Tabella 10.

Il primo set di reazioni, ovvero dalla reazione 1 alla 7 prevedono l'idrolisi dei peptidi in forma solida, passando quindi in aminoacidi in fase liquida, esse sono raggruppate tutte dalla stessa costante di velocità k_{P1} . Successivamente la glicina (GLY), l'acido aspartico (ASP) e la serina (SER) vanno incontro a reazione di deaminazione producendo rispettivamente i seguenti acidi

carbossilici: acido glicolico (GLYA), acido malico (MALA) e acido piruvico (PYRA) regolati dalla costante di reazione k_{P3} .

Per quanto riguarda invece la prolina (PRO) e la fenilalanina (PHE) esse decompongono in ammine producendo rispettivamente pirrolidina (PYLI) e feniletilamina (PHEA), regolate da k_{P2} . Quest'ultima si trasforma poi in stirene (STYR) attraverso uno step di decarbossilazione. Infine, l'ultimo step prevede la trasformazione di metionina (MET) e serina (SER) in glicina (GLY) e arginina (ARG) in prolina (PRO), regolate dalla costante di reazione k_{P4} . Come appena descritto, gli amminoacidi possono andare incontro a due percorsi di trasformazione, ovvero in ammine o in acidi carbossilici, non partecipando però in egual misura ma con una diversa trasformazione. Per tenere conto di questa distribuzione differente, nel modello, le velocità di reazione vengono moltiplicate per un fattore correttivo in modo da considerare le giuste quantità delle specie partecipanti.

$$r_{P2} = k_{P2} * (2/7) * C(15) \quad (3)$$

$$r_{P3} = k_{P3} * (3/7) * C(15) \quad (4)$$

$$r_{P4} = k_{P4} * (3/7) * C(15) \quad (5)$$

I coefficienti (2/7) e (3/7) sono stati determinati in base alla distribuzione degli amminoacidi nelle reazioni di conversione, rappresentando la frazione di specie coinvolte rispettivamente nella formazione di ammine ed acidi carbossilici. Un approccio di questo tipo consente una modellazione più accurata delle trasformazioni delle proteine durante il processo.

Le fasi teoriche di destinazione prevedono che i peptidi solidi non reagiti contribuiscano alla resa di residuo solido. Per quanto riguarda gli amminoacidi idrolizzati, essi si suddividono tra fase acquosa e oleosa nel seguente modo: metionina (MET), fenilalanina (PHE), prolina (PRO) e glicina (GLY) non reagite partecipano alla resa oleosa, così come le ammine non convertite ovvero feniletilamina (PHEA) e pirrolidina (PYLI); mentre serina (SER), arginina (ARG) e acido aspartico (ASP) alla fase acquosa così come gli acidi carbossilici non reagiti.

Tabella 10. Reazioni di decomposizione delle proteine

Reactant ID	Product ID	Reactions	Reaction rates	Reaction rate constant
METS	MET	$C_5H_9NOS(solid) + H_2O \rightarrow C_5H_{11}NO_2S$	r_{P1}	k_{P1}
PHES	PHE	$C_9H_9NO(solid) + H_2O \rightarrow C_9H_{11}NO_2$	r_{P2}	k_{P1}
PROS	PRO	$C_5H_7NO(solid) + H_2O \rightarrow C_5H_9NO_2$	r_{P3}	k_{P1}
ASPS	ASP	$C_4H_7NO_3(solid) + H_2O \rightarrow C_4H_7NO_4$	r_{P4}	k_{P1}
GLYS	GLY	$C_2H_3NO(solid) + H_2O \rightarrow C_2H_5NO_2$	r_{P5}	k_{P1}
SERS	SER	$C_3H_5NO_2(solid) + H_2O \rightarrow C_3H_7NO_3$	r_{P6}	k_{P1}
ARGS	ARG	$C_6H_{12}N_4O(solid) + H_2O \rightarrow C_6H_{14}N_4O_2$	r_{P7}	k_{P1}
PRO	PYLI	$C_5H_9NO_2 \rightarrow C_4H_9N + CO_2$	r_{P8}	k_{P2}
PHE	PHEA	$C_9H_{11}NO_2 \rightarrow C_8H_{11}N + CO_2$	r_{P9}	k_{P2}
GLY	GLYA	$C_2H_5NO_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_3 + NH_3$	r_{P10}	k_{P3}
ASP	MALA	$C_4H_7NO_4 + H_2O \rightarrow C_4H_6O_5 + NH_3$	r_{P11}	k_{P3}
SER	PYRA	$C_3H_7NO_3 \rightarrow C_3H_4O_3 + NH_3$	r_{P12}	k_{P3}
ARG	PRO	$C_6H_{14}N_4O_2 + 2H_2O \rightarrow C_5H_9NO_2 + CO_2 + 3NH_3$	r_{P13}	k_{P4}
SER	GLY	$C_3H_7NO_3 \rightarrow C_2H_5NO_2 + CH_2O$	r_{P14}	k_{P4}
MET	GLY	$C_5H_{11}NO_2S + 3H_2O \rightarrow C_2H_5NO_2 + 2CH_4 + H_2 + SO_2 + CH_2O$	r_{P15}	k_{P4}
PHEA	STYR	$C_8H_{11}N \rightarrow C_8H_8 + NH_3$	r_{P16}	k_{P5}

3.1.3 Decomposizione dei lipidi

Le reazioni che coinvolgono la decomposizione dei lipidi sono riportate in Tabella 11.

I lipidi sono costituiti da una percentuale di trigliceridi solidi (87.5 wt%) e da una percentuale di insaponificabili (12.5 wt%). I trigliceridi solidi rappresentati dall'Acido palmitico (TRIC16S), dall'Acido stearico (TRIC18S) e dall'Acido nonadecilico (TRIC19S) reagiscono inizialmente con l'acqua formando gli acidi grassi corrispondenti, e le reazioni sono regolate dalla costante di reazione k_{L1} . Successivamente gli acidi grassi ottenuti formano le rispettive ammidi, ovvero la Palmitamide (C16AMID) e la Stearamide (C18AMID), regolate dalla costante k_{L2} . L'ultima reazione che coinvolge i lipidi riguarda la decomposizione degli insaponificabili, che vengono disidratati formando il Neofitadiene (NEOP), Hexacosene (HEX) e Colesterolo (CHOL). La reazione di decomposizione degli insaponificabili è regolata dalla costante k_{L3} .

Le fasi teoriche di destinazione sono rispettivamente: solida per i trigliceridi solidi (TRIC16S, TRIC18S, TRIC19S), e oleosa per tutti i successivi prodotti (C16AMID, C18AMID, NEOP, CHOL, HEX).

Tabella 11. Reazioni di decomposizione dei lipidi

Reactant ID	Product ID	Reactions	Reaction rates	Reaction rate constant
TRIC16S	C16	$C_{51}H_{98}O_6(solid) + 3H_2O \rightarrow 3C_{16}H_{32}O_2 + C_3H_8O_3$	r_{L1}	k_{L1}
TRIC18S	C18	$C_{57}H_{110}O_6(solid) + 3H_2O \rightarrow 3C_{18}H_{36}O_2 + C_3H_8O_3$	r_{L2}	k_{L1}
TRIC19S	C19	$C_{60}H_{116}O_6(solid) + 3H_2O \rightarrow 3C_{19}H_{38}O_2 + C_3H_8O_3$	r_{L3}	k_{L1}
C16/NH ₃	C16AMID	$C_{16}H_{32}O_2 + NH_3 \rightarrow C_{16}H_{33}NO + H_2O$	r_{L4}	k_{L2}
C18/NH ₃	C18AMID	$C_{18}H_{36}O_2 + NH_3 \rightarrow C_{18}H_{37}NO + H_2O$	r_{L5}	k_{L2}
HEXS	HEX	$C_{26}H_{52}(solid) \rightarrow C_{26}H_{52}$	r_{L6}	k_{L3}
PHYS	NEOP	$C_{20}H_{40}O(solid) \rightarrow C_{20}H_{38} + H_2O$	r_{L7}	k_{L3}
CHOLS	CHOL	$C_{27}H_{46}O(solid) \rightarrow C_{27}H_{44} + H_2O$	r_{L8}	k_{L3}

Il modello considera principalmente dei percorsi di reazione indipendenti dei macro-costituenti per questioni semplificative. Tuttavia, per quanto riguarda le azioni sinergiche tra proteine e carboidrati, si è scelto di modellarle attraverso i meccanismi di reazione di Maillard. Esse influenzano fortemente la formazione di composti complessi per via delle interazioni tra carboidrati ed amminoacidi. I possibili percorsi di reazione possono essere differenti, quelli qui descritti riassumono in maniera semplificata le reazioni tra aminoacidi e monosaccaridi (glucosio ed acido aspartico), tra aminoacidi ed acidi organici (acido acetico e prolina), e tra monosaccaridi ed ammoniaca (glucosio ed ammoniaca), e sono indicati nella Tabella 12. Le reazioni di Maillard sono regolate tutte dalla costante di reazione k_{CP} .

Tabella 12. Reazioni di Maillard

Reactant ID	Product ID	Reactions	Reaction rates	Reaction rate constant
AA/PRO	PYLYDIN	$C_5H_9NO_2 + C_2H_4O_2 \rightarrow C_6H_{11}NO + H_2O + CO_2$	r_{CP1}	k_{CP}
GLU/NH ₃	METPYR	$C_6H_{12}O_6 + NH_3 \rightarrow C_5H_7N + CO_2 + 4H_2O$	r_{CP2}	k_{CP}
GLU/ASP	INDOLE	$C_6H_{12}O_6 + C_4H_7NO_4 \rightarrow C_8H_7N + 2CO_2 + 6H_2O$	r_{CP3}	k_{CP}

3.1.4 Equazioni cinematiche

Le costanti di velocità sono state calcolate utilizzando l'equazione di Arrhenius (6):

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

Dove:

- k_0 è il fattore pre-esponenziale;
- E_a è l'energia di attivazione [J/mol];
- R è la costante universale dei gas (8.314 J/mol K);
- T è la temperatura [K].

Per quanto riguarda la temperatura, è assunto che essa rimanga costante durante tutta la durata del processo HTL. Tale ipotesi è giustificata in quanto in condizioni operative controllate, la temperatura viene mantenuta costante per tutta la durata del processo per poter garantire stabilità alle reazioni chimiche. Di conseguenza, le costanti di velocità non dipendono da eventuali variazioni termiche nel tempo.

I parametri cinetici k_0 ed E_a sono stati ottenuti tramite regressione non lineare su dati sperimentali di letteratura [38], e sono riportati in Tabella 13.

Il network di reazioni completo prevede un set di 41 espressioni. Poiché la regressione dei parametri per ogni reazione sarebbe difficoltosa, sono state fatte delle semplificazioni che prevedono che reazioni con meccanismi simili abbiano gli stessi parametri cinetici. Nel caso dei carboidrati sono state raggruppate sotto le stesse costanti cinematiche, le reazioni dalla r_{C3} alla r_{C6} ovvero che da glucosio e fruttosio producono il furfurale e l'HMF (k_{C3}), così come sono stati raggruppati i percorsi che portano alla produzione di acido acetico (k_{C4}) e a char (k_{C5}). Le reazioni dei lipidi sono raggruppate in 3 costanti cinematiche, e quindi sono individuati 3 gruppi di reazioni: la decomposizione dei trigliceridi solidi in fase liquida (k_{L1}), la reazione degli acidi grassi con l'ammoniaca (k_{L2}), e la decomposizione degli insaponificabili in fase volatile (k_{L3}). Per quanto riguarda le proteine invece, le 7 reazioni iniziali di idratazione dei peptidi sono caratterizzate tutte dalla k_{P1} , mentre le reazioni di decarbossilazione sono raggruppate dalla k_{P2} , quelle di deaminazione dalla k_{P3} , e le trasformazioni tra amminoacidi da k_{P4} . Infine, le reazioni di Maillard hanno tutte la stessa costante di reazione k_{CP} .

Tabella 13. Parametri cinematici. [37]

<i>Reaction rate constant</i>	<i>Pre-exponential factors (k_0)</i>	<i>Activation energy (E_a [J/mol])</i>
k_{C1}	5.63E-01	2352.7
k_{C2}	1.27E-01	16848.6
k_{C3}	5.99E-02	68737.4
k_{C4}	5.41E-02	71027.1
k_{C5}	7.93E-02	14188.8
k_{C6}	4.71E-02	7819.2
k_{L1}	5.03E-01	6028.6
k_{L2}	1.60E-01	2947.9
k_{L3}	8.95E-02	32187.0
k_{P1}	8.39E-01	7994.4
k_{P2}	7.75E-02	4624.8
k_{P3}	9.96E-01	26505.4
k_{P4}	3.56E-02	19202.8
k_{P5}	6.49E-02	2582.7
k_{CP}	7.84E-01	18364.9

Una volta definite le reazioni e le costanti cinematiche è necessario implementare il modello in un ambiente di simulazione, in questo caso MATLAB R2024b. Nel prossimo paragrafo verrà descritta la risoluzione matematica delle equazioni differenziali che governano il modello, nonché l'implementazione del codice MATLAB utilizzato per la simulazione.

3.2 Risoluzione matematica

Il modello cinetico descritto nel dettaglio nella sezione precedente è stato implementato numericamente utilizzando il software MATLAB versione R2024b che consente la risoluzione di sistemi dinamici. L'algoritmo permette di simulare il comportamento di una biomassa sottoposta a

processo HTL, e si basa sulla risoluzione di un sistema di equazioni differenziali ordinarie (ODE) del primo ordine. Tali equazioni descrivono l'evoluzione temporale delle specie chimiche chiave dei composti organici che compongono la biomassa in risposta a specifiche reazioni chimiche precedentemente descritte. In questo modo è possibile osservare l'evoluzione in prodotti intermedi e prevedere la distribuzione dei prodotti nelle diverse fasi finali.

Il codice è strutturato in modo modulare, vi è la sezione iniziale del main script che inizializza le condizioni iniziali, esegue la simulazione ed analizza i risultati, ed una sezione a parte con la funzione dedicata `odes(t,C)` che definisce il sistema di equazioni differenziali.

Il modello è stato risolto utilizzando il solutore `ode45`, un metodo esplicito di tipo Runge-Kutta di quarto e quinto ordine con passo adattivo, ovvero in grado di regolare automaticamente il passo di integrazione per minimizzare l'errore numerico. In questo caso il solutore scelto permette di risolvere il sistema considerando l'evoluzione delle concentrazioni delle specie nel tempo, adattando il passo in base alla rapidità delle reazioni.

Rappresenta quindi un metodo particolarmente adatto per il modello in questione perché:

- Le reazioni chimiche descritte possono avere dinamiche differenti ma non sono rigide (ossia non presentano grandi differenze di scala temporale che richiedano metodi esplicitamente progettati per sistemi rigidi);
- È accurata e bilancia precisione e velocità per questo tipo di problemi, riducendo il numero di passi di calcolo rispetto ad altri metodi di ordine inferiore.

In questa sezione verrà illustrata la formulazione matematica delle equazioni seguita dalla loro implementazione nel codice MATLAB e la presentazione dei risultati ottenuti attraverso opportune rappresentazioni grafiche.

3.2.1 Definizione delle condizioni iniziali

Le condizioni iniziali del modello sono state implementate in funzione della composizione iniziale della biomassa e del carico di solido, quindi del rapporto biomassa/acqua.

Come specificato nel paragrafo precedente, il parametro operativo del carico di solidi è fissato al 15% in peso, con il restante 85% composto da acqua. Tale scelta risulta coerente con le condizioni sperimentali da cui sono stati ricavati i parametri cinetici, ed è fondamentale mantenere il parametro costante in quanto la frazione d'acqua influenza la reattività del sistema e le rese finali dell'HTL.

Il carico di solido è implementato nel codice come condizione iniziale ed è moltiplicato direttamente alle concentrazioni iniziali dei componenti della biomassa.

La condizione iniziale di composizione della biomassa include le concentrazioni iniziali dei componenti, riportate come frazioni massiche moltiplicate per il parametro del carico di solido e rappresentate come C_i , dove i è l'indice del componente. I componenti definiti in questa fase comprendono anche tutte le specie intermedie che si generano nel corso nella reazione, non solo le specie presenti inizialmente nel sistema. Questo è necessario per la definizione del vettore delle concentrazioni nelle condizioni iniziali del sistema di ODE C_0 . Di conseguenza, queste specie intermedie saranno settate inizialmente a 0 in quanto non presenti nella composizione iniziale.

Le condizioni iniziali nel codice MATLAB sono impostate come segue:

Le concentrazioni iniziali influenzano direttamente le rese finali ed il comportamento delle reazioni chimiche durante la simulazione.

La composizione iniziale del sistema di partenza, quindi della biomassa, viene dunque successivamente calcolata come somma delle frazioni dei componenti modello rappresentativi: cellulosa per i carboidrati, trigliceridi ed insaponificabili per i lipidi, peptidi per le proteine, ed infine le ceneri.

Le concentrazioni iniziali dei componenti vengono poi organizzate nel vettore C_0 , che sarà il parametro di input per la risoluzione del sistema di ODE.

Il tempo di simulazione è definito dal vettore *tspan*, e può essere modificato in base alle necessità di reazione. Sono stati utilizzati tempi variabili per simulare le rese predette in base ai dati sperimentali di riferimento.

3.2.2 Equazioni differenziali del modello

L'algoritmo sviluppato prevede la risoluzione del sistema di equazioni differenziali (ODE) del primo ordine utilizzando il solutore *ode45*, che integra numericamente le equazioni nel tempo definito. I parametri di input di *ode45* sono *@odes*, il vettore del tempo di simulazione *tspan* e il vettore di concentrazione iniziale *C0*.

Dove:

- *@odes* è l'handle della funzione definita dal modello, che calcola le derivate per ogni componente chimico al tempo *t*;
- *tspan* è il vettore che definisce l'intervallo di tempo per la simulazione descritto precedentemente. Se ad esempio il vettore va' da 0 a 20, implica che le ODE verranno risolte dall'istante iniziale *t* = 0 all'istante finale *t* = 20 minuti;
- *C0* è il vettore contenente le concentrazioni iniziali di ogni componente chimico.

Il risultato di *ode45* restituisce due variabili:

- *t* è il vettore che contiene i valori dei tempi in cui le concentrazioni sono state calcolate;
- *C* è la matrice in cui ogni riga rappresenta le concentrazioni di ciascun componente ad ogni intervallo di tempo.

La funzione *ode45* esegue una serie di passi di integrazione adattivi nel tempo, calcolando la concentrazione di ciascun componente chimico secondo le velocità di reazione definite. Nel dettaglio, essa parte dal tempo iniziale *t* = 0, utilizzando le concentrazioni iniziali fornite in *C0*. A ciascun passo di integrazione, *ode45* richiama la funzione *@odes* passando il tempo corrente e le concentrazioni attuali dei componenti. Quest'ultima restituisce il vettore delle derivate delle concentrazioni *dCdt* che *ode45* utilizza per stimare i valori delle concentrazioni al passo successivo. La funzione procede anche regolando automaticamente il passo temporale in base alla variazione delle derivate: se le derivate sono elevate (il che significa che le concentrazioni cambiano rapidamente) la funzione riduce il passo temporale per migliorare la precisione; se invece le derivate sono piccole (quindi le concentrazioni cambiano lentamente) va' ad aumentare il passo temporale per accelerare la simulazione. Il processo continua fino a raggiungere il tempo finale specificato.

Il sistema di equazioni differenziali implementate segue il principio di conservazione della massa, in cui la variazione della concentrazione di una specie chimica è determinata dal bilancio tra la produzione ed il consumo. Ogni equazione tiene conto delle reazioni in cui la specie chimica è coinvolta durante il processo di HTL, e ne descrive la dinamica nel tempo. Viene quindi seguita la forma generale:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j} (\text{Produzione}) - \sum_{j} (\text{Consumo}) \quad (7)$$

Dove *C_i* rappresenta la concentrazione della specie *i* il termine di *Produzione* rappresenta la generazione delle specie *i* nelle reazioni chimiche; il termine di *Consumo* rappresenta la quantità di specie *i* che viene trasformata in altri composti o consumata.

I termini di *Produzione* e *Consumo* sono espressi nel codice attraverso le velocità di reazione, calcolate nel seguente modo:

$$r_i = k_i C_j^{v_j} \quad (8)$$

Dove:

- r_i sono le velocità di reazione;
- k_i sono le costanti cinetiche;
- $C_j^{\nu_j}$ sono le concentrazioni del reagente j e ν_j è l'ordine parziale della reazione rispetto alla specie j , che in questo caso è uguale a 1 per la maggior parte delle reazioni modellate ad esclusione delle reazioni di Maillard.

La velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente ed è regolata dalla costante cinetica k_i calcolata secondo la legge di Arrhenius, quindi dipendente direttamente dalla temperatura:

$$k_i = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (9)$$

L'elenco completo delle costanti cinetiche k_i è riportato nell'Appendice Sezione B.

Le equazioni differenziali che regolano l'evoluzione delle concentrazioni nel tempo sono quindi formulate considerando la dipendenza diretta dalle velocità di reazione. Ogni reazione è modellata come un processo del primo o del secondo ordine rispetto alla concentrazione della specie reagente. Ad esempio, per quanto riguarda la degradazione dei carboidrati, viene espressa la reazione di degradazione della cellulosa con una cinetica del primo ordine:

$$\frac{dC_{cell}}{dt} = -r_{c1} \quad (10)$$

e del glucosio:

$$\frac{dC_{glu}}{dt} = r_{c1} - (r_{c2} + r_{c3} + r_{c4} + r_{c7}) \quad (11)$$

Dove le velocità di reazione sono espresse nel seguente modo:

$$r_{c1} = k_{c1} C_{cell} \quad (12)$$

$$r_{c2} = k_{c2} C_{glu} \quad (13)$$

Le equazioni complete per tutti i macro-componenti ed i prodotti intermedi sono riportate nell'Appendice, insieme alla loro implementazione in MATLAB.

Non tutte le cinetiche di reazione seguono tuttavia una cinetica del primo ordine, bensì alcune reazioni del modello prevedono una cinetica del secondo ordine in cui la velocità di reazione dipende dal prodotto delle concentrazioni di due specie reagenti. Il modello prevede che il set di reazioni di Maillard seguano delle cinetiche di questo tipo:

$$r_{CP1} = k_{CP1} C_{acetic\ acid} C_{aminoacids} \quad (14)$$

$$r_{CP2} = k_{CP2} C_{glu} C_{ammonia} \quad (15)$$

$$r_{CP3} = k_{CP3} C_{glu} C_{aminoacids} \quad (16)$$

Oltre alla reazione di conversione degli acidi grassi:

$$r_{L2} = k_{L2} C_{fatty\ acids} C_{ammonia} \quad (17)$$

Le reazioni del secondo ordine sono fondamentali per descrivere correttamente la formazione di prodotti avanzati.

Le equazioni differenziali e le velocità di reazione complete sono riportate nell'Appendice Sezione C.

Nella Tabella 14 è riportata una panoramica sintetica delle reazioni principali evidenziando il ruolo di ciascuna il loro ruolo nel processo HTL:

Tabella 14. Panoramica delle reazioni principali con contributo di produzione e consumo.

Componente	Reazione principale	Produzione	Consumo
Cellulosa C(1)	Idrolisi in glucosio	-	r_{C1}
Glucosio C(2)	Conversione in fruttosio, HMF, furfurale	r_{C1}	$r_{C2} + r_{C3} + r_{C4}$
Proteine C(14)	Idrolisi in aminoacidi	-	r_{P1}
Lipidi C(9)	Idrolisi in acidi grassi	-	r_{L1}

La risoluzione delle equazioni differenziali è implementata su MATLAB nella function `@odes`, all'interno della quale viene implementato il calcolo delle costanti e delle velocità di reazione, ed il sistema di 18 equazioni differenziali contenute nel vettore `dCdt`, che viene inizializzato all'interno della function.

L'elenco completo delle equazioni differenziali implementate in `odes(t, C)` è riportato in Appendice Sezione D.

Nelle sezioni successive sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione di questo modello cinetico.

3.2.3 Verifica dei parametri cinetici

I parametri cinetici utilizzati nel modello sono stati ricavati per regressione non lineare da un dataset sperimentale. Il dataset considerato riporta le rese di ogni frazione di prodotto ottenuto dall'HTL per 3 alghe specifiche: *Nannochloropsis sp.*, *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.*. Questi dati sperimentali sono eseguiti su intervalli variabili di temperatura, in un range di 250-400°C, tempo di residenza all'interno del reattore HTL pari a 90 min e carico di solido del 15 wt%. [38]

Tali dati sono stati utilizzati in questa fase del lavoro di tesi per una verifica preliminare del modello cinetico sviluppato, per verificare che esso sia in grado di seguire gli andamenti delle diverse frazioni di prodotto.

Di seguito in Figura 3.3 e 3.4 sono riportati i grafici esemplificativi ottenuti su MATLAB che mostrano l'andamento del modello cinetico sviluppato in questo lavoro (linea continua) e i dati sperimentali (punti) per le biomasse di *Nannochloropsis sp.* e di *Chlorella sp.* alle temperature rispettive di 250°C e 300°C. Sono riportate le rese di: solido (char), fase acquosa, biocrudo e gas. Nella Tabella 15 sono invece riportate le composizioni biochimiche delle biomasse in questione, che sono state utilizzate per la simulazione.

Tabella 15. Composizione biochimica (wt%) espressa su base secca di *Nannochloropsis sp.* e *Chlorella sp.*

Contenuto Biochimico (wt% - base secca)	Biomassa	
	<i>Nannochloropsis sp.</i>	<i>Chlorella sp.</i>
Carboidrati	32	29
Proteine	56	11
Lipidi totali	9	56
Trigliceridi	7,875	46,375
UM	1,125	6,625
Ceneri	3	7

È stato scelto di non riportare la biomassa algale *Scenedesmus sp.* in quanto il suo comportamento non risultava particolarmente rappresentativo e molto simile a quello mostrato dalla *Nannochloropsis sp.*

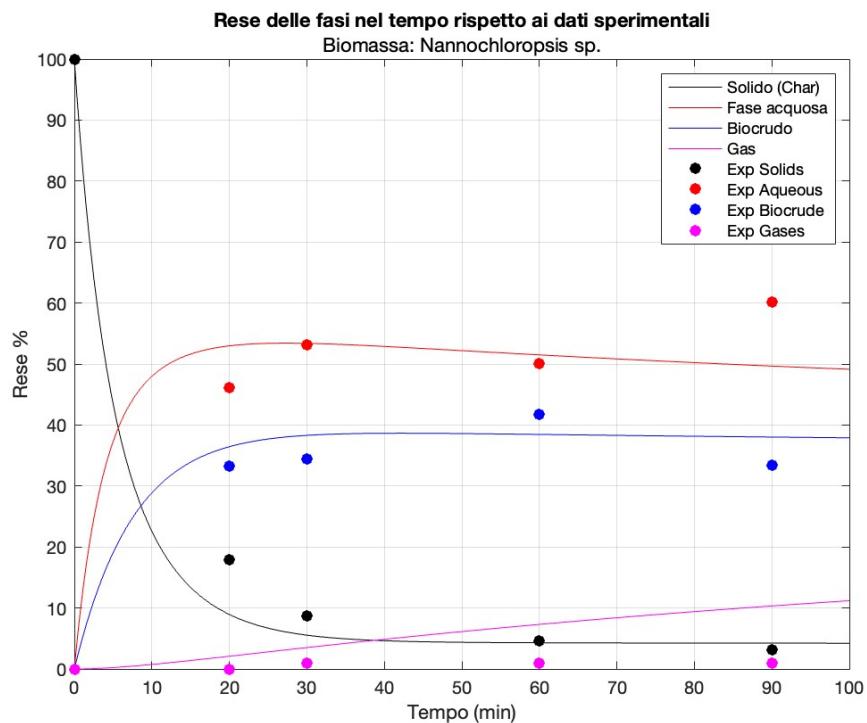


Figura 21. Rese sperimentali e predette dal modello delle frazioni di prodotto di HTL per *Nannochloropsis sp.* alla temperatura di 250°C.

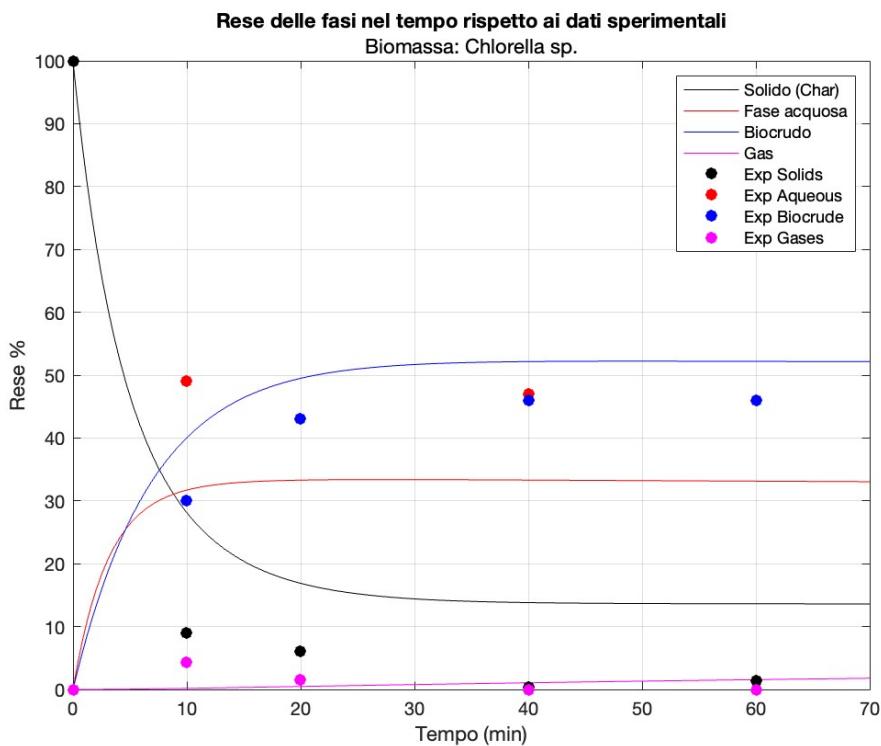


Figura 22. Rese sperimentali e predette dal modello delle frazioni di prodotto di HTL per *Chlorella sp.* alla temperatura di 300°C.

Si può osservare che il modello riesce a seguire correttamente l'andamento delle rese di prodotto, seppur con un certo scostamento rispetto ai dati sperimentali. Ciò che emerge attraverso

l'osservazione dei valori delle rese ottenuti dal modello e dai dati sperimentali, è che i prodotti dell'HTL risultano essere fortemente influenzati dalla temperatura. In generale si osserva che temperature più elevate portano ad un incremento della decomposizione della fase solida, e favoriscono la produzione di gas. Anche la quantità di bio-olio prodotto aumenta con la temperatura, tuttavia quando si raggiungono i 400°C si può notare come invece inizi a diminuire: la resa di bio-olio è maggiore con l'incremento di temperatura, ma valori troppo alti ne inibiscono la formazione. Questo concorda con le tendenze generalmente osservate in letteratura, e tale diminuzione della resa di bio-olio a temperature elevate è giustificata da fenomeni di cracking secondario e reazioni di gassificazione.

Osservando la resa acquosa invece, si nota che essa raggiunge valori elevati in tempi più brevi, ma successivamente si mantiene costante, ed in generale la sua resa diminuisce con l'aumento della temperatura.

In Tabella 16 sono riportati i dati sperimentali delle rese di prodotto per la *Chlorella sp.* alle temperature analizzate di 250°C, 300°C, 350°C e 400°C in cui è possibile osservare questa tendenza.

Tabella 16. Rese sperimentale dei prodotti di HTL per la biomassa *Chlorella sp.* [37]

Tempo [min]	Char (wt%)	Fase acquosa (wt%)	Bio-olio (wt%)	Gas (wt%)
250 °C				
0	100	0	0	0
20	1,6	64	27	0
30	11	54	28	0
60	6	64	23	0
90	17	49	27	0
300°C				
0	100	0	0	0
10	9	49	30	4,3
20	6	43	43	1,5
40	0,4	47	46	0
60	1,4	46	46	0
350°C				
0	100	0	0	0
10	0	47	44	4,1
20	0	44	48	3,4
40	0	45	46	4
60	0	41	45	10
400°C				
0	100	0	0	0
10	0	49	44	3,1
20	0	48	43	5
30	0	56	35	5
40	0	51	40	6,1

Attraverso quest'analisi si può dedurre che i parametri cinetici ottenuti tramite regressione permettono al modello delle predizioni soddisfacenti delle rese di tutte le fasi di prodotto. La deviazione maggiore si rintraccia per il caso della *Chlorella sp.* alla temperatura di 250°C, in cui la resa di bio-olio viene sovrastimata rispetto ai dati sperimentali, mentre quella acquosa segue un trend opposto.

Tuttavia, i dati del modello sviluppato in questo lavoro di tesi risultano essere molto più vicini a quelli del modello cinetico di riferimento (Shia & Yu) [42]. Gli andamenti dei due modelli sono

infatti molto simili e mostrano le stesse deviazioni dai dati sperimentali. Dalla Figura 3.5 a 3.8 sono riportati gli andamenti dei due modelli per tutte le fasi prodotte dall'HTL alla temperatura di 250°C.

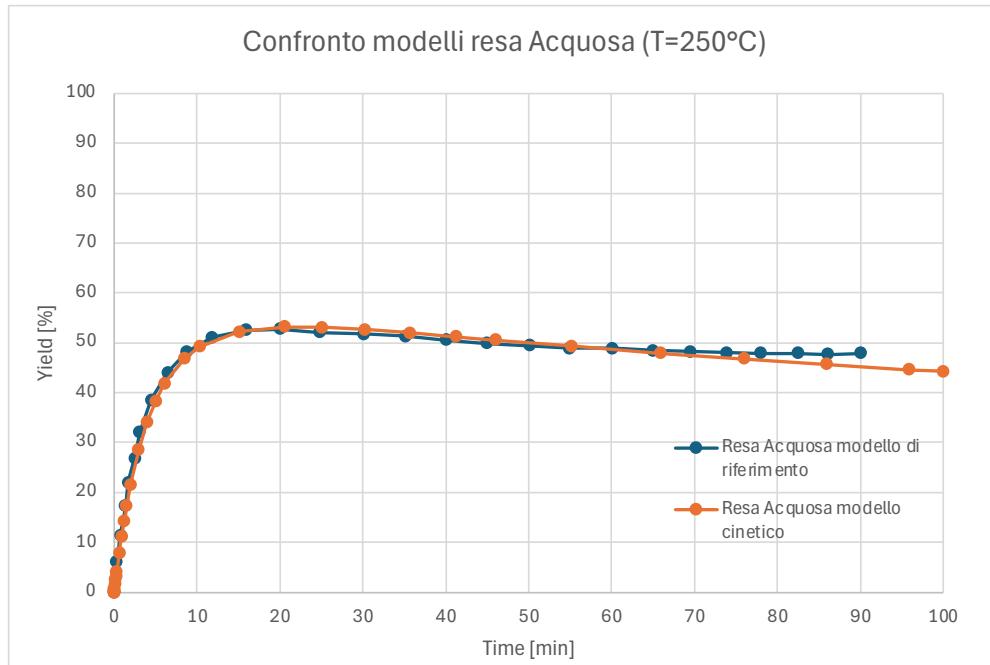


Figura 23. Rese della frazione Acquosa predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione)

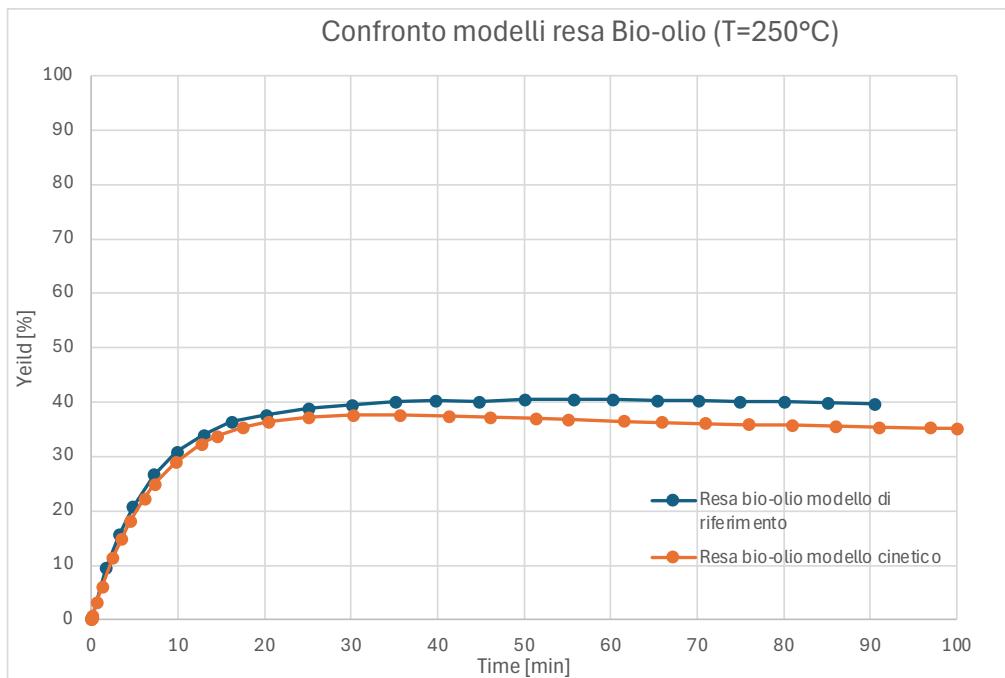


Figura 24. Rese della frazione di Bio-olio predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione)

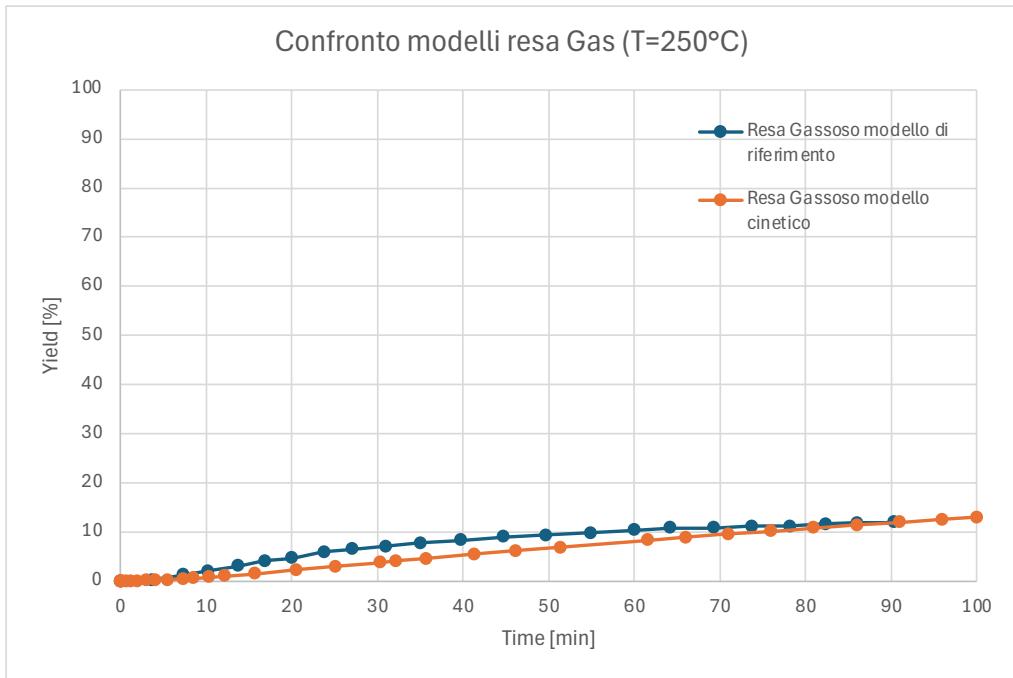


Figura 25. Rese della frazione Gassosa predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione).

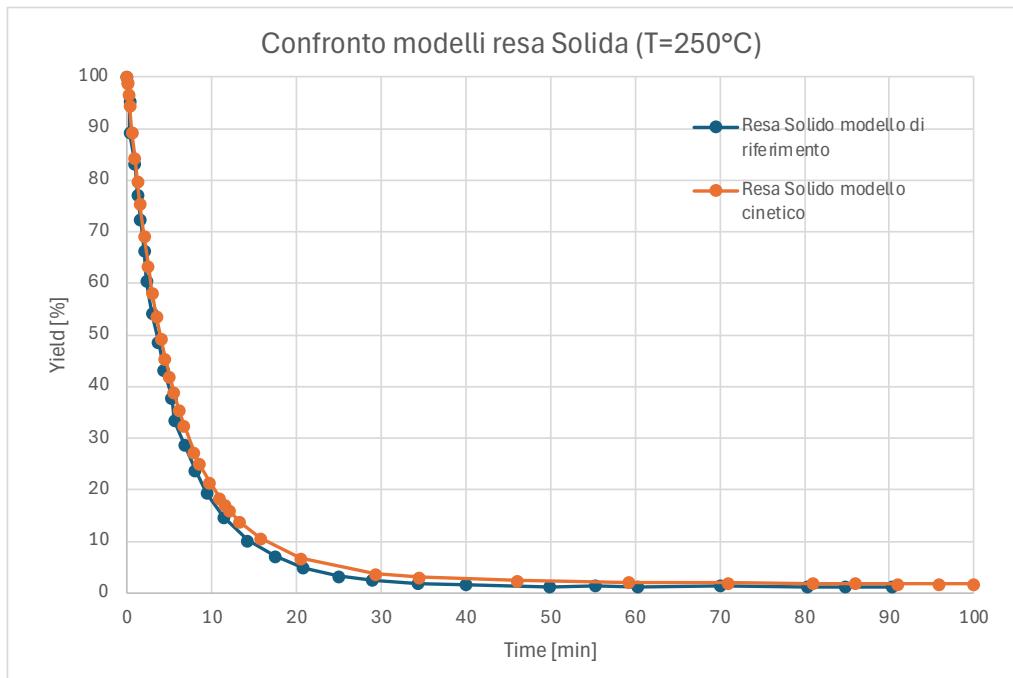


Figura 26. Rese della frazione Solida predette dal modello di riferimento (curva blu) e dal modello cinetico sviluppato in questa tesi (curva arancione).

A seguito di questa fase di verifica, è stata condotta una successiva fase di validazione del modello strutturata su diversi livelli, che sarà presentata nel paragrafo successivo.

3.3 Validazione del modello

Per poter utilizzare il modello cinetico con biomasse differenti, e soprattutto poterlo usare per prevedere le rese del processo di HTL, è necessario sottoporlo ad una fase di validazione.

In questo modo è possibile verificare che i comportamenti da esso simulati e le rese predette siano coerenti con i dati sperimentali, che possono essere dati di letteratura o dati ottenuti sperimentalmente, e quindi verificare che il modello sia effettivamente affidabile.

L'analisi di validazione condotta in questo lavoro di tesi è eseguita in due fasi principali:

- 1) Confronto con il dataset di riferimento: questa fase prevede l'utilizzo del dataset utilizzato per validare il modello di riferimento proposto da Shia & Yu (2023) che comprende 160 dati sperimentali relativi all'HTL di microalghe: in questo modo è possibile validare che il modello sviluppato sia pienamente affidabile per biomasse di una stessa tipologia. E inoltre, questo ha permesso di verificare che il modello fosse in grado di riprodurre i dati del modello originale.
- 2) Confronto con un dataset più ampio e diversificato: questa fase testa il modello su un secondo dataset che comprende 356 punti sperimentali relativi a biomasse di varia natura (microalghe, scarti di cibo, componenti modello) con composizioni estremamente variabili e ampie variazioni di condizioni operative. Con questa seconda validazione è stato possibile valutare la capacità del modello di adattarsi ad una varietà più ampia di condizioni.

I dati analizzati nella sezione successiva sono riferiti esclusivamente alla resa di bio-olio, in quanto non sono presenti in letteratura dataset completi che riportino tutte le frazioni di prodotto dell'HTL (quindi oleosa, acquosa, solida e gassosa), bensì si tende a concentrarsi sulla produzione di bio-olio per ottimizzare il più possibile la produzione di biocarburanti.

I dettagli e i risultati delle validazioni sono presentati nei paragrafi successivi.

Attraverso i dati ottenuti è stato possibile condurre una successiva valutazione sulle performance del modello, esaminandone la sensibilità in funzione della composizione della biomassa alimentata e dei parametri operativi, in modo da comprendere i punti carenti che è necessario ottimizzare e migliorare.

3.3.1 Applicazione del modello al dataset 1

Il set di punti sperimentali utilizzati in questa fase include 160 dati rappresentativi delle prestazioni di conversione dell'HTL di microalghe in un range di condizioni operative variabile:

- Temperatura: da 250°C a 400°C;
- Tempo di residenza: da 16 minuti a 60 minuti;
- Concentrazione di solido: dal 3% al 25%.

Per riportare una rappresentazione visiva dei risultati, i grafici successivi mostrano l'ampiezza delle deviazioni della resa di bio-olio predetta ed i diagrammi di parità.

Nella Figura 3.9 ottenuta attraverso MATLAB sono riportati i 160 punti rappresentativi del confronto tra la resa di bio-olio prevista dal modello di riferimento Shia & Yu (modello 1) ed il dato sperimentale corrispondente e la resa prevista dal modello sviluppato in questa tesi (modello 2). Per ciascuno dei 160 dati utilizzati per la validazione è stato calcolato l'errore di previsione del modello, ovvero la differenza tra il valore di resa previsto ed il valore ottenuto sperimentalmente, cioè la deviazione espressa in percentuale (%). La deviazione rappresenta sostanzialmente quanto il modello si discosta dai dati reali, ed ogni punto riportato nel grafico rappresenta una singola osservazione (o esperimento) indicando quanto la previsione si allontana dal valore reale in quella specifica condizione. L'asse X è nominata "Data No" in quanto sono riportati appunto i diversi esperimenti o punti numerati da 1 a 160: essi non hanno un significato specifico in termini di condizioni sperimentali (temperatura, tempo, ecc.) ma sono necessari solo a identificare ciascun esperimento all'interno del grafico. L'asse Y è nominata invece "Deviation (wt%)" e rappresenta appunto la deviazione lineare in percentuale tra la resa di biocrudo predetta dal modello e quella sperimentale:

$$\text{Deviazione (\%)} = (\text{Resa predetta} - \text{Resa sperimentale}) \times 100$$

La linea in corrispondenza dello 0 indica una situazione ideale in cui il modello predice perfettamente i dati sperimentali. La dispersione dei punti rispetto a tale retta evidenzia l'accuratezza del modello: i punti al di sopra dello 0 indicano delle sovrastime della resa, ovvero che il modello ha previsto un valore di resa maggiore rispetto a quello osservato sperimentalmente; i punti al di sotto dello 0 indicano che il modello ha sottostimato la resa e quindi ha previsto un valore di resa inferiore rispetto a quella osservata.

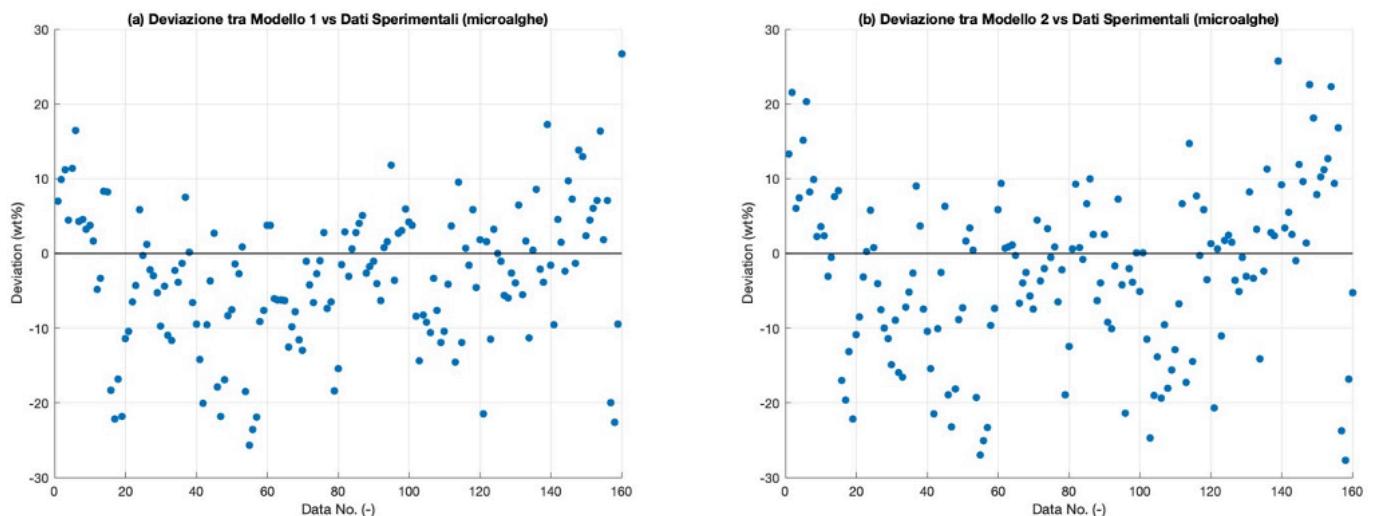


Figura 27. Deviazione lineare (%) tra (a) modello di riferimento (1) e dati sperimentali, (b) modello sviluppato in questa tesi (2) e dati sperimentali

Si può osservare che i modelli presentano una distribuzione abbastanza simile dispersa attorno allo 0, il che indica una mancanza di scostamento sistematico e particolarmente evidente nelle rese predette. Il modello sviluppato in questa tesi, qui nominato come “modello 2” mostra anzi una dispersione degli errori leggermente inferiore rispetto al modello di Shia & Yu, qui nominato “modello 1”, il che suggerisce un miglioramento nella capacità di predizione dei dati sperimentali. Infatti per quanto entrambi i modelli mostrino alcune deviazioni che sono superiori al 20% per pochi punti, nel modello 2 la distribuzione dei punti rimane comunque più uniforme rispetto al modello di riferimento. Il fatto che alcuni valori siano superiori al 20% indica che entrambi i modelli potrebbero non adattarsi perfettamente a tutte le condizioni sperimentali, tuttavia, da questa prima osservazione è possibile notare che il modello 2 migliora leggermente le previsioni rispetto al modello 1, presentando comunque alcune imprecisioni.

Nella Figura 3.10, ottenuta attraverso le simulazioni MATLAB, sono riportati invece i grafici di parità, sempre per entrambi i modelli, in modo da poter fornire un confronto diretto delle prestazioni del modello presentato in questo lavoro. Tali grafici sono utili sempre per poter valutare l'accuratezza delle rese predette rispetto alle rese osservate sperimentalmente, che sono rappresentate lungo la linea diagonale. La retta diagonale a 45 gradi rappresenta la condizione ideale o la parità perfetta, dove ogni previsione del modello coincide esattamente con il valore sperimentale.

L’asse X è denominata “Experimental Yield (wt%)” e rappresenta la resa sperimentale di bio-olio in percentuale. L’asse verticale è denominata “Modeled Yield (wt%)” e rappresenta invece la resa predetta dal modello 1 nel grafico (c) e dal modello 2 nel grafico (d). La diagonale è detta Linea di parità e rappresenta l’identità perfetta per cui $x = y$: se un punto si trova su questa linea significa che la resa prevista dal modello coincide esattamente con quella sperimentale.

Le linee tratteggiate in blu sopra e sotto la linea di parità sono le Linee di Deviazione, e rappresentano intervalli di deviazione di $\pm 10\%$ in peso. I punti tra queste linee di deviazione hanno una differenza massima del 10% (in positivo o in negativo) tra la resa prevista e quella

sperimentale. Questo intervallo è spesso utilizzato come margine di tolleranza per valutare se le previsioni del modello siano sufficientemente accurate, e dunque i punti al suo rientrano in un margine di errore accettabile.

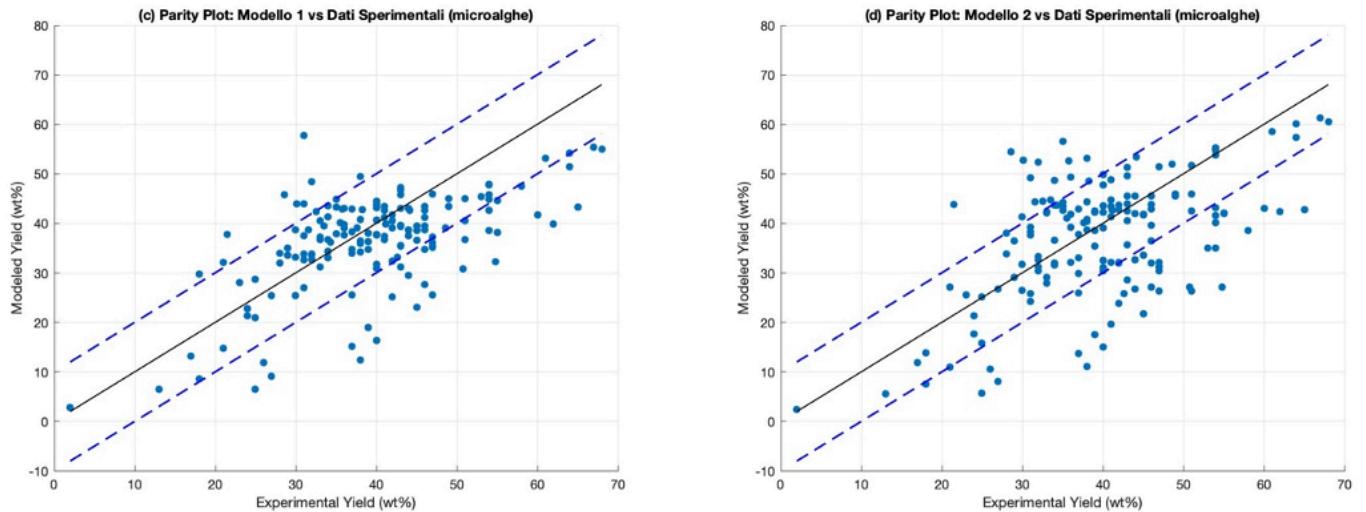


Figura 28. Parity plot (c) del modello 1 e i dati sperimentali, (d) del modello 2 e i dati sperimentali.

Osservando i grafici si nota che in generale, per entrambi, la maggior parte dei punti è raggruppata nei pressi della linea di parità, il che suggerisce che i modelli prevedono la resa di bio-olio con una certa precisione. Tuttavia il modello 2, quindi quello proposto in questa tesi, mostra una dispersione leggermente ridotta rispetto al modello 1, ovvero vi è un maggior numero di punti all'interno dell'intervallo ± 10 wt% il che indica un leggero miglioramento della capacità predittiva del modello 2. Inoltre sembra che le previsioni siano più precise per rese comprese tra il 20 ed il 40 wt%, mentre per rese superiori sembra ci sia una sottostima sistematica della resa in quanto molti punti si trovano al di sotto della linea, per entrambi i modelli. Viene quindi individuata una leggera tendenza a fornire delle previsioni più basse rispetto ai valori reali, che sarà poi necessario verificare nell'analisi del dataset più ampio e successivamente con l'analisi di sensibilità.

Nel complesso, le rese di bio-olio predette mostrano una deviazione dal 25,78 wt% al -25,02 wt% rispetto ai dati sperimentali. Sono stati calcolati l'Errore Medio Assoluto (“Mean Absolute Error” MAE) ed il coefficiente di determinazione (R^2) che risultano essere rispettivamente 8,87 e 0,287. Il MAE è una misura statistica utilizzata per valutare l'accuratezza, e permette di misurare l'errore medio assoluto tra i valori sperimentali e predetti senza considerare il segno degli errori. Fornisce un'indicazione diretta della deviazione media. Esso viene calcolato nel seguente modo:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - y_i| \quad (18)$$

Dove n è il numero totale di osservazioni, y_i è il valore sperimentale (reale) del biocrudo prodotto in una determinata condizione di HTL, \hat{y}_i è il valore del biocrudo previsto dal modello per la stessa condizione. Un MAE basso indica che il modello è in grado di prevedere i rendimenti di biocrudo con una discrepanza ridotta rispetto ai dati sperimentali, suggerendo quindi un'alta affidabilità del modello. Il valore di R^2 invece è stato ottenuto tramite una regressione non lineare tra le rese sperimentali e le rese predette dal modello, eseguita utilizzando il metodo dei minimi quadrati. L'equazione utilizzata è la seguente:

$$X_{BC}^{exp} = \beta_0 + \beta_1 X_{BC}^{mod} + \epsilon \quad (19)$$

Dove β_0 è l'intercetta, β_1 è il coefficiente angolare, ϵ è il termine di errore.

Il valore ottenuto suggerisce che esiste una correlazione tra il modello ed i dati sperimentali anche se non è perfetta e sono necessarie delle ottimizzazioni per migliorare la capacità predittiva.

Dalla validazione emerge che il 73,75% delle rese di bio-olio predette (118/160) viene previsto con una deviazione entro il ± 10 wt%.

Per quanto riguarda il confronto con le rese previste dal modello cinetico di riferimento, l' R^2 tra i due modelli è piuttosto alto, con un valore di 0,8, il che indica una forte correlazione tra le due serie di dati e che il modello proposto riproduce in modo piuttosto accurato se non migliore in alcuni casi le previsioni del modello di Shia & Yu. Inoltre, solo il 2,5% dei casi mostra una discrepanza superiore al 10 wt% (4/160), confermando la buona coerenza tra i due modelli.

3.3.2 Applicazione del modello al dataset 2

Dopo la prima validazione sulle biomasse microalgali, il modello è stato testato su un dataset più ampio composto da 356 dati sperimentali appartenenti a diverse famiglie di biomasse. Il dataset è lo stesso utilizzato per la validazione del modello di Koskas et al. (2023) [42] e copre un'ampia gamma di casistiche sia in composizione che per le condizioni operative:

- Le biomasse includono famiglie di microalghe, macroalghe, scarti alimentari e proteine modello, con composizione tra carboidrati, lipidi, proteine e ceneri estremamente differenti tra loro;
- Temperatura da 175°C a 400°C;
- Tempo di residenza da 2 min a 120 min;
- Carico di solido tra 5 wt% e 25 wt%.

In questo modo è stato possibile valutare come il modello si comportasse con un set di dati più generico, e quali fossero le sue capacità di adattamento a biomasse con composizioni differenti. I dati forniti da questa validazione sono stati la base per la successiva analisi di sensibilità, attraverso la quale sono stati messi in luce i punti del modello che necessitano di ottimizzazione.

L'analisi di validazione per il secondo dataset è stata strutturata come la prima fase di validazione, utilizzando gli stessi indicatori statistici. Inoltre, anche per questo dataset venivano riportate le rese predette dal modello di letteratura, sviluppato in questo caso da Koskas et al. (2023), e sono riportati i grafici che consentono un confronto visivo tra tale modello ed i risultati ottenuti dal modello sviluppato in questo lavoro.

Nella Figura 3.11 sono riportate le deviazioni lineari espresse in percentuale per i due modelli rispetto ai dati sperimentali. Nel grafico (a) è riportata la deviazione del modello di letteratura che per semplicità sarà chiamato modello 1 e nel grafico (b) la deviazione ottenuta dal modello sviluppato, che per comodità sarà chiamato modello 2.

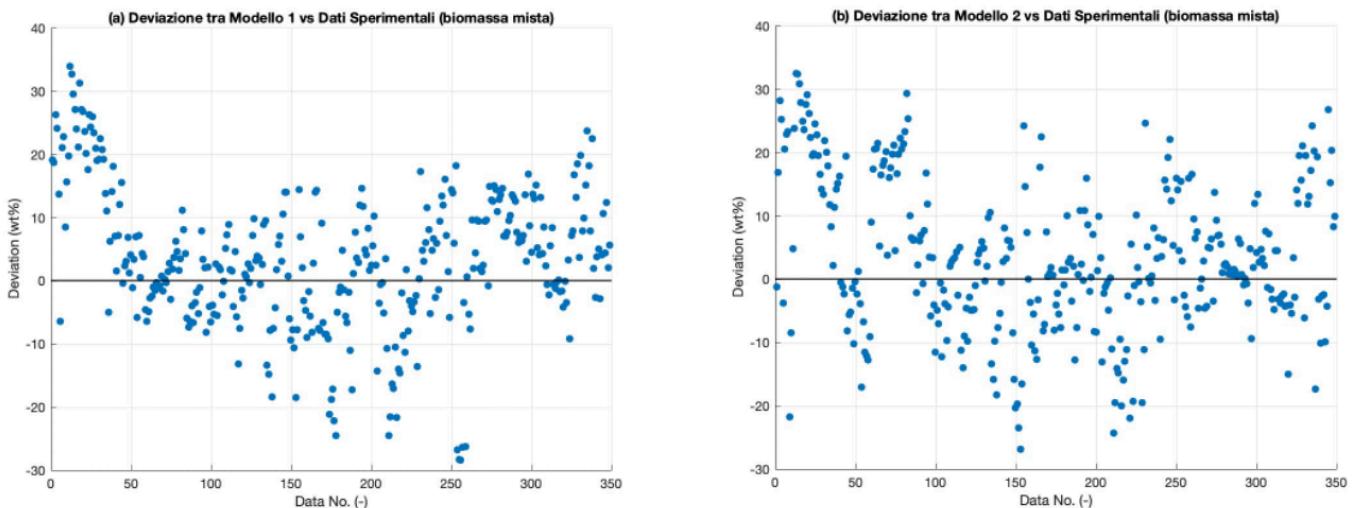


Figura 29. Deviazione lineare (%) tra (a) modello di riferimento (1) e dati sperimentali, (b) modello sviluppato in questa tesi (2) e dati sperimentali

In generale si può osservare che entrambi i modelli mostrano delle deviazioni piuttosto elevate arrivando anche a valori del 30 wt%, suggerendo una certa difficoltà nel riprodurre i dati sperimentali su un set di dati così eterogeneo. Il modello 2 sembra però tuttavia mostrare una distribuzione leggermente più uniforme, che potrebbe indicare un miglioramento della capacità predittiva. Tuttavia, in entrambi i casi si osservano punti con deviazioni elevate.

Le osservazioni possono però essere suddivise in 3 casistiche:

- Dati da 0 a 50 circa mostrano, soprattutto nel modello 1, una maggiore dispersione positiva della deviazione. Questa tendenza viene seguita anche dal modello 2, in cui aumentano però i casi di sottostima. Nel dataset tali dati sono corrispondenti ai modelli di proteine ed agli scarti di cibo composti principalmente da carboidrati;
- Dati da 50 a 250 circa hanno una dispersione abbastanza simmetrica attorno allo 0 per entrambi i modelli, e corrispondono ai dati relativi alle microalghe, composte principalmente da proteine;
- Dati superiori a 250 circa invece mostrano almeno nel modello un aumento della dispersione per valori positivi, mentre per il modello 2 la dispersione rimane abbastanza uniforme. Questi dati sono rappresentativi delle macroalghe, composte da un quantitativo piuttosto alto di carboidrati e proteine, oltre che ceneri.

La dispersione risulta comunque essere piuttosto ampia, il che viene giustificato dall'eterogeneità del dataset sia per le composizioni, sia per le condizioni operative. Inoltre, bisogna anche considerare che il dataset prevede variazioni nel carico di solido utilizzato sperimentalmente, mentre entrambi i modelli considerano implicitamente un carico di solido fisso del 15 % in peso: questo può portare a forti scostamenti nelle previsioni.

In Figura 3.12 sono riportati i grafici di parità o “Parity Plot” per le rese di bio-olio di entrambi i modelli cinetici confrontate con le rese di bio-olio sperimentali. Nella Figura (c) è riportato il grafico di parità relativo al modello 1, mentre nella Figura (d) è riportato il grafico di parità relativo al modello 2.

Osservando il grafico (c) si può notare che molti dati sono al di fuori dei margini del ± 10 wt% e vi è una tendenza a sovrastimare rese più basse e a sottostimare invece rese più alte. Anche nel modello 2 è riportata una forte dispersione attorno alla diagonale, con un numero di punti maggiore sopra e sotto i margini tratteggiati.

Ciò che si può ulteriormente notare è l'aumento delle rese sottostimate dal modello 2, tendenza simile ma più pronunciata rispetto al modello 1: infatti entrambi i modelli tendono a sottostimare i valori sperimentali per rese superiori al 40 wt%. Tuttavia, si può osservare che nel modello 2

aumentano anche i dati di sovrastima per rese elevate, quindi risulta difficoltoso riuscire ad individuare una sistematicità, probabilmente dovuta alla forte variabilità dei dati.

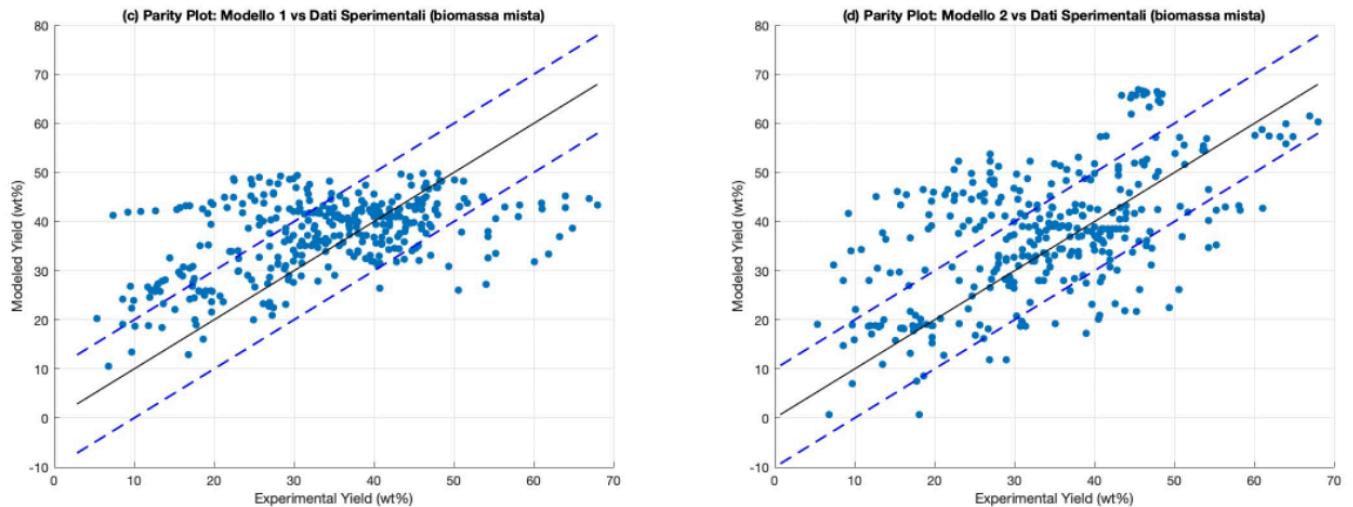


Figura 30. Parity plot (c) del modello 1 e i dati sperimentali, (d) del modello 2 e i dati sperimentali.

Nel complesso, le rese di bio-olio predette in questo secondo dataset mostrano una deviazione dal 32,46 wt% al -26,89 wt% rispetto ai dati sperimentali. Il MAE ottenuto è di 9,57 indicando che le predizioni del modello si discostano dai valori sperimentali di 9,57 wt%; mentre l'R² calcolato è di 0,329 che significa che il modello non cattura le tendenze dei dati con precisione. Tuttavia questa tendenza è riscontrata anche nel modello di letteratura.

Dalla validazione emerge inoltre che il 67,97% delle rese di bio-olio predette (242/356) viene previsto con ina deviazione entro i margini del ± 10 wt%; mentre la discrepanza tra i due modelli è per 59 dati su 356, quindi l'83,43% (297/356) delle rese viene previsto entro i valori limiti.

3.3.3 Applicazione del modello ai dati sperimentali di Orange Peel Reticulata

A seguito della validazione eseguita su diverse specie di biomasse quali microalghe, macroalghe, scarti alimentari variabili, amidi di varia natura e componenti modello, il modello cinetico è stato infine applicato ad un set di dati sperimentali rintracciati in letteratura relativi alla buccia d'arancia, più precisamente alla varietà *Orange peel Reticulata*. Anche questa fase è stata necessaria per poter testare la capacità del modello nel prevedere la resa di bio-olio per la biomassa specifica di interesse analizzata in questa tesi, al fine di valutarne il potenziale utilizzo nel processo di HTL.

La composizione della biomassa utilizzata è specificata nella Tabella 17.

Tabella 17. Composizione biochimica (wt% - su base secca) dell'*Orange Peel Reticulata*

Contenuto Biochimico (wt% - base secca)	Biomassa
	<i>Orange Peel Reticulata</i>
Carboidrati	72,7
Proteine	6
Lipidi totali	3
Trigliceridi	2,625
UM	0,375
Ceneri	18

La simulazione è stata condotta utilizzando l'alimentazione riportata a diversi parametri operativi di temperatura e tempo di residenza. I dati sperimentali del bio-olio e quelli ottenuti dal modello sono riportati in Tabella 18.

Tabella 18. Rese sperimentali e predette di bio-olio per Orange Peel Reticulata

Dati	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resa sperimentale (wt%)	Resa predetta (wt%)
1	200	40	12,9	5,899
2	275	20	6,4	5,584
3	275	60	10,1	5,771
4	300	40	6,1	5,783
5	300	60	6,4	5,699

I risultati ottenuti evidenziano una forte sottostima nelle rese predette dal modello rispetto ai dati sperimentali: le rese predette risultano significativamente più basse raggiungendo anche errori del 7 wt%.

È importante osservare che la resa predetta dal modello non mostra delle variazioni significative al variare delle condizioni operative, come dovrebbe invece succedere nella realtà. Tuttavia, non è ancora chiaro se i dati sperimentali siano influenzati principalmente dalle condizioni operative o dalla composizione della biomassa.

Le discrepanze riportate suggeriscono una possibile limitazione del modello nell'adattarsi a questa biomassa specifica. È altamente probabile che la causa principale sia dovuta al fatto che la composizione chimica della buccia d'arancia risulta estremamente differente dalle biomasse (come le alghe) su cui il modello è stato sviluppato. Come sottolineato nelle sezioni precedenti, infatti, la buccia d'arancia è caratterizzato da un elevato contenuto di carboidrati e da frazione lipidica e proteica ridotte, aspetto contrario invece alla composizione delle alghe.

I risultati ottenuti dalla fase di validazione mettono in evidenza la necessità di approfondire il comportamento del modello cinetico in relazione alla composizione della biomassa e dei parametri operativi.

Questa fase di validazione del modello ha permesso quindi di comprendere la sua capacità predittiva principalmente attraverso due dataset sperimentali, il primo più ridotto a biomasse quali microalghe, il secondo più ampio e diversificato. In generale, da quest'analisi risulta che pur essendo il modello abile a fornire dei risultati di resa stimata discretamente accurati, sono necessarie sicuramente ulteriori ottimizzazioni per migliorarne l'affidabilità, in modo da estenderne l'applicazione a più biomasse e condizioni operative.

La sezione successiva è dedicata all'analisi di sensibilità, con l'obiettivo di valutare l'impatto delle singole componenti biochimiche, quindi carboidrati, proteine, lipidi) e delle condizioni operative sulle prestazioni del modello.

3.4 Analisi di sensibilità

In questo paragrafo sono riportati i risultati e la strategia adottata per eseguire l'analisi di sensibilità sul modello cinetico. Tale indagine è stata condotta con l'obiettivo principale di individuare come variabili chiave quali composizione e parametri operativi, incidono ed influenzano le previsioni delle rese di bio-olio predette dal modello sviluppato. Si è attuata una strategia che consentisse l'identificazione delle tendenze negli errori di previsione in base alle variabili operative, e la comprensione soprattutto delle possibili cause delle discrepanze più significative tra i valori sperimentali e quelli stimati.

Le analisi condotte in questa sezione si basano sull'errore assoluto tra modello e dati sperimentali e sulla differenza segnata. La differenza tra i due parametri è semplicemente relativa al fatto che la differenza segnata tiene conto del segno dell'errore, consentendo di capire quando vi è una sovrastima della previsione e quando una sottostima.

Sono stati dunque analizzati tre aspetti principali:

- Influenza della composizione della biomassa: nel corso della validazione sono emerse discrepanze che indicano una forte correlazione tra l'errore assoluto delle previsioni e la distribuzione dei componenti principali: viene quindi analizzato l'impatto che le diverse quantità di carboidrati, proteine e lipidi hanno sulle rese previste.
- Influenza della temperatura di processo: in questo modo è possibile verificare se il modello riproduce correttamente l'effetto della temperatura sulle reazioni, dal momento che nella realtà il processo risulta essere fortemente influenzato da questo parametro. Tuttavia, dai risultati di validazione sembra che il modello sia piuttosto insensibile alle variazioni di temperatura, ed è dunque fondamentale approfondire questo aspetto.
- Influenza del tempo di residenza: i test di validazione riportavano degli intervalli di tempo molto ampi su cui testare il modello per l'HTL; tuttavia, le rese predette sembravano non riuscire a cogliere i trend di incremento e diminuzione relativi alla variazione del tempo di residenza. Sono state notate forti sovrastime e sottostime, che è necessario analizzare più nel dettaglio.

La strategia adottata per condurre l'analisi è sviluppata su tre fasi fondamentali che sono state applicate a tutti gli aspetti evidenziati precedentemente.

La prima fase prevede un esame preliminare delle tendenze degli errori utilizzando il dataset 1 precedentemente utilizzato per la validazione, incentrato su biomasse di tipo microalgale.

Questo dataset è quello in cui il modello ha presentato minori discrepanze rispetto ai dati sperimentali, ed essendo dunque il più affidabile è utilizzato per un'analisi iniziale delle prestazioni. Le biomasse del dataset sono state suddivise in tre famiglie in base alla loro composizione predominante di carboidrati, proteine o lipidi.

Attraverso questa classificazione si è cercato di

- Valutare e capire come il modello si comportasse con biomasse con composizione simile, e quindi se riportasse delle tendenze confrontabili;
- Individuare possibili pattern di errore sistematici associati alle varie famiglie;
- Formulare delle ipotesi preliminari sulle cause delle discrepanze rispetto ai dati sperimentali;

L'ipotesi principale emersa dall'analisi è relativa al fatto che analizzando le famiglie di biomassa in maniera separata risulta molto difficoltoso individuare dei pattern chiari e definiti, poiché in questo modo non si sta tenendo conto delle interazioni e delle azioni sinergiche tra i componenti.

Questo aspetto ha condotto alla seconda fase dell'analisi in cui l'attenzione è stata focalizzata sulle interazioni tra i singoli componenti e come queste incidessero sull'errore per individuare dei trend più chiari. Sono stati indagati i rapporti tra i componenti, in particolare il rapporto Proteine/Carboidrati (P/C) ed il rapporto Lipidi/Proteine (L/P).

Una volta formulate le prime ipotesi, il dataset è stato ampliato con l'inserimento dei dati presenti nel dataset 2 utilizzato sempre per la validazione. In questo modo si sono incluse biomasse con caratteristiche più variegate, dato che inizialmente il set prevedeva principalmente famiglie proteiche. Sono state quindi analizzate le matrici di correlazione dei due dataset e sono forniti dei supporti grafici che consentono visivamente un'individuazione chiara del comportamento del modello nei vari casi. L'espansione del dataset ha permesso di confermare alcune tendenze ed identificarne di nuove.

Infine, la terza fase dell'analisi prevede che le ipotesi formulate siano validate attraverso l'uso del modello in MATLAB. Sono state selezionate biomasse con composizioni specifiche, che fossero rappresentative delle tendenze identificate nelle fasi precedenti, in modo da poter osservare

concretamente e nel dettaglio il comportamento reale del modello nella simulazione della loro conversione. L'uso di MATLAB ha permesso di:

- Osservare direttamente l'evoluzione delle specie chimiche modellate, analizzando come i carboidrati, le proteine ed i lipidi si convertono nel tempo ed influiscono sulla resa di bio-olio;
- Verificare che il modello tenga effettivamente conto delle interazioni tra i componenti;
- Identificare le possibili cause degli errori di previsione come eccessive semplificazioni dei percorsi di reazione o parametri cinetici poco accurati;
- Confermare o smentire i trend osservati nelle fasi precedenti, validando l'impatto di ciascun componente nella resa.

Tale fase è soprattutto necessaria per individuare i punti più carenti del modello, e poter in questo modo proporre eventuali miglioramenti ed ottimizzazioni al modello di HTL per affinare le previsioni della resa.

Nell'analisi è presente anche la valutazione relativa all'effetto di temperatura e tempo di residenza sulle rese predette. Tale indagine è stata però condotta separatamente rispetto allo studio sull'influenza della composizione per limitare le interazioni tra variabili, isolando l'impatto di ciascun parametro operativo, ed ottenere dei risultati più chiari sull'azione della temperatura e del tempo di residenza.

3.4.1 Dipendenza dalla composizione

Dalla sezione di validazione è emerso che l'accuratezza delle previsioni del modello dipende fortemente dalla composizione della biomassa, e quindi dalla proporzione di carboidrati, lipidi e proteine, in quanto gli errori assoluti calcolati mostravano una forte variabilità.

3.4.2 Analisi della tendenza dell'errore

Come spiegato precedentemente, nella prima fase è stato considerato il dataset 1 composto da 160 punti, ed ogni biomassa è stata associata ad una famiglia in base alla sua composizione predominante. Tale set di dati è quindi costituito principalmente da biomasse con prevalenza di proteine, o talvolta di lipidi. Di seguito sono presentati i grafici che forniscono un supporto visivo del comportamento del modello in funzione delle varie frazioni biochimiche.

In Figura 3.13 è riportata l'influenza della percentuale di lipidi sulla resa predetta dal modello. Nell'asse delle ascisse è riportata la percentuale lipidica in peso (Lipidi [%]) mentre nell'asse delle ordinate è riportato l'errore calcolato come Differenza Segnata.

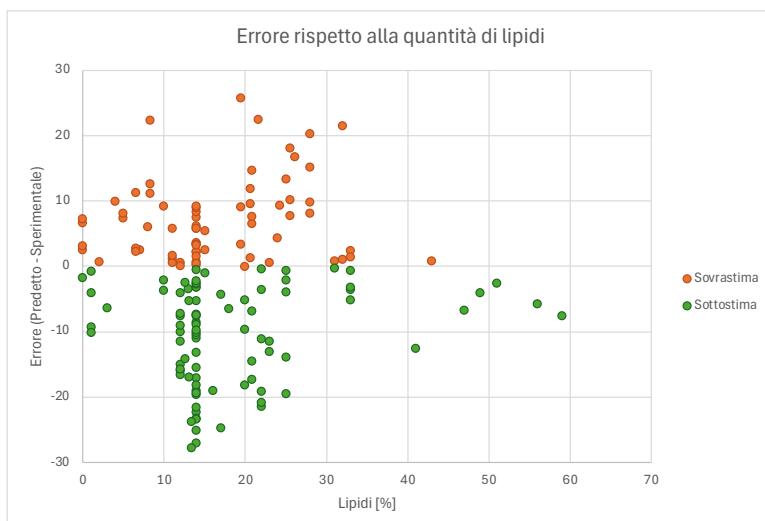


Figura 31. Errore rispetto alla quantità di lipidi (dataset 1)

Dal grafico si può osservare che il modello non mostra una tendenza chiara di sovrastima o sottostima in base ai lipidi, il che sembra suggerire che nel modello le reazioni dei lipidi sono ben calibrate e modellate. Da una conclusione preliminare, si potrebbe affermare che non ci sia una relazione diretta tra percentuale di lipidi ed errore, e che quindi il modello è in grado di catturare bene il loro comportamento. Tuttavia è anche necessario sottolineare che anche dal grafico si può notare come nel dataset non vi siano elevate percentuali di lipidi nelle biomasse utilizzate, e dunque la conclusione sulla loro influenza potrebbe non essere corretta, e necessita di ulteriore validazione con biomasse appropriate, che sarà condotta nella fase 2 di quest'analisi.

In Figura 3.14 è invece riportata l'influenza della percentuale di carboidrati sulla resa predetta dal modello. Qui è possibile osservare una tendenza un po' più chiara rispetto al caso precedente, nonostante anche per i carboidrati non siano presenti concentrazioni elevate e risulta quindi difficoltoso stabilire il loro contributi. In generale però si osserva che quando la quantità di carboidrati è bassa, il modello sembra sovrastimare la resa di bio-olio (punti arancioni sopra la linea dello 0), mentre quando la quantità di carboidrati aumenta vi è una netta sottostima della resa (punti verdi sotto la linea dello 0).

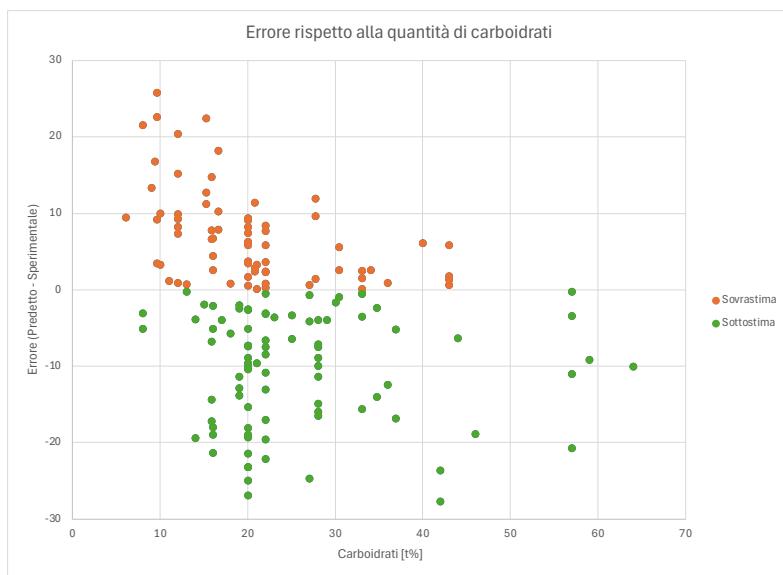
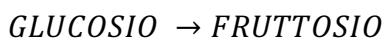
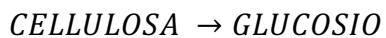


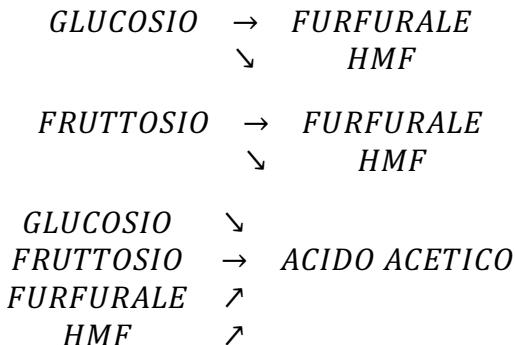
Figura 32. Errore rispetto alla quantità di carboidrati (dataset 1).

Da una prima ipotesi si potrebbe concludere che il modello sembra non tener conto correttamente della degradazione della cellulosa, o dei prodotti intermedi di questa frazione. È inoltre possibile che le reazioni di interazione di Maillard con le proteine incidano su questo dato e contribuiscano a questa discrepanza. Il modello prevede infatti che i prodotti della reazione di Maillard contribuiscono direttamente alla fase oleosa, quindi si trova una corrispondenza:

- 1) Quando ci sono pochi carboidrati potrebbero non verificarsi abbastanza reazioni secondarie, che significa che le interazioni tra proteine e carboidrati sono troppo semplificate e potrebbero esserci ulteriori percorsi che non alimentano la resa di bio-olio, il che andrebbe a causare una sovrastima della resa;
- 2) Quando ci sono quantità elevate di carboidrati, potrebbe essere sottostimata la conversione, e dunque la cinetica di reazione, il che porta ad una carente produzione di prodotti che contribuiscono alla resa di bio-olio.

Tuttavia, la discrepanza potrebbe essere anche legata direttamente alla conversione non corretta della frazione di carboidrati, quindi della cellulosa. Le reazioni che coinvolgono i carboidrati sono le seguenti:





È necessario sottolineare che il glucosio, il fruttosio, e l'acido acetico contribuiscono alla fase acquosa, mentre il furfurale e l'HMF al bio-olio. Di conseguenza se quando ci sono tanti carboidrati, non vengono prodotti abbastanza furfurale ed Hmf perché le conversioni sono sottostimate, allora anche la resa di bio-olio risulterà sottostimata. Oppure vi è una sovrastima delle conversioni in frazione acquosa, o ancora un'errata conversione della cellulosa.

In ogni casistica, la discrepanza osservata suggerisce che il modello non rappresenta in modo accurato il ruolo dei carboidrati, aspetto che sarà approfondito nelle fasi successive.

In Figura 3.15 è infine riportata l'influenza della quantità di proteine sull'errore.

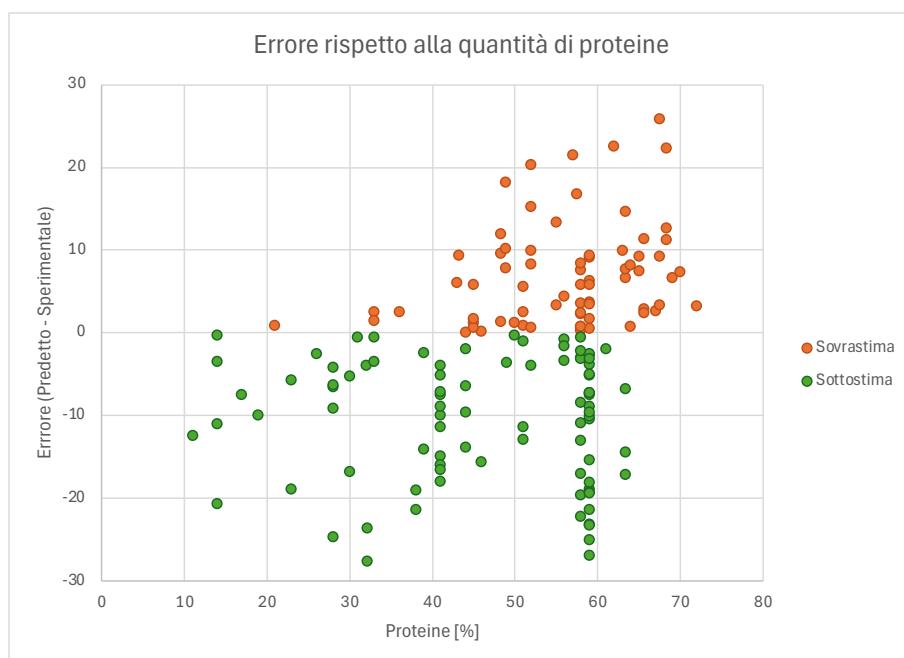


Figura 33. Errore rispetto alla quantità di proteine (dataset 1).

Dall'analisi del grafico si osserva che gli errori sono molto variabili e non vi è una tendenza netta di sovrastima o sottostima in base alla quantità di proteine, comportamento simile a quello osservato per il lipidi. Tuttavia, qui appare evidente che il dataset fosse composto da biomasse con una prevalenza proteica, al contrario di ciò che avveniva per la frazione lipidica. Ci sono quindi sia casistiche di sottostima e sovrastima, il che potrebbe indicare che il problema non dipende direttamente dalla quantità di proteine ma da come queste interagiscono con gli altri componenti. La conclusione chiave che deriva da quest'analisi preliminare condotta in fase uno è che sicuramente, considerare separatamente i percorsi di reazione dei singoli componenti non è sufficiente per ottenere una previsione accurata della resa; bensì è necessario tener conto delle sinergie tra carboidrati, lipidi e proteine perché essi si influenzano a vicenda ed i loro effetti sulle rese non sono indipendenti. Questo aspetto potrebbe incidere in modo diretto anche sulla strategia di modellazione, in quanto nel modello sono considerate interazioni solamente tra carboidrati e

proteine, ma non con i lipidi. Per una fase di ottimizzazione potrebbe essere necessario ampliare i percorsi di reazione.

3.4.3 Analisi delle sinergie tra componenti

Dalla prima fase dell'analisi è quindi emerso che il modello non riesce a catturare accuratamente il contributo dei singoli componenti di carboidrati, proteine e lipidi se questi vengono considerati in maniera indipendente. Infatti, le tendenze osservate non sono sempre lineari o facilmente interpretabili, il che suggerisce la forte dipendenza dalle interazioni tra i componenti.

Per approfondire questa relazione, la seconda fase di quest'indagine prevede l'analisi di:

- Matrice di correlazione del dataset 1: in questo modo si possono valutare le correlazioni con l'errore in modalità puramente statistica;
- Rapporti tra i componenti P/C e L/P per osservare il comportamento dell'errore;

Successivamente il set di dati viene ampliato con l'uso del dataset 2 che comprende biomasse molto più variegate, per confermare o smentire le tendenze individuate.

In Figura 3.16 è riportata la matrice di correlazione per il dataset 1. Essa mostra le correlazioni tra P/C (Proteine/Carboidrati), L/P (Lipidi/Proteine) ed Errore Assoluto.

I valori di correlazione possono variare in un range da -1 a 1 dove:

- Valori alti quindi vicini a 1 indicano una forte correlazione tra le due variabili considerate;
- Valori intermedi quindi molto vicini allo 0 indicano che le due variabili non sono correlate;
- Valori bassi quindi vicini a -1 indicano una forte correlazione negativa tra le due variabili considerate.

Matrice di correlazione				Scala di correlazione
	P/C	L/P	ERRORE ASSOLUTO	
P/C	1,00	-0,31	0,12	1 0,75 0,50 0,25 0,00 -0,25 -0,50 -0,75 -1,00
L/P	-0,31	1,00	-0,04	
ERRORE ASSOLUTO	0,12	-0,04	1,00	

Figura 34. Matrice di correlazione (dataset 1)

Dalla matrice si osserva che:

- P/C:
 - Il rapporto Proteine/Carboidrati ha una correlazione con l'errore assoluto di 0,12 che è considerata positiva debole. Questo significa che al crescere del rapporto (diminuzione di carboidrati o aumento di proteine), l'errore del modello aumenta leggermente, il che convalida ancora l'ipotesi di un problema nella modellazione delle interazioni tra questi due componenti.
 - La correlazione tra PC ed LP ha una correlazione di -0,31, quindi è moderatamente correlato negativamente, quindi quando il rapporto P/C cresce, L/P diminuisce. Questo è ovviamente prevedibile perché si tratta di grandezze che risultano inversamente proporzionali tra loro dato che la composizione del sistema è fissa.
- L/P: ha una correlazione con l'errore assoluto di -0,04, ovvero quasi nulla. Questo sembra confermare il fatto che i lipidi siano gestiti correttamente dal modello.

Questo trend viene confermato dalla figura 3.17 qui di seguito riporta visivamente l'influenza sull'errore dei rapporti P/C e L/P.

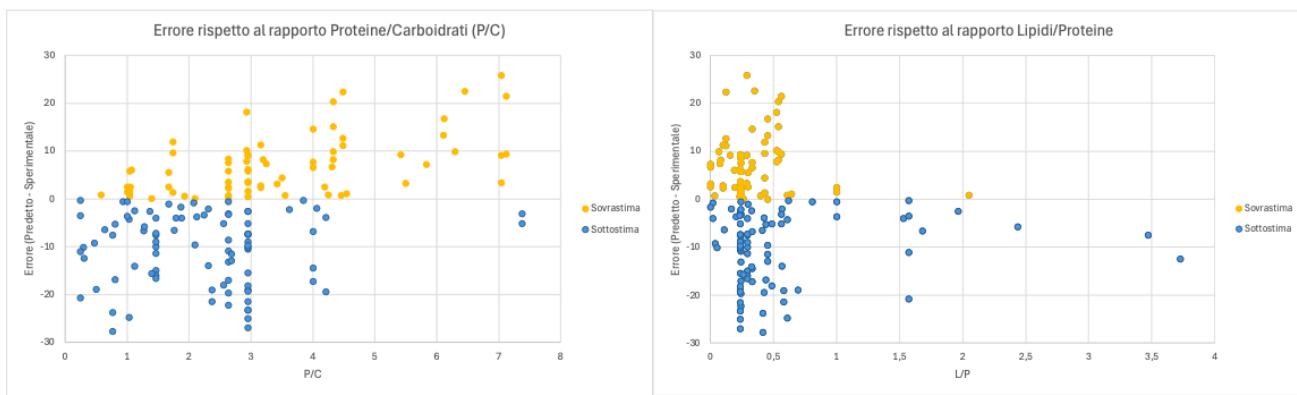


Figura 35. Errore rispetto al rapporto P/C ed L/P.

Successivamente è stato ampliato il dataset usato per l’analisi, includendo le biomasse presenti nel dataset 2 dal momento che il dataset precedente risultava carente in biomasse prevalentemente lipidiche e di carboidrati, impedendo una corretta osservazione delle tendenze.

Di seguito sono riportati i grafici sull’influenza delle quantità di lipidi, carboidrati e proteine sull’errore assoluto con il dataset aggiornato.

La Figura 3.18 riporta l’influenza dei lipidi, e contrariamente a quanto osservato con il dataset precedente, ora si nota una forte sovrastima quando si ha a che fare con biomasse con un’elevata percentuale di lipidi. Quando invece la quantità di lipidi diminuisce si conferma la tendenza individuata precedentemente, infatti, il comportamento dell’errore è più bilanciato.

L’ipotesi qui sviluppata sostiene che:

- 1) il modello potrebbe modellare per i lipidi una conversione più efficiente di quanto avviene nella realtà e convertirli troppo rapidamente in bio-olio;
- 2) Il modello potrebbe non considerare tutte le reazioni di degradazione sui lipidi, semplificando troppo il percorso di reazione ed assegnando troppi composti alla resa di bio-olio;
- 3) Il modello non considera interazioni tra lipidi e gli altri componenti, tralasciando delle interazioni che altererebbero la quantità che contribuisce alla resa oleosa.

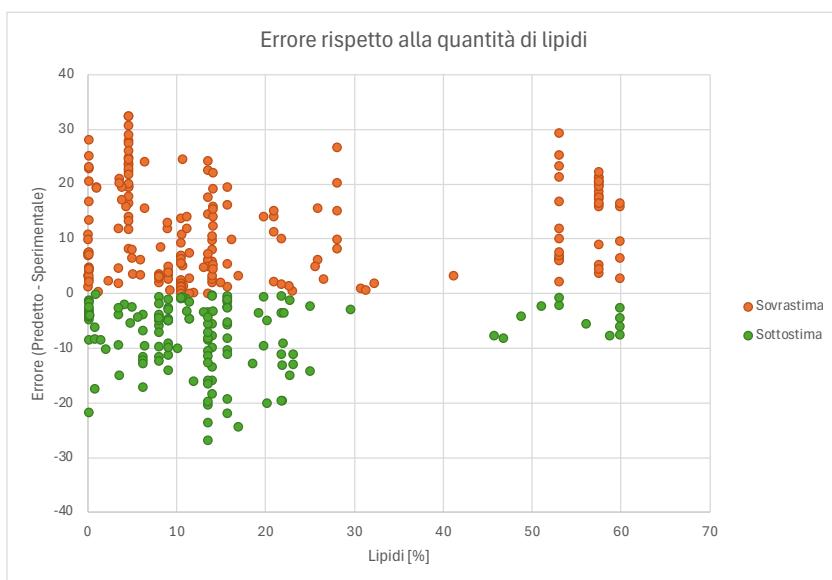


Figura 36. Errore rispetto alla quantità di lipidi (dataset 2)

La Figura 3.19 riporta invece la nuova influenza dei carboidrati sull’errore. In questo caso le ipotesi precedentemente avanzate vengono confermate anche analizzando le tendenze con il dataset

ampliato. Appare evidente che per concentrazioni di carboidrati inferiori al 20 wt% il modello sovrastima fortemente la resa; al contrario quando la percentuale di carboidrati aumenta oltre il 20-30 wt% si osserva una tendenza più evidente alla sottostima. Questo comportamento indica probabilmente un problema con le interazioni di Maillard, come ipotizzato nella fase iniziale dell'analisi.

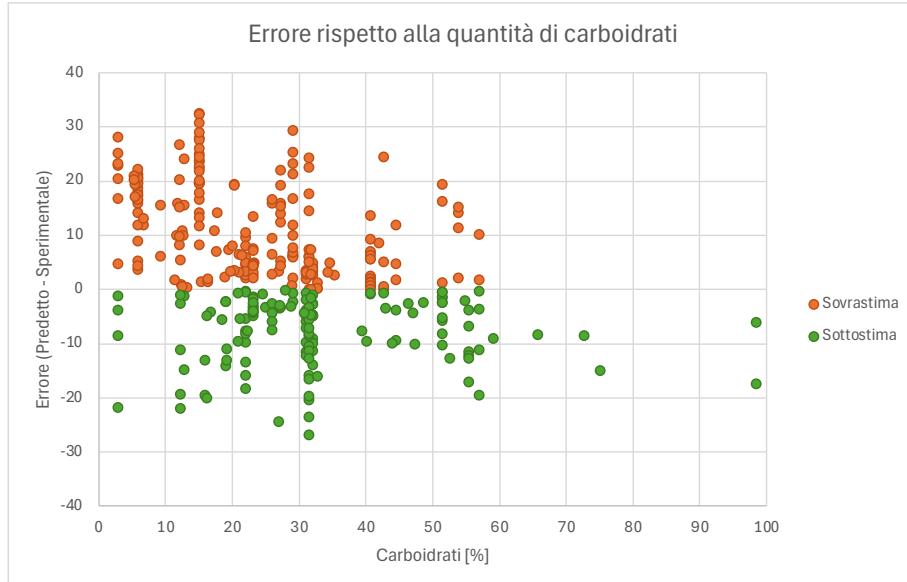


Figura 37. Errore rispetto alla quantità dei carboidrati (dataset 2).

In Figura 3.20 è infine riportata l'influenza delle proteine sull'errore assoluto.

Anche in questo caso la tendenza precedentemente osservata viene verificata, dal momento che si osserva un errore distribuito in modo simile tra sottostima e sovrastima, ad eccezione di biomasse con una quantità di proteine elevata, superiore al 60%. Se la quantità di proteine è molto alta il modello tende a sovrastimare il bio-olio prodotto, suggerendo una probabile incongruenza anche nella modellazione delle proteine.

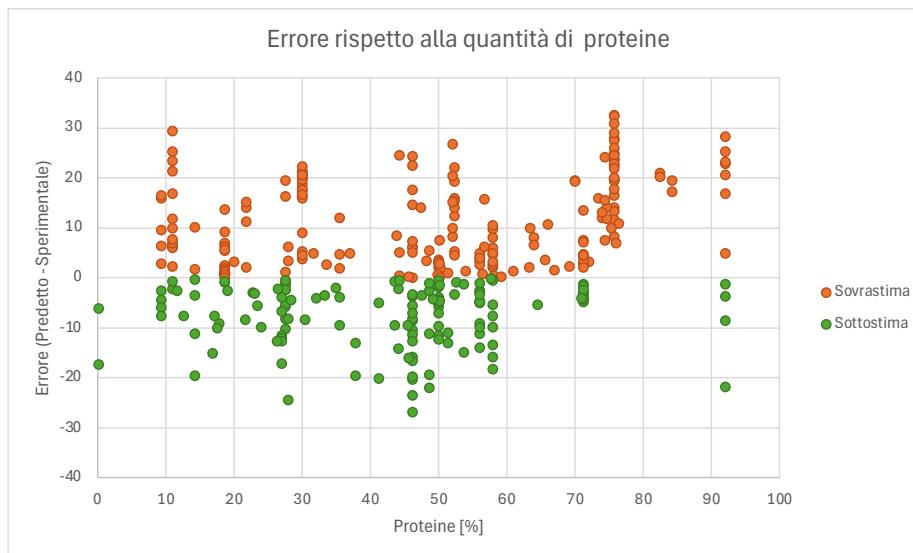


Figura 38. Errore rispetto alla quantità di proteine (dataset 2)

La matrice di correlazione ricalcolata per il dataset ampliato è rappresentata in Figura 3.21.

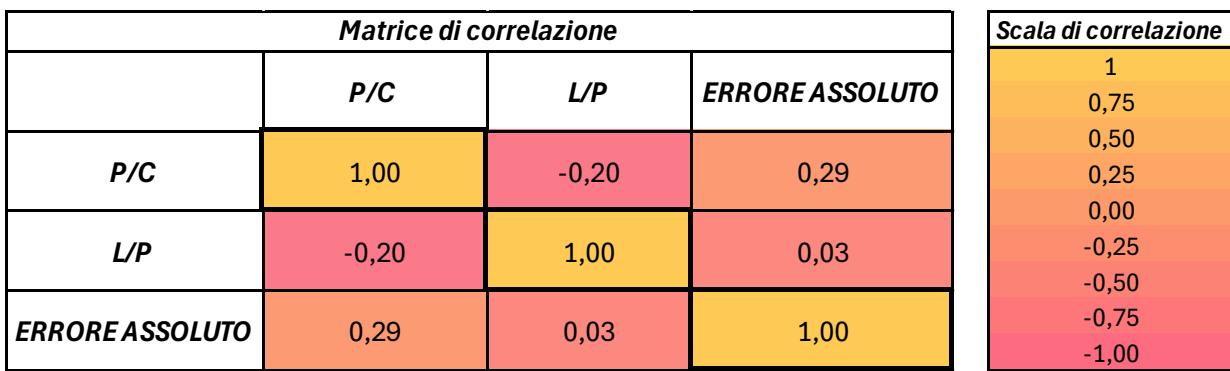


Figura 39. Matrice di correlazione (dataset 2)

Dalla matrice si osserva che:

- P/C: il rapporto di proteine e carboidrati ha ora una correlazione di 0,29 con l'errore assoluto, valore maggiore rispetto alla matrice precedente. Una correlazione più alta implica che ci siano maggiori difficoltà del modello a gestire le biomasse con un rapporto di proteine e carboidrati alto, il che contribuisce a rafforzare le ipotesi precedentemente realizzate per le interazioni di Maillard.
- L/P: il rapporto di lipidi e proteine mostra nuovamente una correlazione bassa con l'errore confermando il trend osservato precedentemente.

Una volta raggiunte delle ipotesi preliminari, è necessario approfondire più nel dettaglio in che punto delle conversioni possano verificarsi eventuali errori. Si è dunque passati alla fase tre dell'analisi utilizzando la simulazione MATLAB.

3.4.4 Confronto con il modello MATLAB

L'ultima fase dell'analisi prevede un'indagine dettagliata delle reazioni modellate nel codice MATLAB, con i seguenti obiettivi:

- 1) Verifica del comportamento delle specie chimiche nel tempo, osservando che la loro conversione in prodotti intermedi avvenga in maniera coerente con il modello teorico;
- 2) Esaminare il ruolo dei parametri cinetici per verificare che essi siano adatti osservando che le concentrazioni variano coerentemente;
- 3) Confermare o smentire le ipotesi avanzate nel corso dell'analisi.

Per questa parte dell'analisi sono state selezionate delle biomasse chiave per ciascuna famiglia, analizzate le relative rese sperimentali e predette per comprendere l'entità dell'errore, e infine sono state osservate le evoluzioni del componente di riferimento per capire quali reazioni risultano errate. Sono state quindi selezionate:

- Biomasse con elevato contenuto di lipidi, in questo modo si può verificare se la conversione lipidica è sovrastimata;
- Biomasse con elevato contenuto di proteine per verificare la rappresentazione della reazione lipidica e comprendere le interazioni con i carboidrati;
- Biomasse con elevato contenuto di carboidrati per esaminare il problema della sovrastima e sottostima della resa.
- Biomasse miste in diverse concentrazioni dei componenti principali per osservare le interazioni.

Tutte le simulazioni sono eseguite mantenendo costanti i parametri operativi di temperatura (300°C) e tempo di residenza (60 min), per poter isolare l'effetto della composizione.

Le biomasse selezionate sono riportate nella Tabella 19 assieme alla quantità di carboidrati, proteine e lipidi.

Tabella 19. Biomasse selezionate per l'analisi di sensibilità

Feedstock	C (wt%)	P (wt%)	L (wt%)	Analisi
<i>Chlorella sp.</i>	25,9	9,3	59,9	Biomassa lipidica con bassa quantità di proteine: consente di isolare il contributo lipidico senza che sia influenzato dalle proteine.
<i>Aurantiochytrium sp.</i>	5,8	30	57,5	Biomassa lipidica con quantità di proteine maggiore: consente di osservare in che modo contribuiscono le proteine in prevalenza di elevati lipidi.
<i>Soy protein</i>	15,1	75,8	4,54	Biomassa proteica con quantitativo ridotto di carboidrati: consente di osservare il comportamento delle proteine in relazione alla sovrastima.
<i>Defatted Chlorella</i>	17,29	76,39	0	Biomassa proteica con quantitativo più elevato di carboidrati e grassi inesistenti: consente di isolare completamente le interazioni tra proteine e carboidrati.
<i>Nannochloropsis sp.</i>	42	32,2	13,4	Biomassa carboidratICA: consente di osservare il comportamento dei carboidrati.

Le biomasse selezionate sono analizzate di seguito nel dettaglio.

La *Chlorella sp.* è utilizzata per analizzare il comportamento della frazione lipidica nel modello.

L'errore ottenuto in questa previsione è di 16,5 con una forte sovrastima della resa: 40,8 wt% è il valore sperimentale, mentre le previsioni riportano un valore di 57,35 wt%.

Nella Figura 3.22 ottenuta dalla simulazione MATLAB è riportata la variazione dei componenti durante il processo HTL. Si può notare che i trigliceridi (in rosso) sono completamente convertiti in acidi grassi (blu). Tuttavia si verifica un accumulo di acidi grassi in quanto essi non vengono convertiti in modo significativo in ammidi (curva verde).

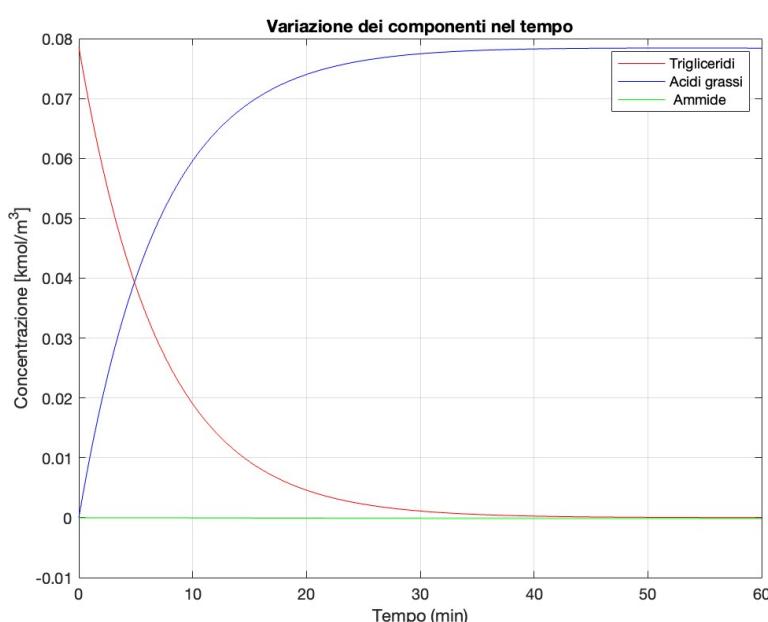


Figura 40. Evoluzione dei lipidi in funzione del tempo. Biomassa: *Chlorella sp.*

Le ipotesi più evidenti che emergono dall'osservazione della variazione di concentrazioni sono:

- Il modello prevede una conversione quasi totale dei lipidi in bio-olio senza tenere in considerazione eventuali perdite in sottoprodoti gassosi o solidi;
- Gli acidi grassi si accumulano ma essi non vengono convertiti in altre specie
- Potrebbe esserci un'eccessiva semplificazione dei percorsi di reazione dei lipidi in quanto essi vengono assegnati tutti alla frazione di prodotto oleosa;
- Vi è un'assenza di degradazione secondaria nei percorsi di reazione in quanto non è considerata la reazione in prodotti secondari.

Per quanto riguarda la biomassa *Aurantiochytrium sp.*, la resa di bio-olio sperimentale è di 46,35 wt%, mentre quella predetta arriva a 66,48 wt%. Il trend di sovrastima è confermato anche in questo caso, portando ad un errore di 20,13 % superiore rispetto al caso precedente. In questo caso la sovrastima è dovuta anche all'azione delle proteine che in questa biomassa sono presenti in maggiore quantità. Il trend delle proteine sarà osservato più nel dettaglio con biomasse prettamente proteiche, tuttavia è evidente come un maggior quantitativo di proteine contribuisca all'incremento della frazione oleosa prevista.

Si raggiungono dunque delle conclusioni per la frazione lipidica:

- 1) L'evoluzione temporale dei lipidi risulta essere simile per entrambe le biomasse, il che conferma che il problema non è legato ad un solo tipo di biomassa ma alla frazione lipidica in generale;
- 2) I lipidi si convertono troppo rapidamente in bio-olio in quanto mancano reazioni che ne riducano la quantità attraverso la formazione sottoprodotti;
- 3) La conversione degli acidi grassi in altre forme risulta essere inefficace, probabilmente per un effetto dovuto ai parametri cinetici che non riescono a cogliere il reale comportamento di questa specie.

Si è successivamente passati all'analisi della *Soy protein* in cui si ha una forte sovrastima della resa: il dato sperimentale è di 22,51 wt% mentre il modello riporta una resa di 45,34 wt%, con un errore di 22,83%.

Di seguito in Figura 3.23 è riportata la variazione della concentrazione dei peptidi e dei successivi prodotti intermedi coinvolti nella degradazione delle proteine.

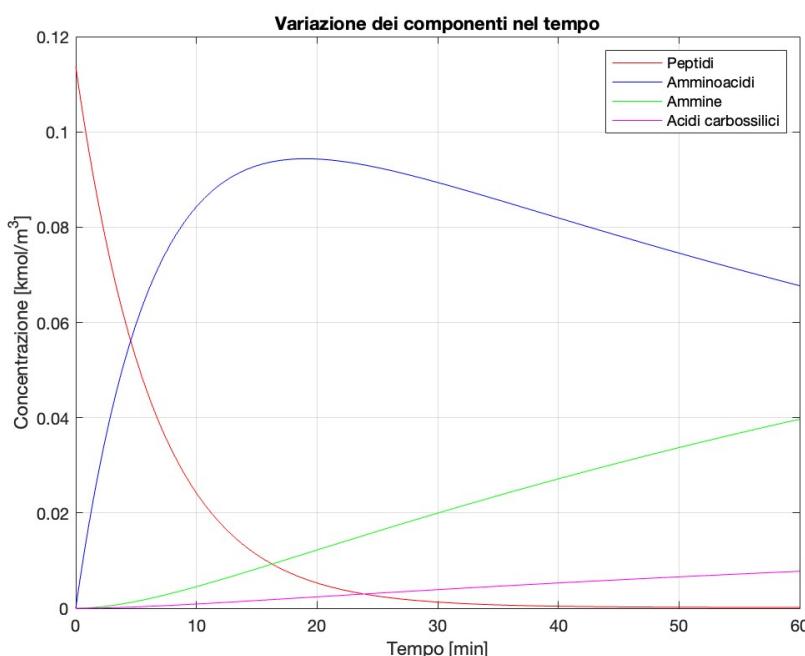


Figura 41. Evoluzione delle proteine in funzione del tempo. Biomassa: *Soy Protein*

Dal grafico si può notare che i peptidi (proteine iniziali) sono convertiti rapidamente in amminoacidi (linea verde). Successivamente gli amminoacidi si accumulano, per quanto vengano lentamente convertiti in altri prodotti: probabilmente in ammine (linea rosa) in quanto si osserva un parziale incremento della loro concentrazione. Tuttavia è evidente che vi è una mancata conversione in acidi carbossilici (linea azzurra), che rimangono eccessivamente bassi.

Le ipotesi che emergono da questa osservazione sono:

- Il modello non converte abbastanza amminoacidi in acidi carbossilici che risultano essere quasi inesistenti. Gli acidi carbossilici contribuiscono alla resa acquosa nel processo di HTL, e conseguentemente se non vengono prodotti, si crea un accumulo nella fase oleosa dato dagli amminoacidi non convertiti in acidi;
- La concentrazione di ammine prodotte è troppo bassa, segno che la loro produzione è eccessivamente lenta;
- Gli amminoacidi potrebbero essere prodotti troppo rapidamente rispetto alla loro degradazione, questo ne causa l'accumulo.

Nel caso delle proteine, sembra che l'errore sia legato alle cinetiche di reazione, e quindi ai valori dei parametri cinetici che risultano essere troppo bassi per poter rappresentare la degradazione delle proteine coerentemente con la realtà del processo HTL.

Il comportamento delle proteine è confermato dall'analisi della biomassa *Defatted Chlorella*. Nella Figura 3.24 è riportato lo stesso andamento dei peptidi osservato per la biomassa precedente. Qui, tuttavia, l'errore raggiunto nella previsione della resa è più basso, solamente del 6,7%. Questo è dovuto sicuramente alla frazione lipidica mancante che non può quindi influire in alcun modo sulla sovrastima di bio-olio.

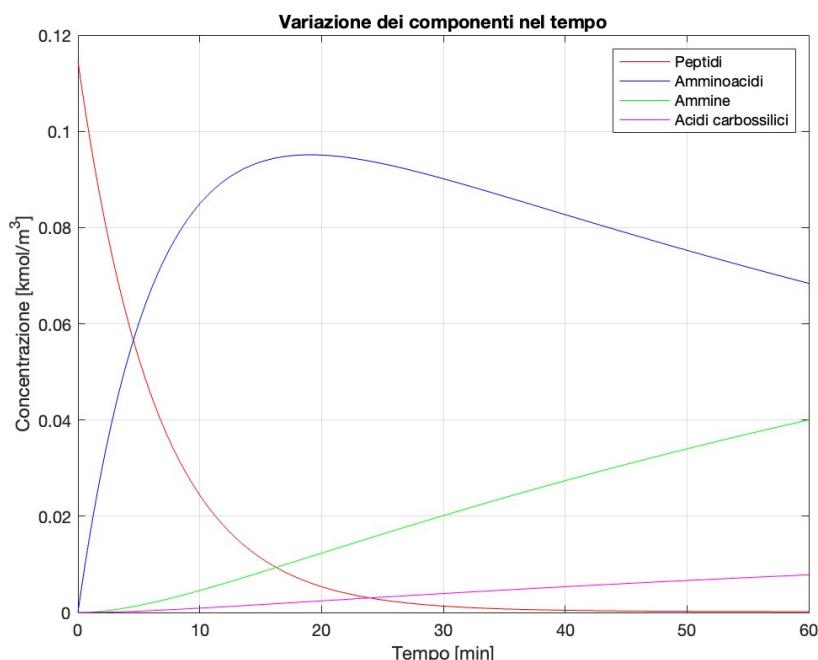


Figura 42. Evoluzione delle proteine nel tempo. Biomassa: *Defatted Chlorella*

Si raggiungono dunque delle conclusioni sulla frazione proteica:

- 1) Il modello non gestisce correttamente la degradazione proteica indipendentemente dalla biomassa e dalle interazioni con gli altri componenti, in quanto viene individuato un errore sistematico.
- 2) Gli amminoacidi si accumulano eccessivamente, apparendo eccessivamente nella frazione oleosa. Questo avviene perché la conversione in prodotti secondari di ammine e acidi

carbossilici avviene troppo lentamente, o nel caso degli acidi carbossilici in modo quasi trascurabile.

- 3) La mancata conversione degli acidi carbossilici causa la sovrastima del bio-olio in quanto gli acidi carbossilici prodotti dovrebbero contribuire alla frazione acquosa, ma ciò non avviene perché rimangono amminoacidi non convertiti.

L'analisi è stata conclusa con l'osservazione della biomassa *Nannochloropsis sp.*, in cui il modello sottostima la resa piuttosto che sovrastimarla, invertendo la tendenza che si verifica per le altre biomasse. Il valore di bio-olio sperimentale è infatti di 50,8 wt%, mentre il valore previsto è di 27,90 wt%, il che conduce ad un errore di -22,90%.

L'andamento dei peptidi rimane abbastanza costante, si analizza quindi quello dei carboidrati essendo questa una biomassa con una frazione molto alta di carboidrati.

In Figura 3.25 si osserva che la conversione della cellulosa in glucosio avviene abbastanza rapidamente, e successivamente parte del glucosio è trasformato in fruttosio. Tuttavia le successive conversioni in prodotti intermedi sono assenti, in quanto non si stanno formando furfurale ed HMF che contribuiscono alla frazione oleosa.

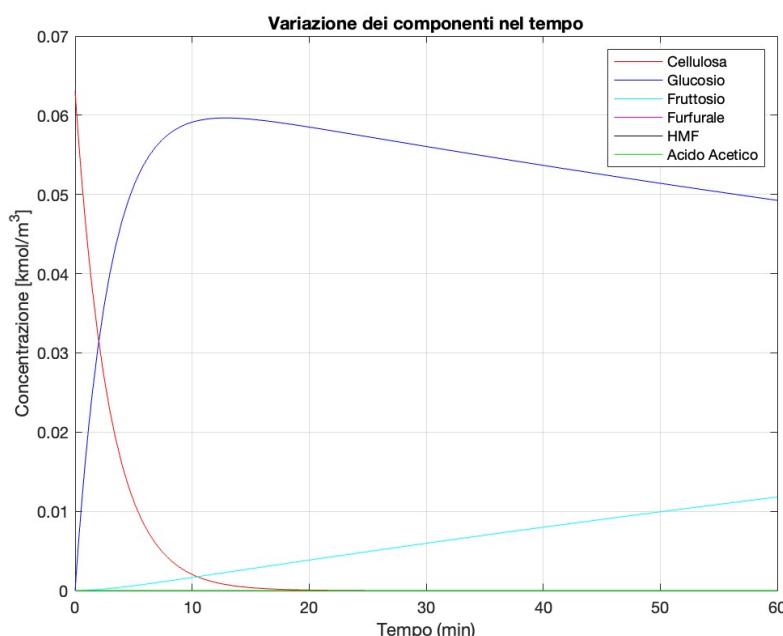


Figura 43. Evoluzione dei carboidrati nel tempo. Biomassa: *Nannochloropsis sp.*

Si osservano diversi possibili problemi a livello di cinetiche di reazione:

- L'assenza di conversione del glucosio in prodotti intermedi causa la sottostima della resa di bio-olio in quanto non vengono prodotte le specie che contribuiscono effettivamente al bio-olio;
- La conversione della cellulosa in glucosio è troppo rapida rispetto alle successive interconversioni;
- Le conversioni del glucosio e del fruttosio in prodotti successivi sono troppo lente

È inoltre interessante analizzare come si inseriscono in questo contesto le reazioni di Maillard che coinvolgono il glucosio e gli amminoacidi. È probabile che il modello non consideri in modo significativo tali interazioni, e questo causa come conseguenza una sottostima del bio-olio, dal momento che il prodotto ottenuto tra reazione di glucosio ed amminoacido contribuisce direttamente a questa frazione.

Per quanto riguarda i carboidrati si può dunque concludere che:

- 1) La sottostima della resa presente quando si ha un'elevata concentrazione di carboidrati è dovuta alla conversione eccessivamente lenta del glucosio in intermedi che contribuiscono alla fase oleosa;
- 2) La sottostima può anche essere dovuta a delle mancate interazioni di Maillard che non vengono considerate abbastanza dal modello;
- 3) La sovrastima della resa presente quando i carboidrati sono presenti in quantità ridotta è dovuta ai contributi eccessivi delle frazioni proteiche e lipidiche corrispondenti.

3.4.5 Dipendenza da temperatura e tempo di residenza

Dopo aver analizzato la dipendenza dell'errore dalla composizione della biomassa, è fondamentale analizzare anche l'influenza della temperatura e del tempo di residenza sull'errore, in modo da comprendere quanto il modello sia sensibile ai parametri operativi.

Osservando i dati raccolti dal primo dataset, appare una certa insensibilità del modello relativamente alla temperatura. Infatti mantenendo la composizione costante, e variando la temperatura, per la maggior parte delle biomasse non si è osservata una variazione significativa della resa predetta.

Variando la temperatura per biomasse scelte, e mantenendo la composizione costante, si nota che le velocità di reazione variano in modo quasi trascurabile, il che incide su una mancata variazione della resa e quindi sulla sensibilità del modello al parametro operativo. Questi risultati sono riportati nella Tabella 20 per la biomassa *Nannochloropsis oculata*.

Tabella 20. Velocità di reazione [kmol/m³ s] in funzione della temperatura.

T [k]	rL1	rP2	rP3
523,15	0,0008	0,0002	0,0000
643,15	0,0005	0,0002	0,0001

In generale quindi il modello non mostra una particolare sensibilità alle variazioni di temperatura come invece dovrebbe accadere nei reali processi di HTL.

In Figura 3.26 viene riportato l'errore in funzione della temperatura per il dataset 2. In quest'analisi si osserva invece che temperature molto basse tendono a sovrastimare la resa portando anche a degli errori piuttosto elevati. Per temperature più alte invece la dispersione dei dati sembra piuttosto indipendente sia per le sottostime che per le sovrastime, senza che si riesca ad individuare un pattern sistematico. In generale si può osservare una leggera tendenza alla sottostima per temperature molto alte.

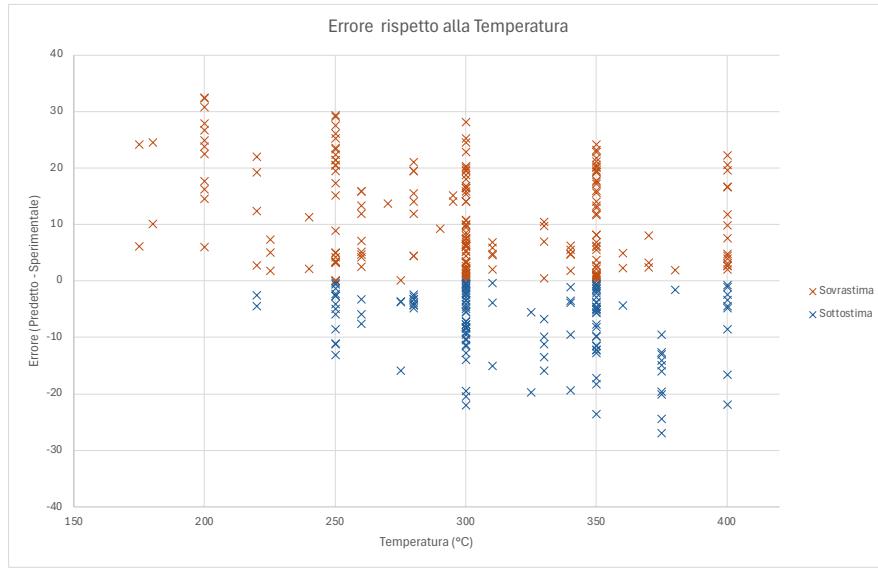


Figura 44. Errore rispetto alla temperatura (dataset 2)

È stata condotta anche un'analisi della distribuzione dell'errore per intervalli di temperatura riportando l'errore medio assoluto (MAE) per ogni intervallo. Sembra che il modello riesca a prevedere meglio le rese quando le temperature sono medie, tra i 275 e i 375°C. Mentre per valori estremi, l'errore tende ad aumentare. Tale comportamento si può osservare nella Figura 3.27.

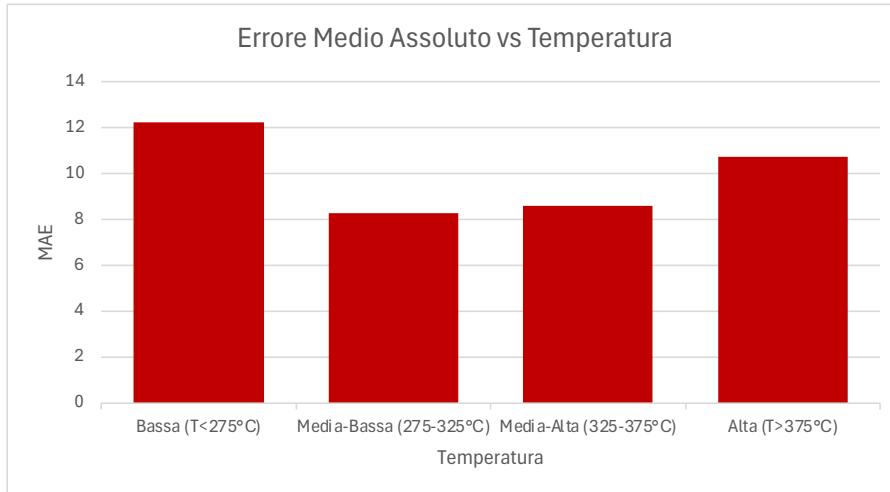


Figura 45. MAE per intervallo di temperatura

Le stesse analisi sono state condotte relativamente al tempo di residenza, per comprendere quanto il modello fosse sensibile alla sua variazione.

Osservando il grafico relativo al dataset 2, riportato in Figura 3.28 si può notare un pattern di sottostima quando il tempo di residenza è inferiore ai 10 minuti, quindi tendente ad un processo di “fast HTL”. In questi casi il modello non riesce a seguire adeguatamente il comportamento del processo. Per tempi elevati invece, superiori ai 60 minuti viene evidenziato un pattern di sovrastima della resa di bio-olio: appare evidente che i percorsi di reazione modellati siano carenti di eventuali reazioni di ricombinazione o eventuale scissione dei prodotti che alimentano la frazione oleosa.

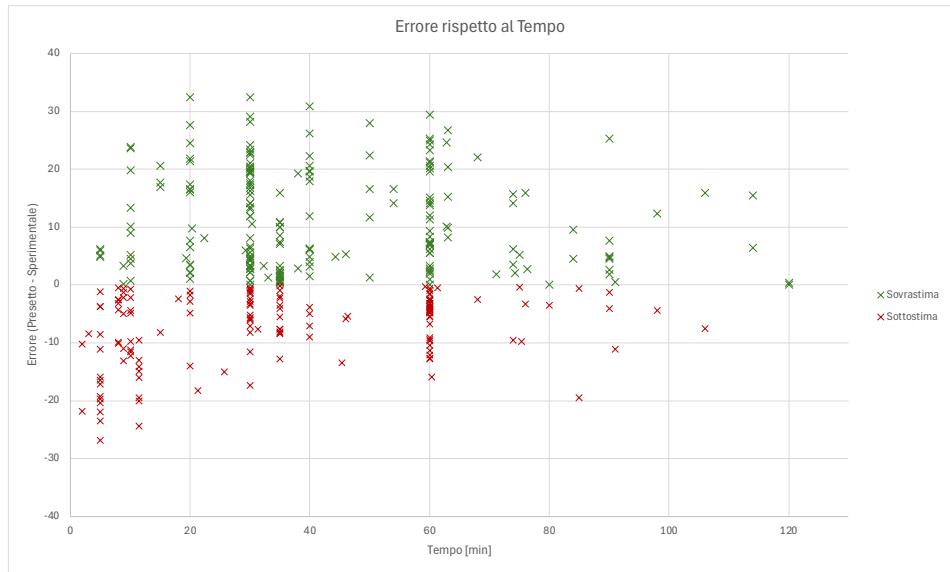


Figura 46. Errore rispetto al tempo di residenza.

In Figura 3.29 è riportata la distribuzione dell’errore per intervalli di tempo riportando l’errore assoluto medio (MAE) per ogni intervallo. Osservando il grafico non si nota una grande variazione dell’errore medio, che è tuttavia leggermente più alto per valori di tempo di residenza più brevi, inferiori ai 30 minuti. Sembra quindi che il modello riesca a prevedere meglio condizioni di processo per tempi medio-lunghi, dai 30 minuti in su.

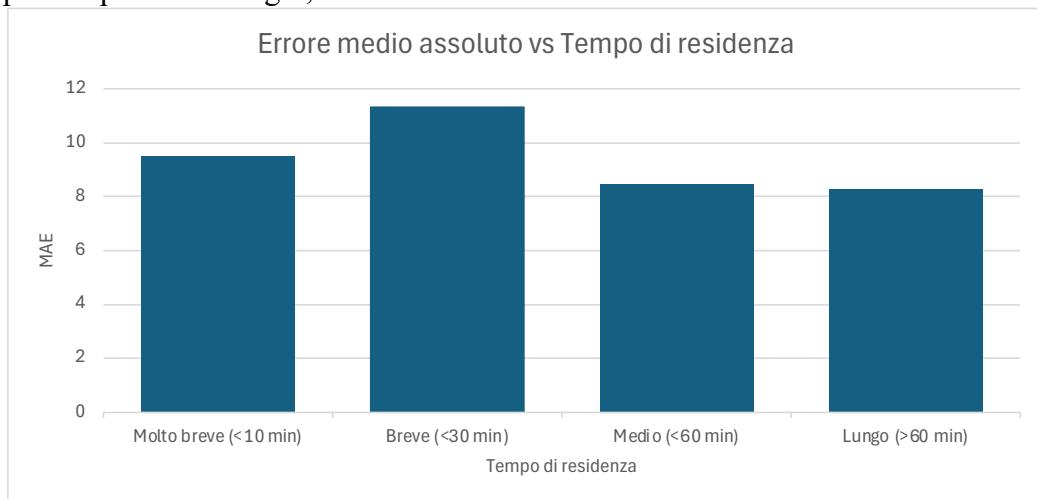


Figura 47. MAE per itnervalli di tempo.

Bisogna comunque tenere in considerazione che si tratta di un dataset estremamente vario, con un’ampia gamma range di temperature e tempi di residenza. Inoltre l’analisi qui condotta è indipendente dalla composizione, mentre invece nel processo HTL sperimentale non vi è tale indipendenza.

Attraverso l’analisi di sensibilità condotta, è stato evidenziato che il modello non riesce sempre a seguire il modo accurato il comportamento della biomassa nel processo di HTL. Bensì esso presenta alcune limitazioni relativamente alle interazioni tra i componenti biochimici e alla sua sensibilità ai parametri operativi. In particolare, l’accuratezza nelle previsioni viene meno per biomasse con elevate concentrazioni di carboidrati o lipidi, e per condizioni operative estreme.

Per poter garantire una generalizzazione di questo modello cinetico a biomasse diverse dalle microalghe, saranno necessarie ottimizzazioni del parametri cinetici, oltre ad un’estensione dei percorsi di reazione modellati finora che siano in grado di rappresentare al meglio la degradazione della biomassa.

4. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata affrontata la questione della valorizzazione degli scarti agroindustriali umidi (WAW) attraverso la modellazione cinetica del processo di liquefazione idrotermale (HTL). La tecnologia di HTL è un processo termochimico che ben si inserisce nel contesto della transizione energetica, e la ricerca condotta in questa tesi consente di evidenziarne l'efficienza nella valorizzazione sostenibile delle biomasse in prodotti ad elevato valore aggiunto. In particolare, l'HTL rappresenta un'opzione efficace per il trattamento di scarti che sono complessi da gestire con i metodi convenzionali di conversione, per via dell'elevato contenuto di umidità. Il contenuto d'acqua risulta essere infatti un limite significativo per i trattamenti classici, come la combustione, e comporta costi elevati di processo dovuti alla necessità di essiccazione. Nell'HTL questo aspetto può essere trascurato poiché l'acqua contenuta dagli scarti diventa parte integrante del processo stesso, agendo come reagente. Inoltre, la possibilità di ottenere prodotti come biocombustibili liquidi e gassosi da residui organici permette l'integrazione dell'HTL in strategie di economia circolare e bioenergia avanzata.

L'obiettivo principale è stato quello di sviluppare un modello cinetico in grado di prevedere le rese di prodotto dell'HTL, con particolare attenzione agli scarti degli agrumi. L'analisi condotta ha dimostrato che un'accurata modellazione cinetica è essenziale per una completa comprensione dei meccanismi di conversione della biomassa; essa consente di prevedere la distribuzione dei componenti nei prodotti dell'HTL e le rese del processo. Si è dunque adottato un approccio basato su un sistema di equazioni differenziali che permettono di descrivere la decomposizione della biomassa in condizioni subcritiche, implementato successivamente in MATLAB e validato attraverso dati sperimentali di letteratura.

I risultati ottenuti dalle simulazioni e dalla validazione hanno mostrato una buona coerenza tra le predizioni del modello e le rese sperimentali, confermando la validità dell'approccio sviluppato. Sono emerse tuttavia alcune discrepanze che suggeriscono la necessità di ulteriori approfondimenti per l'affinamento dei parametri cinetici, oltre che per l'inclusione di ulteriori meccanismi di reazione ed effetti secondari tra i componenti. Le sfide future per il miglioramento del modello sono focalizzate infatti su questi due aspetti principali. I modelli cinetici tendono a proporre delle semplificazioni eccessive per la rappresentazione dei percorsi di degradazione delle biomasse, in quanto la comprensione completa risulta essere davvero complessa, e vengono spesso tralasciati meccanismi di inter-conversione dei componenti e reazioni secondarie che potrebbero influenzare significativamente la resa.

Anche un'adeguata identificazione dei parametri cinetici risulta difficoltosa e complessa, soprattutto relativamente al fatto che spesso i meccanismi ed i parametri individuati per una determinata biomassa non risultano direttamente associabili ad altre tipologie. Le biomasse, infatti, presentano una grande variabilità nella loro struttura e composizione, con proporzioni differenti ed elementi che influenzano significativamente i percorsi di decomposizione e le rese finali del processo HTL. Questa eterogeneità nella sua struttura e nella sua composizione rende complessa l'estensione della modellazione e dunque lo sviluppo di un modello cinetico universalmente valido per l'HTL.

Una possibile soluzione per il superamento di queste limitazioni è l'utilizzo di approcci ibridi, che combinino la modellazione cinetica con tecniche di machine learning o di modellazione empirica. L'adozione di un simile approccio consente di superare i limiti delle eccessive semplificazioni imposte dal modello cinetico, offrendo una maggiore flessibilità nella modellazione di reazioni. Inoltre, offre la possibilità di un adattamento dinamico dei parametri cinetici in base alle necessità richieste. Questo consentirebbe inoltre un miglioramento nelle capacità di previsione, attraverso l'identificazione di pattern e correlazioni che non emergono con un approccio di tipo puramente analitico. È importante sottolineare che l'affidabilità di tali tecniche di machine learning dipende fortemente dalla qualità dei dati sperimentali su cui avviene la fase di training del modello, dal momento che essi non si basano su una comprensione dei meccanismi di base del processo.

L'approccio proposto per una successiva ottimizzazione di questo lavoro di tesi prevede quindi l'integrazione di queste due metodologie, in modo da combinare la robustezza teorica della modellazione cinetica con la flessibilità e l'adattabilità delle tecniche di machine learning, sfruttando i punti di forza di entrambi e compensandone al contempo le limitazioni. Questo approccio potrebbe rappresentare un passo decisivo verso una descrizione più realistica del processo, rivelandosi particolarmente utile per la progettazione di reattori HTL ottimizzati, contribuendo allo sviluppo di processi più efficienti e sostenibili in una prospettiva di transizione energetica e di produzione di energia rinnovabile.

RINGRAZIAMENTI

Desidero esprimere la mia sincera gratitudine al Prof. Alessandro Monteverde per il prezioso supporto fornитоми durante questo percorso, la sua continua disponibilità e i preziosi consigli hanno guidato il mio lavoro di tesi in questi mesi. La sua competenza e dedizione al progetto sono stati per me una fonte di ispirazione e un punto di riferimento fondamentale, al punto da coinvolgermi profondamente e a scegliere di cogliere l'opportunità di proseguire su questa strada anche nei mesi a venire. Con questo lavoro mi ha permesso di ampliare le mie conoscenze, ed approfondire temi di mio forte interesse, oltre che darmi l'opportunità di applicare in modo concreto ciò che ho appreso durante il mio percorso di studi, affrontando sfide stimolanti che hanno avuto un impatto significativo sulla mia crescita. Per tutto questo, gli sono profondamente grata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Awogbemi, D. V. V. Kallon, "Valorization of agricultural wastes for biofuel applications," *Heliyon*, vol. 8, p. e11117, 2022.
- [2] Rinnovabili.it, "Consumo globale di fossili, nuovo record assoluto nel 2023", 20 giugno 2024.
- [3] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2023: Executive Summary*, 2023.
- [4] K. Malik, S. C. Capareda, B. R. Kamboj, S. Malik, K. Singh, S. Arya, D. K. Bishnoi, "Biofuels Production: A Review on Sustainable Alternatives to Traditional Fuels and Energy Sources," *Fuels*, vol. 5, pp. 157–175, 2024.
- [5] IEA Bioenergy, *The Role of Bioenergy in the Energy Transition and Implications on the Global Use of Biomass*, 2025.
- [6] A. Taghizadeh-Alisaraei, S. H. Hosseini, B. Ghobadian, A. Motevali, "Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 1100-1112, 2017.
- [7] D. Basso, F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, E. C. Rada, E. Weiss-Hortala, L. Fiori, «Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization», *Waste Management*, vol. 47, pp. 114–121, 2016.
- [8] X. Zhang, Q. Qin, X. Sun, and W. Wang, "Hydrothermal treatment: An efficient food waste disposal technology," *Frontiers in Nutrition*, vol. 9, p. 986705, 2022.
- [9] I. A. Basar, H. Liu, H. Carrere, E. Trably, and C. Eskicioglu, "A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications," *Green Chemistry*, vol. 23, pp. 1404–1446, 2021.
- [10] R. K. Mishra, V. Kumar, P. Kumar, 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, p. 123377, 2022.
- [11] L. Qian, S. Wang, P. E. Savage, "Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions," *Bioresource Technology*, vol. 232, pp. 27-34, 2017.
- [12] F. Cheng, J. M. Jarvis, J. Yu, U. Jena, N. Nirmalakhandan, T. M. Schaub, C. E. Brewer, "Bio-crude oil from hydrothermal liquefaction of wastewater microalgae in a pilot-scale continuous flow reactor," *Bioresource Technology*, vol. 294, p. 122184, 2019.
- [13] R. Divyabharathi, P. Subramanian, "Biocrude production from orange (*Citrus reticulata*) peel by hydrothermal liquefaction and process optimization," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, pp. 183–194, 2022.
- [14] Tagliaferro, M. "Valutazione tecnica dei processi di liquefazione idrotermale e gassificazione supercritica per la valorizzazione di biomasse." Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, 2021.

- [15] Castello, D., *Supercritical Water Gasification of Biomass*, PhD Thesis, University of Trento, 2013.
- [16] Lee, C. S., Conradie, A. V., & Lester, E., "Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: Process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges," *Chemical Engineering Journal*, vol. 415, p. 128837, 2021.
- [17] O. Awogbemi, D.V.V. Kallon, "Valorization of agricultural wastes for biofuel applications," *Heliyon*, vol. 8, e11117, 2022.
- [18] Obi, F. O., Ugwuishiwu, B. O., Nwakaire, J. N., "Agricultural Waste Concept, Generation, Utilization, and Management," *Nigerian Journal of Technology*, vol. 35, no. 4, pp. 957-964, 2016.
- [19] B. Khoshnevisan, N. Duan, P. Tsapekos, M. K. Awasthi, Z. Liu, A. Mohammadi, I. Angelidaki, D. C. W. Tsang, Z. Zhang, J. Pan, L. Ma, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, H. Liu, "A critical review on livestock manure biorefinery technologies: Sustainability, challenges, and future perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, p. 110033, 2021.
- [20] Prasad, S., Singh, A., Korres, N. E., Rathore, D., Sevda, S., & Pant, D. (2020). Sustainable utilization of crop residues for energy generation: A life cycle assessment (LCA) perspective. *Bioresource Technology*, 303, 122964.
- [21] P.R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, S. Varjani, "Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review," *Bioresource Technology*, vol. 343, p. 126126, 2022.
- [22] J. Tawantum, N. Muensit, P. Sathapondecha, C. Mamimin, "Valorization of agro-industrial solid waste by two-stage anaerobic digestion for biohythane production," *Suranaree Journal of Science and Technology*, vol. 29, no. 3, pp. 010034, 2022.
- [23] Taghizadeh-Alisaraei A., Hosseini S.H., Ghobadian B., Motevali A., "Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 1100–1112, 2017.
- [24] Taghizadeh-Alisaraei, A., Hosseini, S. H., Ghobadian, B., and Motevali, A., "Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 1100–1112, 2017.
- [25] Cacciola, S. O., & Riolo, M. 2023, "*Meno perdite post-raccolta, svolta nella produzione e nella commercializzazione*", 2023.
- [26] *Innovazioni nel Riutilizzo degli Scarti Alimentari: Derivati di Limone.* (2022, 25 febbraio). Food Hub.
- [27] S. Interlandi, "Produzione di biogas dagli scarti della lavorazione degli agrumi," Tesi di Laurea, Università di Bologna, Dipartimento DICAM, Scuola di Ingegneria e Architettura, 2013/14.
- [28] W. Maqbool, P. Biller, K. Anastasakis, "A kinetic process model for sewage sludge hydrothermal liquefaction in Aspen Plus: Model validation with pilot-plant data and scale up," *Energy Conversion and Management*, vol. 302, p. 118136, 2024.

- [29] Y.-P. Shia, B.-Y. Yu, "Development of a rigorous and generalized model on the hydrothermal liquefaction (HTL) process for bio-oil production," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 171, pp. 541-554, 2023.
- [30] Ranjeet Kumar Mishra, Vineet Kumar, Pradeep Kumar, Kaustubha Mohanty, "Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstock, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life-cycle assessment", *Fuel*, vol. 316, p. 123377, 2022.
- [31] L. Cao, C. Zhang, H. Chen, D. C. W. Tsang, G. Luo, S. Zhang, J. Chen, "Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects," *Bioresource Technology*, vol. 245, pp. 1184-1193, 2017.
- [32] A. Hussain, S. Kumar, F. M. Husain, V. Kumar, M. S. Vlaskin, M. F. Alajmi, "Numerical optimization of hydrothermal liquefaction process for the production of bio-oil and bio-char from Citrus maxima peel waste and product characterization," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, pp. 102462-102473, 2023.
- [33] J. Yang, Q. (S.) He, K. Corscadden, H. Niu, J. Lin, T. Astatkie, "Advanced models for the prediction of product yield in hydrothermal liquefaction via a mixture design of biomass model components coupled with process variables," *Applied Energy*, vol. 233-234, pp. 906-915, 2019.
- [34] K. R. Arturi, S. Kucheryavskiy, E. G. Søgaard, "Performance of hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass by multivariate data analysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 150, pp. 94-103, 2016.
- [35] L. Qian, J. Ni, M. Luo, Y. Lu, S. Wang, C. Yuan, K. Zhu, B. Zhang, H. Gu, "Machine learning models for fast and isothermal hydrothermal liquefaction of biomass: Comprehensive experiment and prediction of various product fraction yields," *Energy Conversion and Management*, vol. 292, p. 117430, 2023.
- [36] A. Shafizadeh, H. Shahbeig, M. H. Nadian, H. Mobli, M. Dowlati, V. K. Gupta, W. Peng, S. S. Lam, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, "Machine learning predicts and optimizes hydrothermal liquefaction of biomass," *Chemical Engineering Journal*, vol. 445, p. 136579, 2022.
- [37] P. J. Valdez, V. J. Tocco, P. E. Savage, "A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae," *Bioresource Technology*, vol. 163, pp. 123-127, 2014.
- [38] H. Wang, X. Han, Y. Zeng, C. C. Xu, "Development of a global kinetic model based on chemical compositions of lignocellulosic biomass for predicting product yields from hydrothermal liquefaction," *Renewable Energy*, vol. 215, p. 118956, 2023.
- [39] G. Haarlemmer, A. Roubaud, M. Briand, "Kinetic modelling for hydrothermal conversion of food wastes," *Eng*, vol. 4, pp. 526-542, 2023.
- [40] J. D. Sheehan, P. E. Savage, "Modeling the effects of microalga biochemical content on the kinetics and biocrude yields from hydrothermal liquefaction," *Bioresource Technology*, vol. 239, pp. 144-150, 2017.

- [41] W. Maqbool, P. Biller, K. Anastasakis, "A kinetic process model for sewage sludge hydrothermal liquefaction in Aspen Plus: Model validation with pilot-plant data and scale up," Energy Conversion and Management, vol. 302, p. 118136, 2024.
- [42] Y.-P. Shia, B.-Y. Yu, "Development of a rigorous and generalized model on the hydrothermal liquefaction (HTL) process for bio-oil production," Process Safety and Environmental Protection, vol. 171, pp. 541-554, 2023.
- [43] Y. M. Koskas, A. Golberg, M. Gozin, A. Kribus, "Process simulation for mass balance of continuous biomass hydrothermal liquefaction with reaction kinetics," Energy Conversion and Management: X, vol. 20, p. 100477, 2023.
- [44] R. Divyabharathi, P. Subramanian, "Biocrude production from orange (*Citrus reticulata*) peel by hydrothermal liquefaction and process optimization," Biomass Conversion and Biorefinery, vol. 12, pp. 183-194, 2022.

APPENDICE

Sezione A – Equazioni differenziali dei modelli cinetici di letteratura

In questa sezione è riportato il sistema di equazioni differenziali del modello cinetico proposto da Wang et al. (2023) [38] e dal modello cinetico proposto da Sheenan et al. (2017) che descrivono la variazione di concentrazione delle fasi del sistema.

L'equazione [1] descrive l'evoluzione dell'alimentazione del processo nel tempo, essa presenta il solo contributo di consumo. L'equazione [2] si riferisce invece alla variazione della resa acquosa prodotta dall'HTL, i cui contributi di generazione sono dati dalla frazione di biomassa alimentata che si converte direttamente in frazione acquosa, e dall'interconversione della frazione oleosa; i contributi di consumo sono dati invece dalla frazione di prodotto acquoso che si converte in bio-olio (k_4) ed in gas (k_7). L'equazione [3] riguarda la variazione della frazione di bio-olio, i cui contributi di generazione sono dati dalla frazione di alimentazione convertita e dall'interconversione della frazione acquosa; mentre i contributi di consumo sono relativi alla riconversione del bio-olio in acquoso, in prodotto gassoso e in residuo solido (char). L'equazione [4] è invece relativa alla produzione di residuo solido: non è presente nessun termine di consumo in quanto in questo modello cinetico non sono previste reazioni di riconversione o di cracking del char, ma esso viene generato direttamente dalla fazione di alimentazione o dall'eccessiva conversione del bio-olio. Infine l'equazione [5] riporta l'evoluzione della fase gassosa data solo dai termini di generazione provenienti dall'acquoso e dal bio-olio.

Equazioni differenziali [38]

$$\frac{dx_{feed}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)x_{feed} \quad [1]$$

$$\frac{dx_{AP}}{dt} = k_1x_{feed} + k_5x_{oil} - (k_4 + k_7)x_{AP} \quad [2]$$

$$\frac{dx_{oil}}{dt} = k_2x_{feed} + k_4x_{AP} - (k_5 + k_6 + k_8)x_{oil} \quad [3]$$

$$\frac{dx_{SR}}{dt} = k_3x_{feed} + k_6x_{oil} \quad [4]$$

$$\frac{dx_{gas}}{dt} = k_7x_{AP} + k_8x_{oil} \quad [5]$$

Il modello proposto da Sheenan et al. (2023) non prevede la formazione di residuo solido, ma i prodotti dell'HTL considerati qui sono: bio-olio, fase acquosa, fase gassosa.

Le prime tre equazioni, ovvero [6], [7], [8] regolano la decomposizione dei principali costituenti della biomassa, rispettivamente proteine, carboidrati e lipidi. Le costanti di reazione (k) in questo modello sono suddivise in base al componente che coinvolgono: ad esempio $k_{1,p}$ è la costante che regola il percorso 1 (da biomassa a fase acquosa) della frazione di proteine.

Le altre successive tre reazioni [9], [10], [11] descrivono invece l'evoluzione delle fasi di prodotto, rispettivamente acquoso, oleoso e gassoso. Infine l'ultima equazione [12] riporta il bilancio di massa.

Equazioni differenziali del modello cinetico [40]

$$\frac{dx_{Protein}}{dt} = -(k_{1,p} + k_{2,p})x_{Protein} \quad [6]$$

$$\frac{dx_{Carbs}}{dt} = -(k_{1,c} + k_{2,c})x_{Carbs} \quad [7]$$

$$\frac{dx_{Lipids}}{dt} = -(k_{1,l} + k_{2,l})x_{Lipids} \quad [8]$$

$$\frac{dx_{AP}}{dt} = -(k_4 + k_5)x_{AP} + k_{1,p}x_{Protein} + k_{1,l}x_{Lipids} + x_{1,c}x_{Carbs} + k_3x_{BC} \quad [9]$$

$$\frac{dx_{BC}}{dt} = -(k_3 + k_6)x_{BC} + k_{2,p}x_{Protein} + k_{2,l}x_{Lipids} + k_{2,c}x_{Carbs} + k_4x_{AP} \quad [10]$$

$$\frac{dx_{Gas}}{dt} = k_5 x_{AP} + k_6 x_{BC} \quad [11]$$

$$x_S = x_{Protein} + x_{Lipids} + x_{Carbs} \quad [12]$$

Sezione B – Costanti di reazione del modello cinetico sviluppato

Sono qui riportate le costanti cinematiche necessarie per il calcolo della velocità di reazione attraverso la Legge di Arrhenius.

Costanti di reazione dei carboidrati

$$k_{C1} = 5,63e - 01 * e^{\left(\frac{-2352,7}{RT}\right)}$$

$$k_{C2} = 1,27e - 01 * e^{\left(\frac{-16848,6}{RT}\right)}$$

$$k_{C3} = 5,99e - 02 * e^{\left(\frac{-68737,4}{RT}\right)}$$

$$k_{C4} = 5,41e - 02 * e^{\left(\frac{-71027,1}{RT}\right)}$$

$$k_{C5} = 7,93e - 02 * e^{\left(\frac{-14188,8}{RT}\right)}$$

$$k_{C6} = 4,71e - 02 * e^{\left(\frac{-7819,2}{RT}\right)}$$

Costanti di reazione dei lipidi

$$k_{L1} = 5,03e - 01 * e^{\left(\frac{-6028,6}{RT}\right)}$$

$$k_{L2} = 1,60e - 01 * e^{\left(\frac{-2947,9}{RT}\right)}$$

$$k_{L3} = 8,95e - 02 * e^{\left(\frac{-32187}{RT}\right)}$$

Costanti di reazione delle proteine

$$k_{P1} = 8,31e - 01 * e^{\left(\frac{-7994,4}{RT}\right)}$$

$$k_{P2} = 7,75e - 02 * e^{\left(\frac{-4624,8}{RT}\right)}$$

$$k_{P3} = 9,96e - 01 * e^{\left(\frac{-26505,4}{RT}\right)}$$

$$k_{P4} = 3,56e - 02 * e^{\left(\frac{-19202,8}{RT}\right)}$$

$$k_{P5} = 6,49e - 02 * e^{\left(\frac{-2582,7}{RT}\right)}$$

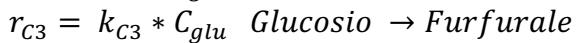
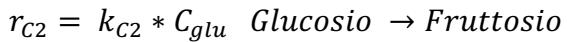
Costanti di reazione di Maillard

$$k_{CP} = 7,84e - 01 * e^{\left(\frac{-18364,9}{RT}\right)}$$

Sezione C – Velocità di reazione del modello cinetico sviluppato

Sono qui riportate le equazioni utilizzate per il calcolo della velocità di reazione [kmol/m³ s]

Velocità di reazione dei carboidrati



$$\begin{aligned}
r_{C5} &= k_{C3} * C_{fru} \text{ Fruttosio} \rightarrow \text{Furfurale} \\
r_{C6} &= k_{C3} * C_{fru} \text{ Fruttosio} \rightarrow \text{HMF} \\
r_{C7} &= k_{C4} * C_{glu} \text{ Glucosio} \rightarrow \text{Acido Acetico} \\
r_{C8} &= k_{C4} * C_{fru} \text{ Fruttosio} \rightarrow \text{Acido Acetico} \\
r_{C9} &= k_{C4} * C_{HMF} \text{ HMF} \rightarrow \text{Acido Acetico} \\
r_{C10} &= k_{C4} * C_{fur} \text{ Furfurale} \rightarrow \text{Acido Acetico} \\
r_{C11} &= k_{C5} * C_{HMF} \text{ HMF} \rightarrow \text{Char} \\
r_{C12} &= k_{C5} * C_{fur} \text{ Furfurale} \rightarrow \text{Char} \\
r_{C13} &= k_{C5} * C_{aa} \text{ Acido Acetico} \rightarrow \text{Char} \\
r_{C14} &= k_{C6} * C_{aa} \text{ Acido Acetico} \rightarrow \text{Gas}
\end{aligned}$$

Velocità di reazione dei lipidi

$$\begin{aligned}
r_{L1} &= k_{L1} * C_{trigl} \text{ Trigliceridi solidi} \rightarrow \text{Acidi grassi} \\
r_{L2} &= k_{L2} * C_{fa} * C_{ammonia} \text{ Acidi grassi} \rightarrow \text{Amidi} \\
r_{L3} &= k_{L3} * C_{UM} \text{ Insaponificabili} \rightarrow \text{Insaponificabili disidratati}
\end{aligned}$$

Velocità di reazione delle proteine

$$\begin{aligned}
r_{P1} &= k_{P1} * C_p \text{ Amminoacidi solidi} \rightarrow \text{Amminoacidi} \\
r_{P2} &= k_{P2} * (2/7) * C_{amminoacids} \text{ Amminoacidi} \rightarrow \text{Ammine} \\
r_{P3} &= k_{P3} * (3/7) * C_{amminoacids} \text{ Amminoacidi} \rightarrow \text{Acidi carbossilici} \\
r_{P4} &= k_{P4} * (3/7) * C_{amminoacids} \text{ Interconversione amminoacidi} \\
r_{P5} &= k_{P5} * C_{PHEA} \text{ Fenilalanina} \rightarrow \text{Stirene}
\end{aligned}$$

Velocità di reazione di Maillard

$$\begin{aligned}
r_{CP1} &= k_{CP} * C_{aa} * C_{amminoacids} \text{ Acido Acetico} + \text{Prolina} \rightarrow \text{Piridina} \\
r_{CP2} &= k_{CP} * C_{glu} * C_{NH3} \text{ Glucosio} + \text{Ammoniaca} \rightarrow \text{MetilPirrolidone} \\
r_{CP3} &= k_{CP} * C_{glu} * C_{amminoacids} \text{ Glucosio} + \text{Acido Aspartico} \rightarrow \text{Indole}
\end{aligned}$$

Sezione D – Equazioni differenziali del modello cinetico sviluppato

Sono qui riportate tutte le equazioni differenziali utilizzate per la modellazione del processo, una per ogni componente considerato.

I termini negativi sono riferiti al consumo del componente, mentre i termini positivi alla produzione.

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{cell}}{dt} &= -r_{C1} \\
\frac{dC_{glu}}{dt} &= r_{C1} - (r_{C2} + r_{C3} + r_{C4} + r_{C7} + r_{CP2} + r_{CP3}) \\
\frac{dC_{fru}}{dt} &= r_{C2} - (r_{C5} + r_{C6} + r_{C8}) \\
\frac{dC_{fur}}{dt} &= r_{C3} + r_{C5} - (r_{C10} + r_{C12}) \\
\frac{dC_{HMF}}{dt} &= r_{C4} + r_{C6} - (r_{C9} + r_{C11}) \\
\frac{dC_{aa}}{dt} &= r_{C7} + r_{C8} + r_{C9} + r_{C10} - (r_{C13} + r_{C14} + r_{CP1}) \\
\frac{dC_{char}}{dt} &= r_{C11} + r_{C12} + r_{C13} \\
\frac{dC_{gas}}{dt} &= r_{C14} + r_{CP1} + r_{CP2}
\end{aligned}$$

$$\frac{dC_{trigl}}{dt} = -r_{L1}$$

$$\frac{dC_{fa}}{dt} = r_{L1} - r_{L2}$$

$$\frac{dC_{amides}}{dt} = r_{L2} - (r_{CP1} + r_{CP3})$$

$$\frac{dC_{NH3}}{dt} = r_{P3} + r_{P4} - (r_{L3} + r_{CP2})$$

$$\frac{dC_{UM}}{dt} = -r_{L3}$$

$$\frac{dC_{peptides}}{dt} = -r_{P1} + r_{CP1} + r_{CP2} + r_{CP3}$$

$$\frac{dC_{amminoacids}}{dt} = r_{P1} + r_{P4} - (r_{P2} + r_{P3} + r_{P4})$$

$$\frac{dC_{ammine}}{dt} = r_{P2}$$

$$\frac{dC_{carbox_acids}}{dt} = r_{P3}$$

$$\frac{dC_{PHEA}}{dt} = -r_{P5}$$