



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Stato dell'arte industriale della gassificazione con acqua in condizioni  
supercritiche e potenzialita' di applicazioni per il territorio nazionale, con  
individuazione delle principali materie convertibili

Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse  
mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche

***Antonio Molino***

STATO DELL'ARTE INDUSTRIALE DELLA GASSIFICAZIONE CON ACQUA IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE E POTENZIALITA' DI APPLICAZIONI PER IL TERRITORIO NAZIONALE, CON INDIVIDUAZIONE DELLE PRINCIPALI MATERIE CONVERTIBILI

Antonio Molino(ENEA UTTRI)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

Sommario.....	4
Introduzione.....	4
1. Generalità della gassificazione in acqua supercritica .....	5
2. Produzione di bio oli.....	9
2.1 <i>L'upgrading dei bio oli in biocombustibili liquidi</i> .....	10
2.2 <i>Liquefazione idrotermica di rifiuti organici</i> .....	10
3. Produzione di bio gas di sintesi mediante gassificazione con acqua in condizioni sub- supercritiche .....	11
3.1 <i>Tipologie di reattori</i> .....	12
3.1.1 <i>Reattori batch a capillari in quarzo</i> .....	12
3.1.2 <i>Micro reattori a letto fluido</i> .....	12
3.2 <i>Problematiche di processo ed impiantistiche</i> .....	13
3.2.1 <i>Carica del solido</i> .....	13
3.2.2 <i>La materia prima e le impurità</i> .....	13
3.2.3 <i>Trasferimento di calore e recupero termico</i> .....	13
3.2.4 <i>Alimentazione</i> .....	14
3.2.5 <i>Formazione di coke e disattivazione dei catalizzatori in fase eterogenea</i> .....	14
3.2.6 <i>Effetto parete</i> .....	14
Conclusioni .....	15
Bibliografia .....	16

## Sommario

Il presente documento è inserito nell'ambito dell'accordo di programma tra ENEA ed il Ministero dello Sviluppo economico ed ha la finalità di sviluppare e migliorare tecnologie con la finalità ultima di produrre energia da biomasse e scarti. In tale contesto la gassificazione della biomasse con acqua supercritica rappresenta senz'altro un processo con elevati vantaggi rispetto alle tecnologie di gassificazione convenzionali, sebbene le criticità connesse con le condizioni operative e la non chiara modellistica di processo lascia ancora molto spazio per la ricerca di base.

Tale documento è stato sviluppato al fine di effettuare un'analisi critica in merito ai vantaggi e svantaggi del processo ed alle principali criticità che ne ostano lo sviluppo su grande scala. Il processo SCWG presenta vantaggi non di poco rilievo, specie per le matrici con elevato contenuto in acqua, per le quali l'essiccazione preventiva e la successiva gassificazione convenzionale renderebbe il processo improduttivo; inoltre il processo SCWG si presta bene per un cleaning spinto del syngas ed a basso costo sfruttando da un lato, la polarità dell'acqua in condizioni supercritiche consentendo pertanto la solubilizzazione di sostanze organiche quali i tars che, storicamente hanno rappresentato un anello debole per i processi ordinari di gassificazione, inoltre in tali condizioni risulta molto meno impattante da un punto di vista economico l'abbattimento della anidride carbonica contenuta nel syngas ed il suo relativo upgrading. Il grande vantaggio di questi processi è rappresentato pertanto dalla possibilità di poter produrre biofuels liquidi, o ancor meglio gassosi e già pressurizzati, per la diretta immissione nelle reti di distribuzione nazionale.

## Introduzione

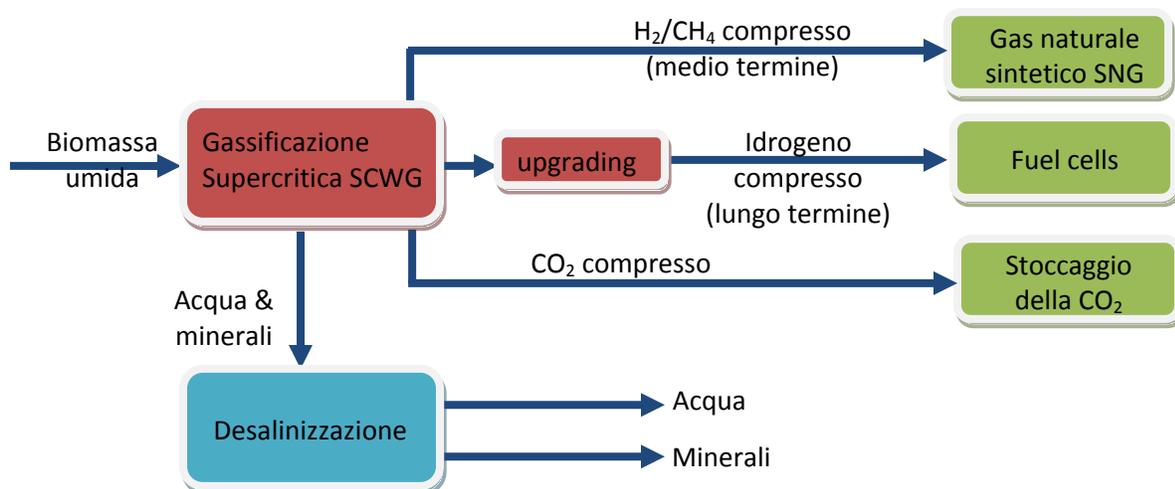
I processi idrotermici sono definiti come trasformazioni chimico-fisiche ottenibili ad elevate temperature (200-600°C) e pressioni (50-400bar) in condizioni supercritiche. Questi processi presentano notevoli vantaggi rispetto a quelli tradizionali per la produzione di biofuel quali l'elevata energia ricavabile e la maggiore efficienza di separazione; con tali processi è inoltre possibile mixare diverse matrici quali i rifiuti e le differenti biomasse ligno cellulose. Negli ultimi 30 anni la comunità scientifica ha dispiegato molteplici forze in tale direzione, ciononostante sono ancora diversi i punti da chiarire al fine di poter dare dimostrazione su scala significativa della validità del processo. In prima istanza, i percorsi di reazione e le relative cinetiche, l'uso di catalizzatori in grado di resistere alle condizioni operative, la gestione dei precipitati inorganici ed altre problematiche legate all'atmosfera altamente corrosiva che si può generare nel sistema di reazione. Anche il plugging dell'alimentazione rappresenta un problema reale per lo sviluppo di processi in continuo.

Scopo del presente documento è quello di fornire indicazioni inerenti lo stato dell'arte della ricerca e industriale inerente la gassificazione in condizione supercritica, near supercritica e subcritica, le possibili biomasse gassificabili, ponendo particolare attenzione su quelli che sono i punti di forza e di debolezza del processo.

## 1. Generalità della gassificazione in acqua supercritica

La gassificazione con acqua in condizione supercritica consente di poter processare matrici molto umide quali le biomasse tal quali, i fanghi di digestione, microalghe etc., evitando di dover preventivamente essiccare tali matrici; in seconda istanza, il processo produce un gas di sintesi che si trova ad elevate pressioni e pertanto, non solo si presta bene ad operazioni di recupero energetico per espansione, ma e soprattutto, permette di poter ottenere sostituti del gas naturale con pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione, inoltre le operazioni di assorbimento della CO<sub>2</sub> risultano facilitate dalle condizioni operative.

In figura 1 sono mostrati gli usi finali del syngas prodotto dalla gassificazione con acqua supercritica:



**Figura 1: Possibili applicazioni per il processo SCWG**

I processi idrotermici in condizioni supercritiche o vicino a tali condizioni presentano alcuni vantaggi rispetto ai processi tradizionali per 3 principali motivi:

- 1) Gli stadi preliminari di pretrattamento al fine di ridurre il contenuto di umidità sono fortemente energivori e consumano parte dell'energia contenuta nelle biomasse, viceversa il cambiamento di fase dell'acqua in tali condizioni evita tale problematica divenendo un vero reagente per la reazione di gassificazione e riuscendo inoltre a solubilizzare composti organici quali i tars che altrimenti dovrebbero essere rimossi outstream come nei processi convenzionali;
- 2) Le materie prime contengono sostanze lignocellulosiche, acidi grassi e proteine che possono essere trasformati, attraverso processi idrotermici ottenendo differenti bioprodotti come il metano, l'idrogeno, biocrude oil, biodiesel e biogas, tutti utilizzabili su scala commerciale con le infrastrutture esistenti, oltre ad una serie di composti intermedi come di seguito riportati:

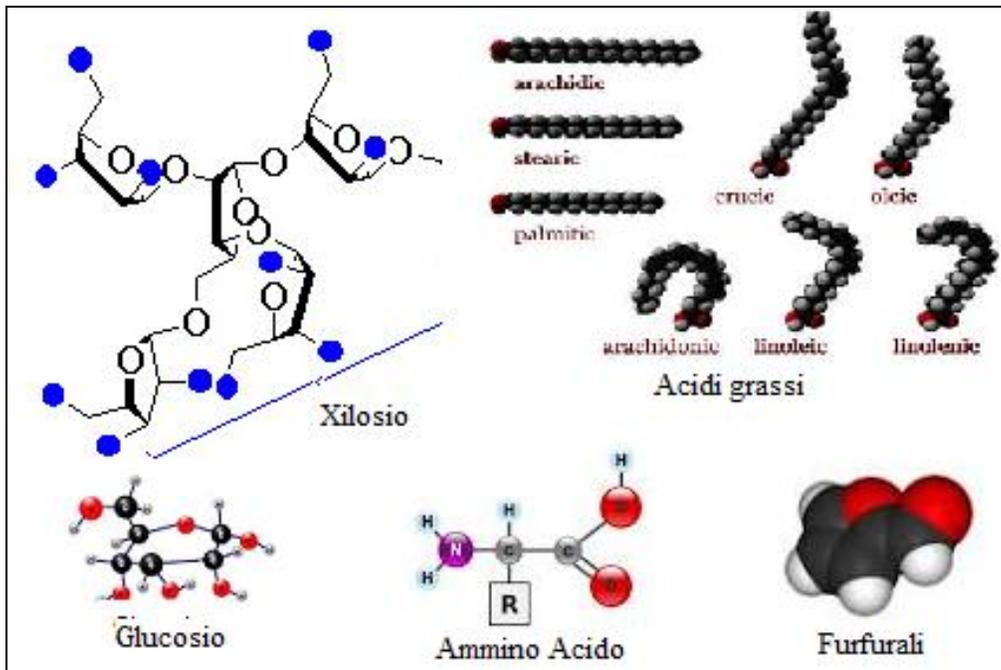


Figura 2: Possibili intermedi di reazione

3) Il trasferimento di massa interfase viene eliminato operando in condizioni idrotermiche o supercritiche consentendo una più alta velocità di reazione con separazioni e purificazioni più efficienti. Inoltre i prodotti derivanti dai processi idrotermici sono completamente sterilizzati e questo evita, per alcune tipologie di feedstock, la formazione di organismi patogeni quali, tossine, batteri e virus.

I processi idrotermici possono essere suddivisi in 3 principali regioni, liquefazione, gassificazione catalitica e gassificazione ad alta temperatura a seconda delle differenti temperature come mostrato nella figura 3:

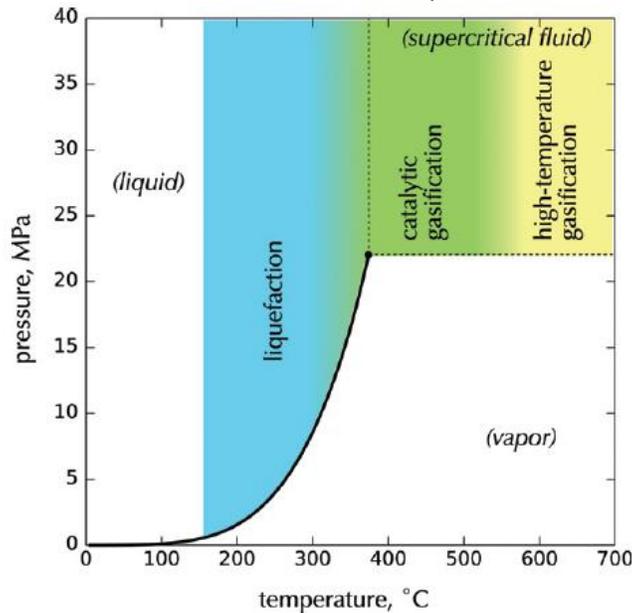


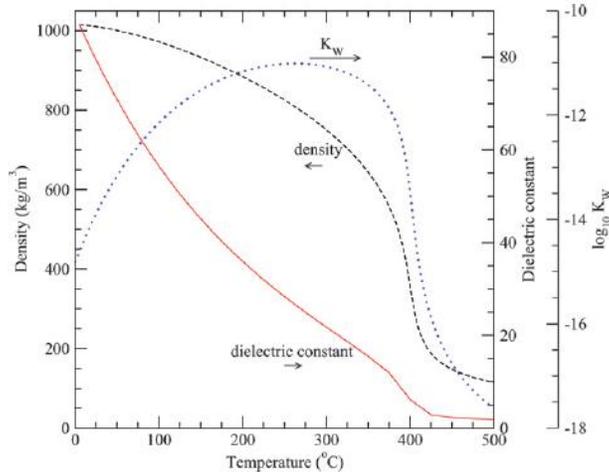
Figura 3: Regioni di appartenenza dei processi idrotermici sul diagramma di fase dell'acqua

Queste 3 regioni presentano il vantaggio di operare con acqua avente proprietà differenti rispetto alle condizioni normali; tali variazioni sono evidenti già vicino al punto critico(374°C, 220bar). Sul grafico di figura 3,

muovendosi dalle condizioni subcritiche a quelle supercritiche a pressione circa pari a quella critica, è possibile controllare la velocità di idrolisi così come i percorsi di reazione che possono portare alla formazione di biofuels liquidi o gassosi.

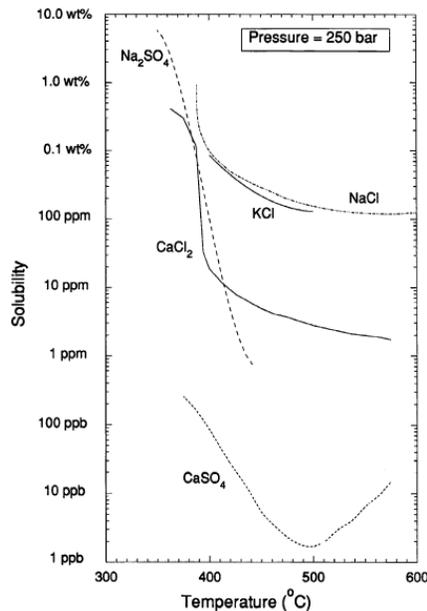
Nella regione a ridosso del punto critico, l'acqua è altamente comprimibile, infatti la sua densità diminuisce drasticamente passando da  $800\text{kg/m}^3$  a  $300^\circ\text{C}$  fino ad arrivare a  $150\text{kg/m}^3$  a  $450^\circ\text{C}$ . Tali variazioni di densità in aggiunta ad altre variazioni nelle proprietà macroscopiche provocano variazioni della molecola quali, il potere solvatante, livello di legami a idrogeno, polarità, costante dielettrica, diffusività molecolare e viscosità.

Il grafico di figura 4 mostra le variazioni delle principali proprietà dell'acqua in tali condizioni di pressione al variare della temperatura:



**Figura 4: Variazioni delle principali proprietà dell'acqua in condizioni supercritiche(o near supercritiche)**

La figura mostra che, partendo liquido puro a 300bar e  $25^\circ\text{C}$  e riscaldando l'acqua fino a  $374^\circ\text{C}$ , le variazioni nelle sue proprietà sono notevoli e si riscontra un cambio di polarità riuscendo, in tali condizioni, a solvare sostanze polari. La figura che segue mostra la variazione di solubilità per diversi Sali al variare della temperatura, fissata la pressione pari a 250bar:



**Figura 5: Variazioni della solubilità di alcuni Sali in condizioni supercritiche ed al variare della temperatura[1]**

Come è possibile notare, per temperature superiori a 400°C si ha un crollo della solubilità per la maggior parte dei sali, tranne che per i cloruri di sodio e potassio per i quali si raggiunge un asintoto a circa 100ppm. Nei processi idrotermici l'acqua agisce simultaneamente come reagente e come catalizzatore, ottenendo in questo modo prodotti significativamente differenti da quelli ottenibili dal processo di pirolisi. Al fine di evidenziare le principali caratteristiche chimico fisiche dell'acqua nelle diverse condizioni, di seguito si riporta una tabella che confronta le differenti caratteristiche dell'acqua in condizioni sub e supercritiche, comparandola con l'acqua nelle condizioni standard:

	Acqua cond. normali	Acqua SubCritica		Acqua SuperCritica	
Temp(°C)	25	250	350	400	400
Pressione(bar)	1	50	250	250	500
Densità(g/cm <sup>3</sup> )	1	0,80	0,6	0,17	0,58
Costante dielettrica(F/m)	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Prodotto ionico(pKw)	14	11,2	12	19,4	11,9
Calore specifico(KJ/kg*°C)	4,22	4,86	10,1	13,0	6,8
Viscosità dinamica(mPa*s)	0,89	0,11	0,064	0,03	0,07

Tabella 1: Proprietà dell'acqua in diverse condizioni[2,3,4]

Tali proprietà chimico fisiche, se da un lato consentono di superare delle problematiche connesse con il processo di gassificazione in condizioni normali, dall'altro provocano dei problemi gestionali senz'altro da tenere in considerazione; tra questi, le condizioni di processo, acide ed ossidanti, possono provocare fenomeni di corrosione come il pitting, corrosione intercristallina e stress corrosion[5]. Diversi materiali sono stati testati in condizioni subcritiche, ma solo pochi di essi hanno buone resistenze in tali condizioni, come ad esempio Hasteloy C-276 e l'Inconel 625. Anche l'alloy al titanio ha mostrato una buona resistenza meccanica[5,6,7], come di seguito mostrato:

	T<Tc; elevata densità		T>Tc; bassa densità	
	Buona resistenza	Cattiva resistenza	Buona resistenza	Cattiva resistenza
<b>Alloy Ni</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF, soluzioni alcaline	HCl, HBr, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	Tutti gli acidi >0,1mol/kg	NaOH
<b>Titanio</b>	Tutti gli acidi	F <sup>-</sup>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Tabella 2: Proprietà dell'acqua in diverse condizioni[5,6,7]

## 2. Produzione di bio oli

Il processo idrotermico partendo da biomasse produce biocrude oil con un contenuto in ossigeno(10-20%) significativamente più elevato rispetto ai crude oil tradizionali per il quali il loro contenuto è inferiore all'1%[2,3,4]. L'alto contenuto in ossigeno può portare alla formazione di sostanze indesiderate negli oli prodotti o abbassarne la sua qualità diminuendone il suo contenuto energetico; inoltre gli stessi potrebbero avere una bassa stabilità termica, bassa volatilità, alta corrosività con tendenza a polimerizzare. Tuttavia negli ultimi 20 anni la comunità scientifica ha fatto passi in avanti volti all'eliminazione di tali problematiche, in parte con risultati soddisfacenti. In generale le condizioni per l'ottenimento di tali prodotti in condizioni idrotermiche avviene nei range di temperatura 280-380°C con pressioni da 70 a 300bar per tempi di permanenza tra 10 e 60minuti, spesso in presenza di catalizzatori alcalini. Gli oli prodotti avevano un potere calorifico variabile tra 30-36MJ/kg con contenuti in ossigeno del 10-20%[5]. Una comparazione inerente la qualità dei bio oli prodotti da trattamenti idrotermici rispetto alla fast pirolisi sono riportati in tabella 1:

	Liquefazione idrotermica	Fast pirolisi
<b>umidità(%wt)</b>	5	25
<b>Analisi elementare(base secca, %wt)</b>		
<b>C</b>	77	58
<b>H</b>	8	6
<b>O</b>	12	36
<b>Contenuto termico(MJ/kg)</b>	35.7	22.6
<b>Viscosità(cps)</b>	15000 a 61°C	59 a 40°C

**Tabella 1: comparazione di bio oli prodotti dalla liquefazione idrotermica rispetto alla fast pirolisi[5]**

La tabella mostra che gli oli prodotti dalla liquefazione idrotermica possiede un contenuto energetico maggiore con un più basso contenuto in ossigeno ed il processo può essere condotto con una efficienza maggiore visto che non è necessario lo stadio preliminare di essiccamento. Pionieri per tali processi a livello industriale è stato Appell e i suoi collaboratori dell'Energy Research Center di Pittsburgh con un impianto pilota nell'Oregon. In questo processo farine di legno vengono riscaldate a temperature di circa 330-370°C in presenza di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  come catalizzatore e con un rapporto acqua/legno pari a 2.8. Al fine di ottenere una fase ricca in olio è stato necessario riciclare parte dell'olio prodotto con un rapporto 19:1. Il processo nella sua interezza risultava avere efficienze di conversioni variabili tra il 45-55% [6,7,8].

Negli anni '80 il processo di upgrading idrotermico fu proposto dalla Shell, poi ripreso alla fine degli anni '90; in tale processo materiali lignocellulosici venivano processati a 330-350°C con pressioni tra i 100-180bar e tempi di residenza tra i 5 e 20min. Il prodotto del processo risultava essere un bio-crude oil con un potere calorifico di circa 35MJ/kg[9]. Altre attività degne di nota in tale direzione sono state fatte dalla università dell'Illinois dove sono state convertite a 300°C e pressioni nei range 69-103bar letame di origine suina con tempi di residenza di circa 2ore. L'olio prodotto è risultato avere un potere calorifico di circa 35MJ/kg con un contenuto in carbonio del 71%, 12% ossigeno, 9% idrogeno, 4% azoto e ceneri nella misura inferiore al 4%[10].

In tali risultati si dimostra che per elevati rapporti O:C e bassi rapporti H:C nella matrice di partenza, il processo viene influenzato negativamente la conversione. Tali risultati mostrano inoltre che l'aggiunta di un gas riducente come il monossido di carbonio può provocare un incremento nella sua resa dall'8 al 63% senza però chiarirne il ruolo sul processo complessivo[11].

Differenti studi di letteratura mostrano inoltre che, i test effettuati in condizioni idrotermiche, nel quale si processano differenti tipologie di biomasse, dalla bagassa ai gusci di noci di cocco in condizioni operative tra 300-400°C con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> come catalizzatore, si ottengono rese in peso variabili tra il 27 e 60% con poteri calorifici degli oli ottenuti in linea con altri risultati sperimentali precedentemente citati[12,13].

Le alghe, per le loro enormi potenzialità di sviluppo hanno storicamente destato per la comunità scientifica enormi interessi, infatti diversi studi sono riportati in letteratura in tal senso[14].

In particolare, la liquefazione delle microalghe con un contenuto di partenza di oli naturali pari al 50%wt, ha portato alla formazione di oli con una resa del 64%, operando in condizioni idrotermiche a circa 300°C, in presenza di carbonato di sodio quale catalizzatore[15]. L'ottenimento di oli con un contenuto superiore a quello presente nella microalga di partenza suggerisce che il processo idrotermico non è solo di tipo estrattivo ma produce oli dai costituenti non lipidici dell'alga stessa. Tale risultato, enfatizza maggiormente il ruolo che tali processi possono avere con matrici come le micro alghe, che tra le biomasse colturali è certamente la meno impattante da un punto di vista sociale.

### 2.1 L'upgrading dei bio oli in biocombustibili liquidi

Le tecniche di upgrading del bio crude provenienti dai processi idrotermici sono simili, ma non identici alle tecniche convenzionali per la conversione dei crude oil in combustibili liquidi, e sono in particolare volti alla riduzione del contenuto d'ossigeno nel bio crude con processi quali la idrodeossigenazione o direttamente l'idrocracking. La tabella seguente mostra le condizioni operative per la deidrossigenazione dei bio oli ottenute da Elliot[16]:

<b>Temperatura</b>	250-400°C
<b>Pressione</b>	100-180bar
<b>Velocità spaziale del liquido</b>	0.1-0.8vol bio-olio/vol. catalizzatore/h
<b>Catalizzatori</b>	CoO/MoO <sub>3</sub> , NiO/MoO <sub>3</sub> , NiO/WO <sub>2</sub> , Ni, Pt
<b>Supporti catalitici</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , silica-allumina, Y-zeolite/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tabella 2: Tipiche condizioni operative per i test di idrodeossigenazione in presenza di H<sub>2</sub>

A differenza dei trattamenti fatti sugli oli che derivano da biomasse dove la maggiore focalizzazione è posta sulla rimozione del contenuto in ossigeno e del peso molecolare delle molecole, per tali processi differenti catalizzatori sono stati utilizzati quali nichel, cobalto, molibdeno e platino.

### 2.2 Liquefazione idrotermica di rifiuti organici

Un processo di tipo idrotermico a partire da scarti e che ha avuto riscontro industriale è stato realizzato dalla Changing World Technologies(CWT). L'impianto tratta circa 200tonn/giorno di scarti per produrre diesel, fertilizzanti e carbone[17]. La principale differenza rispetto all'uso di biomasse classiche per questo processo è la presenza di gruppi carbossilici, così come gliceroli e trigliceridi. Il processo consta di due stadi, il processo idrotermico nel quale la matrice viene slurrizzata e pressurizzata a circa 40bar e poi riscaldata a temperature comprese tra 200-300°C; la fase organica mediante trattamento termico in un secondo stadio a temperature di circa 500°C. La fase solida in uscita dal primo stadio, essenzialmente costituita da minerali e la fase liquida azotata è utilizzabile come fertilizzante, mentre dal secondo stadio si recupera diesel, gas combustibile e carbone.

### 3. Produzione di bio gas di sintesi mediante gassificazione con acqua in condizioni sub- supercritiche

In condizioni supercritiche ed a temperature di processo vicine a 600°C è possibile formare un syngas molto ricco in idrogeno partendo da biomasse quale materia prima, inoltre il contenuto di carbonio è principalmente convertito in anidride carbonica che, per le condizioni operative inerenti la produzione di syngas risulta facilmente eliminabile senza gravare ulteriormente sui costi di processo.

Diversi lavori sono proposti in letteratura per la SCWG, operanti in range di temperatura variabile tra i 500°C e 700°C in quanto sperimentalmente si è vista l'elevata influenza della temperatura sulla resa in gas al contrario di quanto avviene per la pressione.

Nella tabella 3 sono sintetizzati i principali parametri di processo adottati, le matrici trattate e la tipologia di reattore[18]:

Materia prima	T(°C)	P(bar)	Reattore	Ref.
<b>Biomasse umide &lt;22%wt, fanghi, amido di mai, rifiuti, segatura, cellulosa, bagassa, glucosio ed altri composti modello</b>	600	220-345	<b>Reattori tubolari</b> in Hastelloy & Inconel, tubi capillari, letti impaccati <b>Catalizzatori:</b> carboni attivi carboni di legna	19-25
<b>1-5%wt, segature, carni, insilato di mais con etanolo, amido di mais, lignina, erbe, fanghi di depurazione e composti modello</b>	400-700	250-500	<b>Impianto pilota</b> (2-4min res.): batch, CSTR; <b>reattori tubolari</b> 60s <sup>-1</sup> res. <b>Catalizzatori basici:</b> KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KHCO <sub>3</sub>	26-32
<b>Composti modello 1-18%wt, acido formico, glucosio, glicerolo, legno di pino</b>	460-800	240-300	10-90s con <b>capillari in quarzo</b> <b>Catalizzatori</b> alcalini & Ru/TiO <sub>2</sub>	33-36
<b>segatura, lolla di riso, cavolo e composti modello quali cellulosa, xilani, lignina e glucosio</b>	<600	250	Impianto pilota, trattamenti idrotermici, ossidazione parziale(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), reattore tubolare batch SS316, <20min, reattori a letto fluido. <b>Catalizzatori:</b> metalli alcalini, nichel e ossidi metallici	37-40
<b>Segatura, lolla di riso, steli di grano, gusci di arachidi e composti modello quali cellulosa e</b>	600-800	250	Mini impianto e bench scale tubolare	41-44

glucosio				
----------	--	--	--	--

Tabella 3: Principale letteratura inerenti la gassificazione delle biomasse con acqua in condizioni supercritiche

### 3.1 Tipologie di reattori

Per la gassificazione delle biomasse con acqua in condizioni supercritiche non esiste uno sviluppo impiantistico tale da poter definire il processo abile commercialmente su larga scala. Nel 2003 è stato sviluppato a Karlsruhe in Germania un impianto in grado di processare 100l/h di residui umidi provenienti dalla produzione del vino[45]. Un altro impianto di taglia significativa è attualmente esercito dal gruppo di ricerca della università di Twente di capacità pari a 30l/h denominato PDU, process development unit[46]; il reattore è costruito in incoloy e consta di 2 tubi concentrici dove, nella corona circolare si alimenta il feedstock, mentre gli effluenti del reattore passano nella parte interna del tubo. In questo modo è possibile recuperare circa 7kW di calore che può così essere scambiato tra l'ingresso e l'uscita del reattore. I due tubi concentrici hanno diametro di 5/4" e 1/2" rispettivamente e di lunghezza totale pari a 15m. Tutto l'impianto è riscaldato esternamente da un bruciatore a gas da 20kW. Si è stimato un tempo di residenza nel range 0.5-2min, a seconda delle matrici trattate, per la conversione completa del char. Risultati sperimentali con l'utilizzo di tale tecnologia impiantistica mostrano che, partendo da glicerolo come feedstock, è possibile ottenere rese dell'83% partendo da una soluzione al 5%wt, e del 60% partendo da glicerolo al 10%. La composizione in fase gassosa è costituita da idrogeno(25%vol), metano(15%), monossido di carbonio(30%), biossido di carbonio(15%) ed infine dal 15%vol di idrocarburi C2-C3.

Diversi invece sono gli studi di letteratura nei quali si descrive il processo con autoclavi per la gassificazione di acqua in condizioni supercritiche, sebbene il problema principale riscontrato durante i test è l'inerzia termica del reattore che necessita di tempi lunghi per riscaldare l'intero sistema e portarlo alla temperatura di processo desiderata; diversi studi mostrano altresì l'azione catalitica delle pareti in acciaio del reattore[46].

#### 3.1.1 Reattori batch a capillari in quarzo

Al fine di comprendere al meglio il processo di gassificazione in acqua supercritica ed identificare le condizioni di processo ottimali vengono proposti reattori in quarzo trasparenti da 1mm ID e 150mm di lunghezza[48]. In questo modo, diverse concentrazioni di model compound possono essere esposti a diverse temperature, pressioni e tempi di residenza. Variazioni di quantitative di soluzione nel capillare consente la variazione di pressione operativa. Dopo la reazione i reattori vengono quencati e rotti ad una estremità al fine di rilasciare il gas che viene così analizzato al gas cromatografo.

La tecnica col capillare presenta i seguenti vantaggi:

- Il quarzo non reagisce nelle condizioni operative;
- Alcuni prodotti di reazione sono visibili(char, tar);
- Consente la sperimentazione in maniera rapida e sicura.

#### 3.1.2 Micro reattori a letto fluido

Risultati sperimentali condotti con i reattori capillari hanno mostrato che, specie per basse temperature e alte concentrazioni nell'alimentazione, la formazione di tar. I letti fluidi rappresentano una valida alternativa per risolvere il problema della formazione di tar ed alle ceneri. L'università di Twente ha realizzato un reattore a letto fluido in quarzo di diametro interno pari a 1mm ed esterno 3mm. Sabbia di quarzo di diametro pari a 100µm viene utilizzata come agente fluidizzante. I vantaggi che si ottengono sono legati al processo stesso di fluidizzazione:

- Migliore scambio di massa ed energia all'interno del sistema di reazione;
- Possibilità di utilizzare una sabbia cataliticamente attiva;
- Possibilità di collettare nelle parti basse del micro reattore ceneri e char.

### *3.2 Problematiche di processo ed impiantistiche*

I processi idrotermici presentano notevoli potenzialità rispetto alle tecnologie convenzionali di conversione della biomassa in biofuels, ciononostante le condizioni operative richiedono la realizzazione di reattori speciali con conseguente incremento dei costi di investimento iniziali. Ci sono altresì diversi aspetti critici che ostano lo sviluppo tecnologico su scala commerciale, tra questi i più importanti sono l'alimentazione, la carica di solido, il trasferimento di calore ed il suo recupero, le impurità contenute nelle matrici, la formazione di solido ed disattivazione dei catalizzatori ed in ultimo l'effetto parete. Per ciascuno di questi di seguito sarà fatta una breve disamina.

#### *3.2.1 Carica del solido*

La carica di solido rappresenta una forte criticità nello sviluppo di processo, infatti per basse concentrazioni (<20%wt) i costi capitale legati alla fornitura di calore ed di pompaggio risultano molto costosi creando pertanto una barriera economica allo sviluppo tecnologico.

#### *3.2.2 La materia prima e le impurità*

Molti processi idrotermici hanno mostrato buoni risultati con biomasse lignocellulosiche pulite, come il legno, viceversa altre tipologie di biomasse come gli scarti animali, fanghi di digestione contengono spesso elevati livelli di impurità, incluse le sostanze inorganiche. Sotto queste condizioni operative, le specie ioniche possono creare problemi di precipitazione, intasamento del reattore ed occlusione dei pori del catalizzatore [49,50]. Ad ogni modo i sali prodotti potrebbero essere impiegati anche per produrre fertilizzanti se opportunamente separati.

#### *3.2.3 Trasferimento di calore e recupero termico*

I processi idrotermici ed in particolare quelli con acqua supercritica richiedono grandi quantità di calore connesso al riscaldamento della biomassa, sebbene inferiore rispetto ai processi di gassificazione convenzionale dove il vapore è immesso in condizioni atmosferiche. Tale parametro è di fondamentale importanza così come la possibilità di poterlo recuperare ed utilizzarlo come preriscaldamento della corrente in alimentazione al processo. Differenti studi di letteratura [51,52,53] hanno dimostrato che un'elevata

efficienza di scambio e recupero termico rappresenta un fattore cruciale nello sviluppo di impianti su grande scala.

### *3.2.4 Alimentazione*

L'alimentazione di una biomassa quali fanghi di digestione, alghe, segature e scarti di cibo operanti alla pressione di 220bar risultano impegnativi, specie sulla scala da laboratorio. Diversi ricercatori hanno risolto tale problema con l'ausilio di piccole pompe da laboratorio, come quelle utilizzata in cromatografia ad alta pressione, HPLC, oppure pompando la soluzione mediante l'ausilio di un pistone contenente lo slurry. Ad ogni modo pompe di questo tipo sono commercialmente disponibili per portate almeno pari a 100kg/h.

### *3.2.5 Formazione di coke e disattivazione dei catalizzatori in fase eterogenea*

I catalizzatori eterogenei impiegati nei processi idrotermici, per basse temperature di esercizio, possono essere disattivati dalle particelle di char formatesi durante il decorso della reazione. La formazione di coke, così come quella del precipitato inorganico rappresentano un serio problema per la disattivazione dei catalizzatori. In aggiunta, alcuni supporti possono degradarsi o ossidarsi in condizioni idrotermiche e questo rappresenta senz'altro un problema di fondamentale importanza per la scalabilità di questi processi.

### *3.2.6 Effetto parete*

Molti reattori sperimentali sono realizzati in alloy con un alto contenuto in nichel; lo stesso, sulle superfici delle pareti del vessel, può agire come catalizzatore, sebbene risulta poi difficile scindere l'effetto della parete da quello del catalizzatore vero e proprio utilizzato per la reazione. Diversi studi hanno mostrato che, utilizzando capillari di quarzo come reattori per la SCWG, l'effetto del nickel sul vessel catalizza notevolmente le reazioni di WGS rispetto a condizioni analoghe condotte con reattori al quarzo[54].

## Conclusioni

La gassificazione con acqua in condizione supercritica consente di poter processare matrici molto umide quali le biomasse tal quali, i fanghi di digestione, microalghe etc., evitando di dover preventivamente essiccare tali matrici; in seconda istanza, il processo produce un gas di sintesi che si trova ad elevate pressioni e pertanto, non solo si presta bene ad operazioni di recupero energetico per espansione, ma e soprattutto, permette di poter ottenere sostituti del gas naturale a pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione, inoltre le operazioni di assorbimento della CO<sub>2</sub> risultano facilitate dalle condizioni operative.

Variando temperatura e tipologie di catalizzatori è possibile ottenere biofuels, liquidi o gassosi e, per questi ultimi, è possibile spostare gli equilibri delle reazioni verso la produzione di biometano e/o bioidrogeno, con conseguenti vantaggi economici di processo rispetto ai processi convenzionali di pirolisi e gassificazione. Ciononostante diverse sono ancora le criticità per un sviluppo su più ampia scala, tra questi i più importanti sono l'alimentazione, la carica di solido, il trasferimento di calore ed il suo recupero, le impurità contenute nelle matrici, la formazione di solido ed disattivazione dei catalizzatori e l'effetto parete e pertanto, diversi sono ancora gli sforzi da fare nell'ambito della ricerca per sostenere lo sviluppo industriale anche se le prospettive di sviluppo tecnologico rendono molto attraente il processo per la sua ampia versatilità nelle materie prime gassificabile e nei biofuels ottenibili dallo stesso.

## Bibliografia

- [1] F. J. Armellini, Phase Equilibria and Precipitation Phenomena of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Sub- and Supercritical Water, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1993. <http://hdl.handle.net/1721.1/12552>;
- [2] E. Berl, Production of oil from plant material, *Science*, 1944, 99(2573), 309–312;
- [3] E. Berl, Origin of asphalts, oil, natural gas and bituminous coal, *Science*, 1934, 80(2071), 227–228;
- [4] A. M. Aitani, Oil refining and products, in *Encyclopedia of Energy*, ed. C. J. Cleveland, Elsevier, New York, 2004, vol. 4, pp. 715–729;
- [5] D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert and Y. Solantausta, Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990, *Energy Fuels*, 1991, 5(3), 399–410;
- [6] H. Davis, C. Figueroa and L. Schaleger, Hydrogen or carbon monoxide in the liquefaction of biomass, in *World Hydrogen Energy Conference IV*, 1982;
- [7] P. Thigpen and W. Berry Jr, Liquid fuels from wood by continuous operation of the Albany, Oregon biomass liquefaction facility, in *Energy from Biomass and Wastes VI*, ed. D. L. Klass, Institute of Gas Technology, 1982, pp. 1057–1095;
- [8] D. J. Stevens, Review and analysis of the 1980–1989 biomass thermochemical conversion program, Technical report, U.S. Department of Energy, NREL/TP-421-7501, 1994;
- [9] F. Goudriaan, B. van de Beld, F. Boerefijn, G. Bos, J. Naber, S. van der Wal and J. Zeevalkink, Thermal efficiency of the HTU\_ process for biomass liquefaction, in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Tyrol, Austria, ed. A. Bridgwater, Blackwell Science, 2001, 1312–1325;
- [10] B. J. He, Y. Zhang, Y. Yin, T. L. Funk and G. L. Riskowski, Preliminary characterization of raw oil products from the thermochemical conversion of swine manure, *Trans. ASAE*, 2001, 44(6), 1865–1871;
- [11] B. J. He, Y. Zhang, Y. Yin, T. L. Funk and G. L. Riskowski, Operating temperature and retention time effects on the thermochemical conversion process of swine manure, *Trans. ASAE*, 2000, 43(6), 1821–1825;
- [12] T. Minowa, M. Murakami, Y. Dote, T. Ogi and S. Yokoyama, Oil production from garbage by thermochemical liquefaction, *Biomass Bioenergy*, 1995, 8(2), 117–120;
- [13] T. Minowa, S. Yokoyama, M. Kishimoto and T. Okakura, Oil production from algal cells of *dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction, *Fuel*, 1995, 74(12), 1735–1738;
- [14] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. A: General*, 2000, 199(2), 147–190;
- [15] Y. Dote, S. Sawayama, S. Inoue, T. Minowa and S. Yokoyama, Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction, *Fuel*, 1994, 73(12), 1855–1857;
- [16] D. Elliott, Historical developments in hydroprocessing bio-oils, *Energy Fuels*, 2007, 21(3), 1792–1815;

- [17] M. Roberts; J. Williams; P. Halberstadt; D. Sanders; and T. Adams, Animal waste to marketable products, in Natural Gas Technologies Conference. Phoenix, Arizona, USA, 2004.
- [18] Andrew A. Peterson, Frederic Vogel, Russell P. Lachance, Morgan Froling, d Michael J. Antal, Jr. e and Jefferson W. Tester. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies Energy & Environmental Science, 2008 DOI: 10.1039/b810100k;
- [19] S. Manarungson, W. S. Mok and M. J. Antal Jr, Gasification of glucose and wet biomass in supercritical water, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., 1990, 199, Paper CELL-107;
- [20] M. Antal Jr, S. Allen, D. Schulman, X. Xu and R. Divilio, Biomass gasification in supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(11), 4040–4053;
- [21] X. Xu and M. Antal Jr, Gasification of sewage sludge and other biomass for hydrogen production in supercritical water, Environ. Prog., 1998, 17(4), 215–220;
- [22] Y. Matsumura, X. Xu and M. Antal Jr, Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water, Carbon, 1997, 35(6), 819–824;
- [23] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg and M. Antal Jr, Carboncatalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35(8), 2522–2530;
- [24] D. Yu, M. Aihara and M. Antal Jr, Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water, Energy Fuels, 1993, 7(5), 574–577;
- [25] Y. Matsumura, T. Minowa, X. Xu, F. Nuessle, T. Adschiri and M. Antal Jr, High-pressure carbon dioxide removal in supercritical water gasification of biomass, in Developments in Thermochemical Biomass Conversion, ed. A. Bridgwater and D. Boocock, Blackie Academic & Professional, 1997, pp. 864–877;
- [26] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri and M. Schacht, Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes, J. Supercrit. Fluids, 2000, 17(2), 145–153;
- [27] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard and T. Henningsen, Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks, Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(9), 3013–3020;
- [28] A. Kruse and E. Dinjus, Influence of salts during hydrothermal biomass gasification: The role of the catalysed water-gas shift reaction, Z. Phys. Chem., 2005, 219(3), 341–366;
- [29] 184 N. Boukis, U. Galla, P. D’Jesus, H. Müller and E. Dinjus, Gasification of wet biomass in supercritical water: Results of pilot plant experiments, in 14th European Biomass Conference, Paris, France, 2005;
- [30] A. Kruse, P. Maniam and F. Spieler, Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46(1), 87–96;
- [31] A. Kruse and M. Faquir, Hydrothermal biomass gasification - effects of salts, backmixing, and their interaction, Chem. Eng. Technol., 2007, 30(6), 749–754;
- [32] P. D’Jesus, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki and E. Dinjus, Influence of process variables on gasification of corn silage in supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(5), 1622–1630;

- [33] B. Potic, L. de Beld, D. Assink, W. Prins and W. van Swaaij, Gasification of biomass in supercritical water, in Proceedings of the 12th European Conference and Exhibition on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection, ETA Florence, WIP Munich: Amsterdam, 2002, p. 777;
- [34] B. Potic, S. Kersten, M. Ye, M. van der Hoef, J. Kuipers and W. van Swaaij, Fluidization with hot compressed water in micro-reactors, Chem. Eng. Sci., 2005, 60(22), 5982–5990;
- [35] B. Potic, S. Kersten, W. Prins and W. Van Swaaij, A high throughput screening technique for conversion in hot compressed water, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(16), 4580–4584;
- [36] S. Kersten, B. Potic, W. Prins and W. Van Swaaij, Gasification of model compounds and wood in hot compressed water, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(12), 4169–4177;
- [37] A. Kato and Y. Matsumura, Hydrothermal pulping of wet biomass as pretreatment for supercritical water gasification studied using cabbage as a model compound, J. Jpn. Inst. Energy, 2003, 82(2), 97–102;
- [38] Y. Matsumura, Biomass gasification in supercritical water with partial oxidation, in Proceedings of the 8th Meeting on Supercritical Fluids, Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids, Bordeaux, 2002, pp. 707–712;
- [39] Y. Matsumura, M. Harada, D. Li, H. Komiyama, Y. Yoshida, H. Ishitani, H. Fukunaga and K. Yamada, Partial oxidation of biomass in supercritical water for gasification and successive methanol production, in AIChE 2002 Annual Meeting, Indianapolis, November 3–8, 2002;
- [40] T. Yoshida, Y. Oshima and Y. Matsumura, Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water, Biomass Bioenergy, 2004, 26(1), 71–78;
- [41] X. Hao, L. Guo, X. Zhang and Y. Guan, Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water, Chem. Eng. J., 2005, 110(1–3), 57–65;
- [42] Y. Lu, L. Guo, C. Ji, X. Zhang, X. Hao and Q. Yan, Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study, Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31(7), 822–831;
- [43] L. Guo, Y. Lu, X. Zhang, C. Ji, Y. Guan and A. Pei, Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study, Catal. Today, 2007, 129(3–4), 275–286.
- [44] Y. Lu, L. Guo, X. Zhang and Q. Yan, Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water, Chem. Eng. J., 2007, 131(1–3), 233–244;
- [45] Boukis N, Diem V, Dinjus E, Galla U, Kruse A. Biomass gasification in supercritical water. In: Proceedings of the 12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection, Amsterdam, 17–21 June 2002. p. 396–399;
- [46] Potic B, van de Beld L, Assink D, Prins W, van Swaaij WPM. Gasification of biomass in supercritical water. In: Proceedings of the 12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection, Amsterdam, 17–12 June 2002. p. 777–800;
- [47] Yu D, Aihara M, Antal Jr MJ. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. Energy Fuels 1993;7:574–7;

- [48] Potic B, Kersten SRA, Prins W, van Swaaij WPM. A high-throughput screening technique for conversion in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004;43:4580–4;
- [49] M. Hodes, P. Marrone, G. Hong, K. Smith and J. Tester, Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: Fundamentals and research, *J. Supercrit. Fluids*, 2004, 29(3), 265–288;
- [50] P. Marrone, M. Hodes, K. Smith and J. Tester, Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part B: Commercial/full-scale applications, *J. Supercrit. Fluids*, 2004, 29(3), 289–312;
- [51] D. Elliott, M. Phelps, L. Sealock Jr and E. Baker, Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 4. Continuousflow reactor process development experiments for organics destruction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(3), 566–574;
- [52] N. Boukis, U. Galla, V. Diem and E. Dinjus, Biomass gasification in supercritical water: first results of the pilot plant, in *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion STCBC*, ed. A. Bridgwater and D. Boocock, CPL Press, 2006, vol. 2, pp. 975–990;
- [53] A. Nakamura, E. Kiyonaga, Y. Yamamura, Y. Shimizu, T. Minowa, Y. Noda and Y. Matsumura, Detailed analysis of heat and mass balance for supercritical water gasification, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2008, Vol. 41, No. 8, pp. 817-828;
- [54] S. Kersten, B. Potic, W. Prins and W. Van Swaaij, Gasification of model compounds and wood in hot compressed water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(12), 4169–4177.