



Ricerca di Sistema elettrico

Specifica tecnica per la realizzazione di un
impianto bench scale per la gassificazione in
condizioni supercritiche di biomasse e risultati
sperimentali in condizioni near-critiche

A. Molino, P. Tarquini, F. Nanna, A. Villone

SPECIFICA TECNICA PER LA REALIZZAZIONE DI UN IMPIANTO BENCH SCALE PER LA GASSIFICAZIONE IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE DI BIOMASSE E RISULTATI SPERIMENTALI IN CONDIZIONI NEAR-CRITICHE

A. Molino, P. Tarquini, F. Nanna, A. Villone (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE | 5 |
| 2 SPECIFICHE TECNICHE IMPIANTO SCWG ENEA..... | 6 |
| 3. LA GASSIFICAZIONE CON ACQUA IN CONDIZIONI NEAR CRITICHE | 9 |
| 4. RISULTATI SPERIMENTALI PER BIOMASSE IN CONDIZIONI SUB-CRITICHE..... | 12 |
| 4.1 MATERIALI E METODI | 12 |
| 4.2 RISULTATI SPERIMENTALI | 15 |
| 5. CONCLUSIONI..... | 21 |
| 6. BIBLIOGRAFIA..... | 22 |

Sommario

Scopo del presente documento è quello di fornire le specifiche tecniche di cui è dotato l'impianto di SCWG realizzato nella presente annualità dell'AdP, nonché esporre i principali risultati sperimentali ottenuti con matrici reali quali i fanghi da digestione, in condizioni subcritiche, in particolare per quanto attiene la conversione della matrice di partenza in alcune specie come l'acido acetico ed i furfurali che rappresentano mattoni elementari per l'industria chimica green. La sperimentazione, condotta in condizioni subcritiche con i fanghi di digestione, ed il confronto con i risultati sperimentali della precedente annualità ha permesso di riscontrare la presenza di specie quali: Furfurali, acido formico, acido acetico, benzotriolo, acido lattico e acido acetico. In particolare i furfurali vengono utilizzati come solventi nell'industria petrolchimica, oppure per produrre resine solide; rappresentano anche un prodotti intermedi nella produzione di solventi, inoltre il relativo composto derivato dagli esosi l'idrossimetilfurfurale è identificato in una vasta gamma di processi di riscaldamento di prodotti alimentari. L'acido acetico è un importante reagente chimico e prodotto industriale che viene utilizzato nella produzione del polietilentereftalato, usato principalmente per le bottiglie di plastica per le bibite; dell'acetato di cellulosa, principalmente si realizzano pellicole fotografiche; dell'acetato di polivinile, le colle da legno e molte fibre sintetiche e tessuti. L'altro acido carbossilico, l'acido formico può avere diversi usi, sebbene quello più diffuso è legato ai suoi sali che formano i formiati, impiegati nell'industria tessile, carta, gomma, plastica e nella concia dei pellami, inoltre alcuni suoi esteri trovano uso come aromi artificiali e come profumi. Il tridrossibenzene è un fenolo molto utilizzato come principio attivo nell'industria farmaceutica. L'ulteriore aspetto che è stato curato nel corso della sperimentazione è stato relativo alla valutazione delle specie prodotte durante il tempo di reazione al fine di comprendere la fenomenologia di processo; tali indicazioni si sono rese utili alla comprensione di un possibile percorso di reazione, in linea con la bibliografia esistente e parzialmente validata sulla base dei risultati sperimentali ottenuti.

1 Introduzione

I processi idrotermici sono definiti come trasformazioni chimico-fisiche ottenibili ad elevate temperature (200-600 °C) e pressioni (50-400 bar) in condizioni superiori o vicine a quelle critiche dell'acqua. Questi processi presentano notevoli vantaggi rispetto a quelli tradizionali specie quando le matrici da trattare (biomasse/rifiuti) hanno un elevato contenuto in umidità (>70%), infatti in tali condizioni richiederebbero un preventivo essiccamento con conseguente consumo di tempo ed energia.

In condizioni di acqua supercritica ($T > 374$ °C, $P > 220$ bar) le biomasse reagiscono con l'acqua a formare syngas ricco in idrogeno e metano; l'idrogeno prodotto dalle reazioni deriva sia dalla matrice che dall'acqua stessa [1,2,3]. Ad elevate temperature è possibile ottenere la completa gassificazione della biomassa [4,5,6] ed i sali alcalini presenti nella biomassa spesso giocano un ruolo fondamentale come catalizzatori [7,8,9]. L'uso di catalizzatori può ridurre la temperatura di processo anche se in alcune condizioni può non garantire elevate performance [10,11]. La CO₂ prodotta dal processo può essere separata agevolmente attraverso colonne di lavaggio ed inoltre le reazioni sono rapide e portano alla gassificazione completa.

Il lavoro necessario alla compressione è molto basso, trattandosi di liquidi e questo è molto importante specie quando le finalità del syngas sono volte alla produzione di biofuels liquidi o gassosi la cui produzione passa attraverso l'ausilio di catalizzatori in fase eterogenea e pertanto richiedono elevati costi per tale stadio

2 Specifiche Tecniche Impianto SCWG ENEA

Nel presente capitolo saranno descritte le specifiche tecniche relative al reattore plug flow in grado di processare matrici organiche con elevati contenuti in acqua in condizioni supercritiche ($T=375\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P=220\text{ atm}$) realizzato nel corso della presente annualità dell'AdP. Il reattore tubolare è stato dimensionato per poter operare a 350 atm e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'impianto è dotato di un sistema di preriscaldamento in grado di portare il fluido processo, precedentemente pressurizzato fino alla temperatura di $300\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, successivamente, nel reattore, alla temperatura di esercizio fino a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, attraverso 2 differenti resistenze scaldanti in grado di garantire un più ampio range di funzionamento e riuscire ad esercirlo sia in condizioni sub che supercritiche.

Lo sludge o altre matrici liquide, in condizioni normali, hanno la possibilità di essere alimentate da un sistema di pompaggio a monte del reattore ed in grado di regolare la pressione di lavoro dell'impianto nel range $100\text{-}350\text{ atm}$. All'interno della sezione di reazione, il profilo termico è garantito dalla presenza di una muffola scaldante del tipo a conchiglia con possibilità di apertura su tutta la lunghezza, in materiale ceramico e isolato verso l'esterno del reattore. La regolazione della temperatura all'interno della muffola è garantita da 3 sistemi di potenza immersi nella chiocciola scaldante all'interno della quale è avvolto il reattore tubolare in modo da riuscire a garantire profili di temperatura all'interno del reattore stesso a seconda della condizione di processo che si vuole ottenere.

All'uscita del reattore è presente un condensatore tubolare rivestito da una camicia all'interno della quale viene alimentata acqua di raffreddamento. La separazione tra l'acqua di processo, vapori condensabili e la fase gassosa avviene mediante un serbatoio di raccolta di volume pari a 500 ml . Il gas così ottenuto sarà poi inviato alla linea del vent sulla quale avverrà la regolazione della pressione di esercizio.

Di seguito si riporta uno schema a blocchi relativo ai macrocomponenti presenti sull'impiantino sperimentale per trattamento digestati e matrici organiche ad elevati contenuti in umidità con acqua in condizioni sub/supercritica:

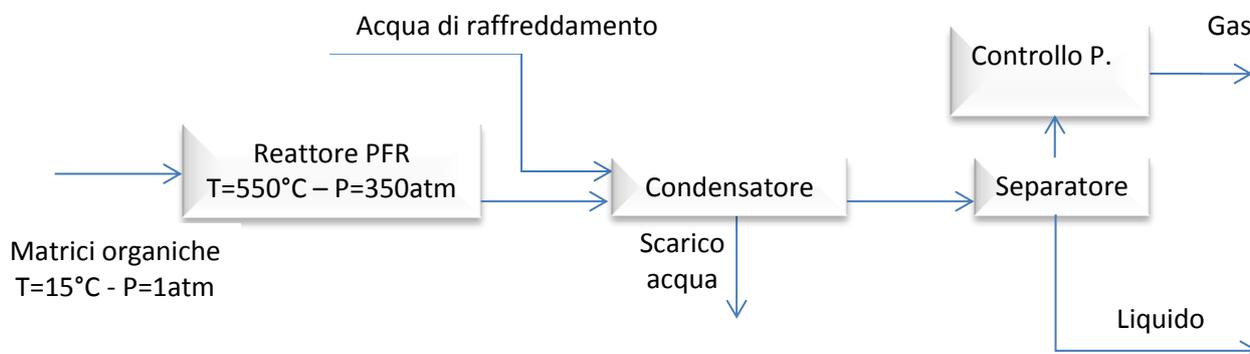


Figura 2.1 Schema a blocchi reattore per la gassificazione delle matrici organiche ad elevati contenuti in umidità con acqua in condizioni supercritiche

I digestati sono fluidi non newtoniani che presentano in prevalenza un comportamento di tipo pseudo-plastico, senza linearità tra sforzi di taglio applicati e velocità di deformazione. Per tali sostanze la viscosità può assumere valori fino a 10 cP con densità di circa $1\text{-}1,5\text{ kg/l}$.

A seconda delle condizioni di processo, l'impianto prevede la possibilità di alimentare, insieme allo sludge, soluzioni acquose che possono fungere da catalizzatori in fase omogenea per il processo, oppure a valle, utilizzate per l'upgrading attraverso la rimozione dell'anidride carbonica.

La pressurizzazione dell'intero sistema di reazione è garantita a valle del separatore, sulla linea gas attraverso il sistema di controllo in grado di pressurizzare il sistema di reazione e regolare l'andamento della prevalenza fornita dal sistema di pompaggio ai valori di set-point richiesti.

Il reattore tubolare è dotato di un volume utile regolabile nel range 0-0.3 l attraverso l'interposizione di appositi distanziali, mentre la portata del liquido di processo è regolabile in un ampio range di funzionamento in modo da garantire tempi di residenza da pochi minuti fino ad 1h.

Il corpo del reattore è realizzato con teste flangiate rimovibili provviste di adeguate guarnizioni di tenuta che consentono l'accesso al corpo del reattore per il recupero dei materiali e la pulizia dello stesso.

Il reattore, sulla flangia di testa, è inoltre provvisto di:

- disco di rottura tarato alle condizioni operative di P e T massime ammesse dal sistema;
- manometro analogico e trasduttore di pressione con riporto del segnale al controllore;
- termocoppia con relativo traduttore per interfacciamento al controllore.

Il reattore, su entrambe le teste, è provvisto di supporti rimovibili per il contenimento di catalizzatori granulari, inoltre la flangia di scarico è dotata di due linee di uscita, entrambe intercettate da idonee valvole di regolazione e, per una delle quali vi è collegato il condensatore; quest'ultimo è a sua volta dotato di serbatoi di raccolta condensato e valvola di drenaggio.

Sulla linea al vent, a valle della del sistema di depressurizzazione, è presente il collegamento al GC on line attraverso attacco ¼" NPT/SWAGELOK e valvola manuale on/off. Sulla linea di alimentazione al sistema di analisi è installato un separatore di condensa per la rimozione di eventuali trascinamenti completo di filtro. Tipici range di gas ottenibili dal processo sono indicati nella tabella seguente:

Tabella 2.1. Range di composizione ottenibile dalla reazione di gassificazione in condizioni supercritiche

| Prodotti gassosi | Range composizioni volumetriche(%vol.) |
|-------------------------------|--|
| H ₂ | 20-40 |
| CO | 0-5 |
| CO ₂ | 25-50 |
| CH ₄ | 20-35 |
| C ₂ H ₄ | 0-0.05 |
| C ₂ H ₆ | 2-6 |
| C ₃ H ₆ | 0-0.15 |
| C ₃ H ₈ | 0-1 |

Tabella 2.1 mostra che, nonostante il syngas abbia un notevole contenuto in termini di anidride carbonica prodotta, la sua rimozione è comunque facilitata dalle condizioni operative maggiormente favorevoli rispetto al syngas prodotto da sistemi tradizionali.

Di seguito si sintetizzano le principali caratteristiche relative all'apparato sperimentale di laboratorio:

Tabella 2.2. Principali caratteristiche reattore plug flow

| | | |
|----------------------------|-----|---------------|
| O.D. | mm | 48 |
| I.D. | mm | 25 |
| Lunghezza riscaldatore | cm | 60 |
| Max Pressione esercizio | Bar | 340 |
| Max temperatura esercizio | °C | 550 |
| Pre-riscaldamento | °C | Si, max 350°C |
| Termocoppie interne | N° | 1 |
| Porte in testa | | 4 |
| Porte in coda | N° | 2 |
| Supporti per catalizzatore | N° | 2 |

Di seguito si riporta il P&I del reattore di gassificazione in condizioni supercritiche:

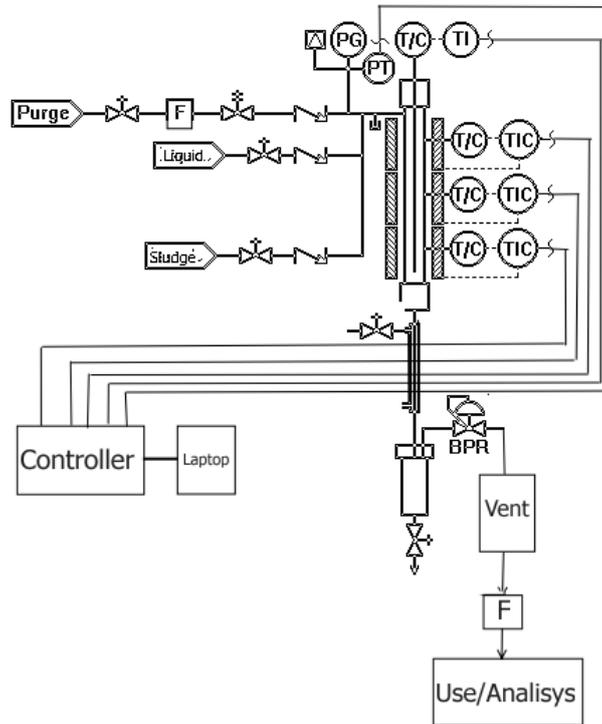


Figura 2.2. Schema a blocchi reattore per la gassificazione delle matrici organiche ad elevati contenuti in umidità con acqua in condizioni supercritiche

Com'è possibile vedere dalla figura 2.2, l'impianto è dotato di un sistema di controllo interfacciato attraverso il software in modo da poter controllare da remoto i parametri di processo, temperatura, pressione e portata e provvedere alla loro registrazione real time.

3. La gassificazione con acqua in condizioni near critiche

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 naturali con pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione, inoltre le operazioni di assorbimento della CO₂ risultano facilitate dalle condizioni operative e la frazione liquida in uscita dal processo contiene una serie di intermedi che hanno valore commerciale se opportunamente separati ed utilizzati come chemicals.

In figura 3.1 sono mostrati gli usi finali dei prodotti ottenibili con il processo di gassificazione con acqua supercritica:

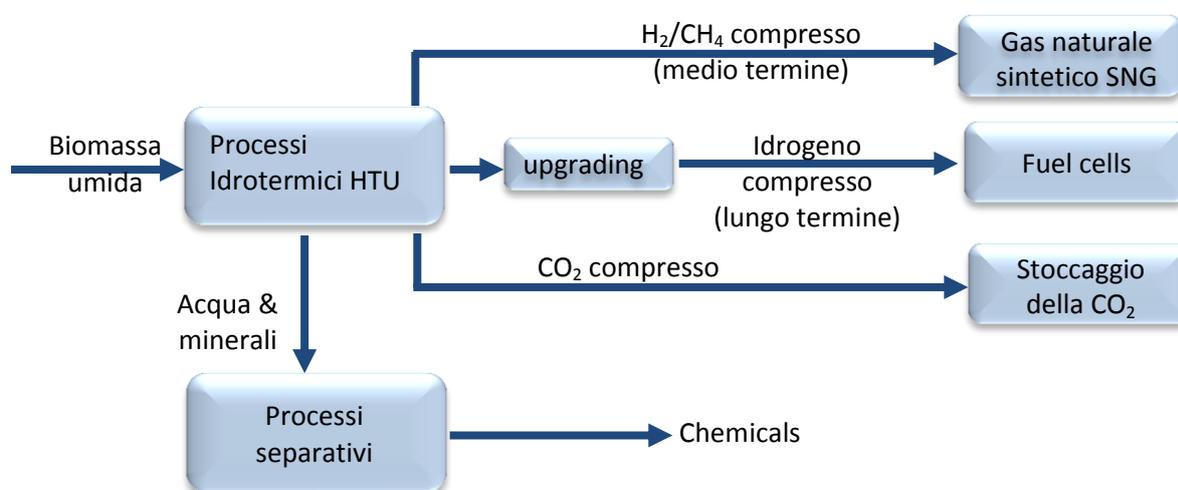


Figura 3.1. Possibili applicazioni per il processo SCWG

I processi idrotermici in condizioni supercritiche o vicine 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 dei processi tradizionali, 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 in differenti bioprodotto come il metano, l'idrogeno, biocrude oil, biodiesel e biogas, ed olio, tutti utilizzabili su scala commerciale con le infrastrutture esistenti, oltre ad una serie di composti intermedi come di seguito riportati:

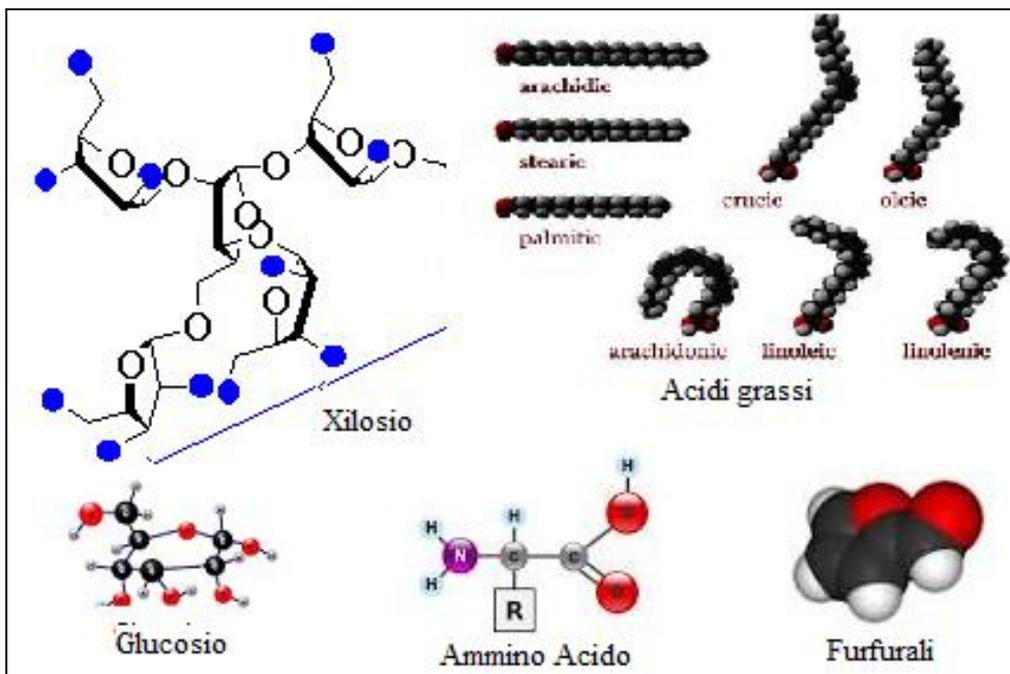


Figura 3.2. Possibili intermedi di reazione

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 evitando 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:

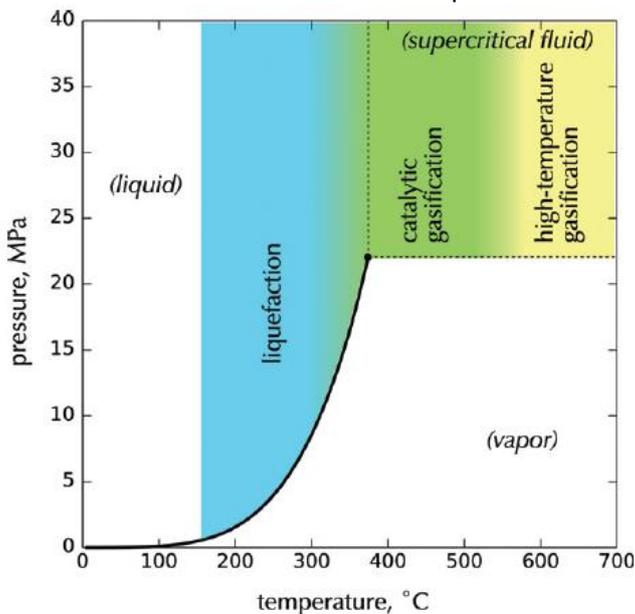


Figura 3.3. Regioni di appartenenza dei processi idrotermici sul diagramma di fase dell'acqua

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 3.3, 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 kg/m^3 a 300 °C fino ad arrivare a 150 kg/m^3 a 450 °C . Tali variazioni di densità in aggiunta ad altre variazioni nelle proprietà macroscopiche provocano cambiamenti sostanziali della molecola quali, il potere solvatante, livello di legami a idrogeno, polarità, costante dielettrica, diffusività molecolare e viscosità.

Differenti studi [8,9,10,11] mostrano che in condizioni subcritiche i carboidrati contenuti nelle biomasse sono rapidamente idrolizzati in monosaccaridi ed inoltre che il glucosio isomerizza rapidamente in fruttosio secondo lo schema di figura 3.4:

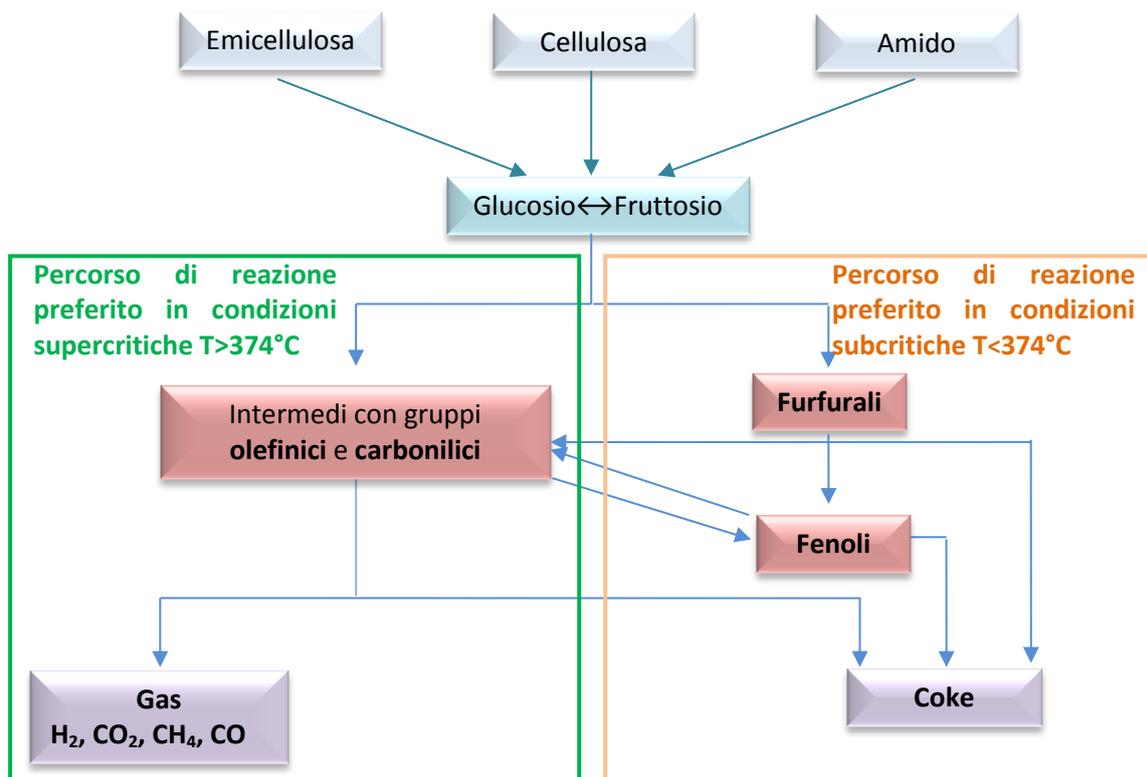


Figura 3.4. Degradazione dei carboidrati in condizioni sub/supercritiche[12]

Glucosio e fruttosio rappresentano il primo step per lo sviluppo di modelli atti alla comprensione dei meccanismi di reazione. Il fruttosio si degrada rapidamente attraverso reazioni di isomerizzazione, deidratazione, deframmentazione, riarrangiamento e ricombinazione. Lo spettro di prodotti è molto complesso ed include fenoli, furani, acidi ed aldeidi che possono poi convertirsi in prodotti gassosi (nelle condizioni supercritiche) o liquido/solido (in condizioni subcritiche) [13,14,15,16].

4. Risultati sperimentali per biomasse in condizioni sub-critiche

4.1 Materiali e metodi

Le prove di gassificazione con acqua in condizioni subcritiche sono state condotte mediante reattore-autoclave, LIMBO II BUCHI, in grado di portare le matrici alimentate a pressioni superiori a quelle critiche e temperature fino a 340 °C. I test sono stati eseguiti in condizioni quasi continue, con l'alimentazione all'autoclave ottenuta mediante pompa AGP Dionex e con spillamento in uscita dall'impianto mantenuta mediante una valvola di sicurezza apre/chiude nel range 300-330 bar.



Figura 4.1 Autoclave LIMBO II BUCHI utilizzata per il processo in condizioni subcritiche



Figura 4.2 Rendering dell'apparato sperimentale corredato dalla valvola tarata, dal sistema di alimentazione in continuo AGP Dionex e dal GC per la misurazione on-line dei gas

Il sistema reattore-alimentazione è stato opportunamente accessorizzato e predisposto secondo lo schema sotto riportato nelle figure 4.1 e 4.2 per consentire la realizzazione in sicurezza delle prove stesse.

La composizione gas secco prodotto è stato acquisito campionando a valle del condensatore posto in uscita dall'autoclave e previa riduzione della pressione, mentre la misurazione qualitativa e quantitativa è stata effettuata da un cromatografo on-line della Hewlett Packard (HP 6890 serie) dotato di un rivelatore a conducibilità termica (TCD).

L'identificazione di ciascun componente è basata sul tempo di ritenzione, e la quantificazione è avvenuta mediante un multilivello a calibrazione esterna. La composizione del gas è stata monitorata mediante prelievo ad intervalli temporali prefissati.

La soluzione raccolta nei condensatori e quella residua nel reattore sono state analizzate per la determinazione del glucosio residuo e delle sostanze prodotte durante il processo. In particolare sono state ricercate molecole di aldeidi e acidi carbossilici tipici dei processi di degradazione termica di zuccheri.

Per la determinazione delle aldeidi è stato usato un HPLC Agilent T. con detector DAD, la separazione cromatografica è avvenuta su colonna Phenomenex Idro RP 80 con metodica analitica ottimizzata per la separazione di aldeidi e prodotti furfuralici, mentre gli zuccheri e gli acidi carbossilici sono stati analizzati con sistema HPLC Dionex provvisto di RI su colonna NUCLEOGEL ION 300 OA con metodica ottimizzata per la determinazione di zuccheri, alcoli e acidi carbossilici.

I cromatogrammi presentano numerosi picchi corrispondenti ad altrettante molecole ed al fine di poter effettuare una valutazione quantitativa delle molecole generate, non disponendo naturalmente degli standard analitici necessari, ogni cromatogramma è stato suddiviso, associando le molecole che possiedono fattori di risposta simili con quelli noti. Il dato quantitativo è stato espresso come sommatoria delle quantità dei singoli picchi ed espressi come molecola nota di riferimento per ogni porzione di cromatogramma. Picchi con area inferiore all'interferenza di fondo della strumentazione sono stati scartati.

Il digestato è stato prodotto trattando in condizioni anaerobiche liquame di bufala filtrato con maglia da 3 mm per circa 20giorni. Lo stesso è stato caratterizzato sia in termini residuo solido totale che in termini di percentuale relativa tra residuo fisso e solidi volatili come di seguito mostrato:

Tabella 4.1 Solidi fissi e volatili contenuti nel digestato

| Residuo solido(%wt) | |
|---------------------|----------------------|
| 0.75 | |
| Solidi fissi(%wt) | Solidi volatili(%wt) |
| 45 | 55 |

A regime il pH del digestato assume valori pari a circa 7,43; in tali condizioni non sono presenti ne idrossidi ne carbonati ma solo bicarbonati. Di seguito si riporta la curva di titolazione per la matrice in esame:

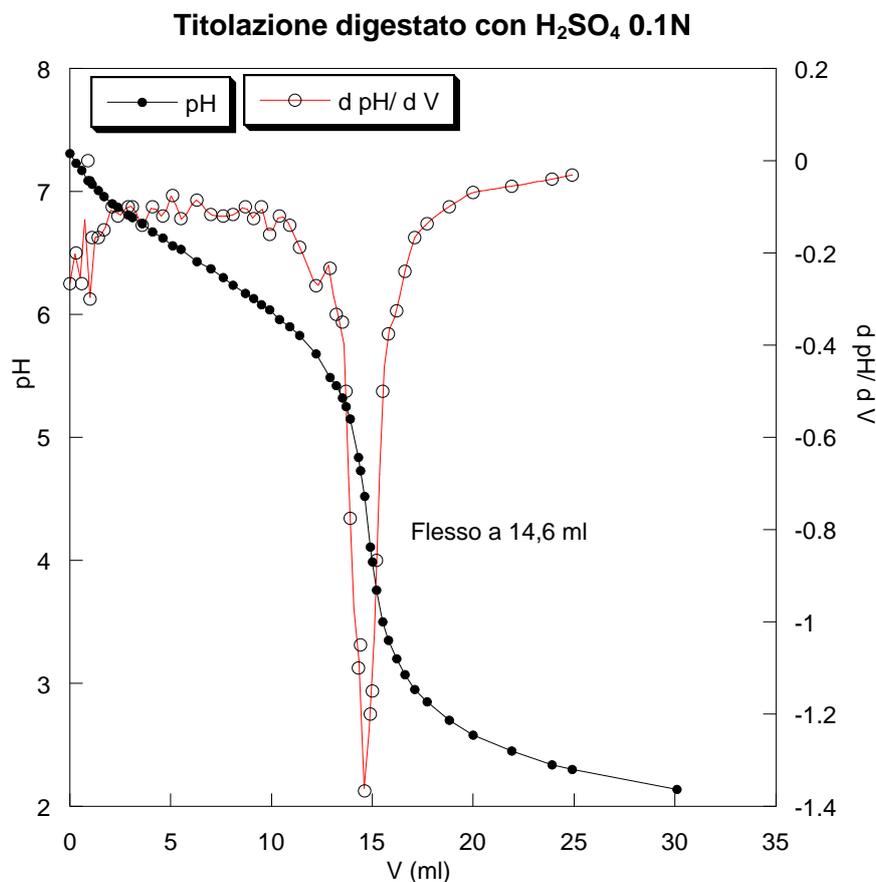


Figura 4.3 Curva di titolazione del digestato oggetto d'indagine

La curva di titolazione mostra un solo flesso a 14,6 ml, mentre il campione analizzato è stato pari a circa 20 ml. In tali condizioni l'alcalinità totale del campione risulta essere pari a circa 3.65 g CaCO₃/l.

Per quanto riguarda l'analisi delle sostanze organiche presenti all'interno del campione processato, di seguito si riporta la caratterizzazione con individuazione dei principali costituenti il digestato in oggetto:

Tabella 4.2 Analisi cromatografica del digestato

| Specie misurata(ppm) | 1^a misurazione | 2^a misurazione | Media |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Idrochinone | 17,4 | 20,5 | 19 |
| 5-idrossimetilfuraldeide | 1,1 | 3,3 | 2,2 |
| Alcol furfurilico | 30,9 | 30,6 | 30,8 |
| 2-furaldeide | 0 | 0 | 0 |
| Catecolo | 5,9 | 8,0 | 6,9 |
| As 4-idrossibenzaldeide | 8,3 | 8,2 | 8,3 |
| Siringaldeide | 0 | 0 | 0 |
| As Xilosio | 0 | 0 | 0 |
| As Xilitolo | 5,6 | 4,3 | 4,9 |
| As Acido lattico | 0,3 | 0,3 | 0,30 |
| As Acido acetico | 78,2 | 81,7 | 79,9 |

Tabella 4.2 mostra la predominanza di specie come acido acetico(acidi carbossilici) e alcol furfurilico rispetto a specie aldeidiche presenti in minori concentrazioni. I test sperimentali sono stati condotti fissando la temperatura a 310 °C e variando la pressione su 2 livelli, 110 bar e 320 bar. Per ciascun test si è verificato l'effetto del tempo di reazione eseguendo spillamenti sulla fase gassosa e valutando il contenuto delle principali sostanze organiche di interesse presenti nella fase liquida. Analogamente per il residuo contenuto nel reattore, non potendo valutare la fase liquida all'equilibrio si è provveduto ad una sua caratterizzazione a fine prova.

4.2 Risultati sperimentali

Per quanto attiene i test condotti alla pressione di 110bar, di seguito si riporta l'andamento nel tempo delle stesse specie analizzate sul digestato tal quale e valutato sulla fase condensata ottenuta da spillamenti in fase vapore dal reattore:

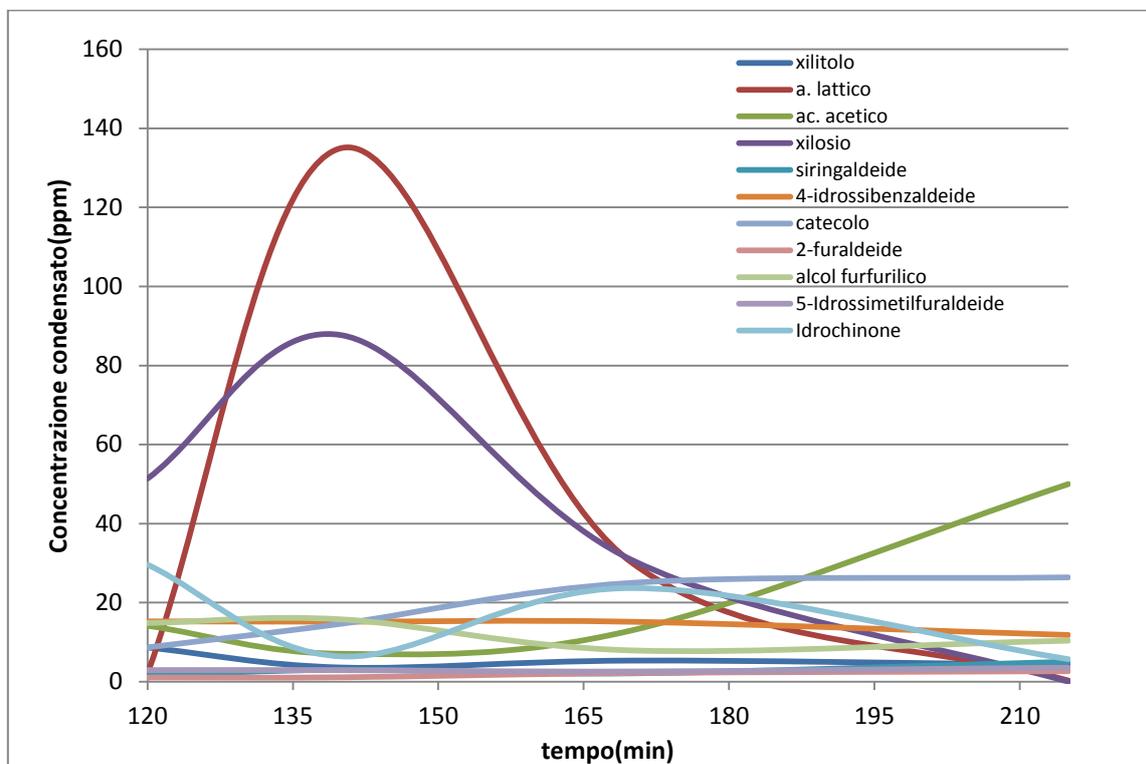


Figura 4.4 Andamento della concentrazione della fase vapore per test condotti a 110bar-300°C

Dalla figura 4.4 è possibile notare che l'acido lattico e lo xilosio raggiungono un massimo per tempi di permanenza del digestato nel reattore pari a circa 140min, con concentrazioni raggiunte pari a circa 130 e 90ppm rispettivamente a fronte di concentrazioni iniziali nel digestato pari a zero, di converso, l'idrochinone presenta, per tale condizione temporale un minimo per poi raggiungere uno stazionario. Non è possibile notare sostanziali variazioni per altre specie possibilmente coinvolte in un ipotetico percorso di reazione. Per quanto attiene la fase liquida raccolta a fine prova, di seguito si riportano gli andamenti per 2 differenti test aventi tempi di permanenza del digestato di 170 e 215min rispettivamente:

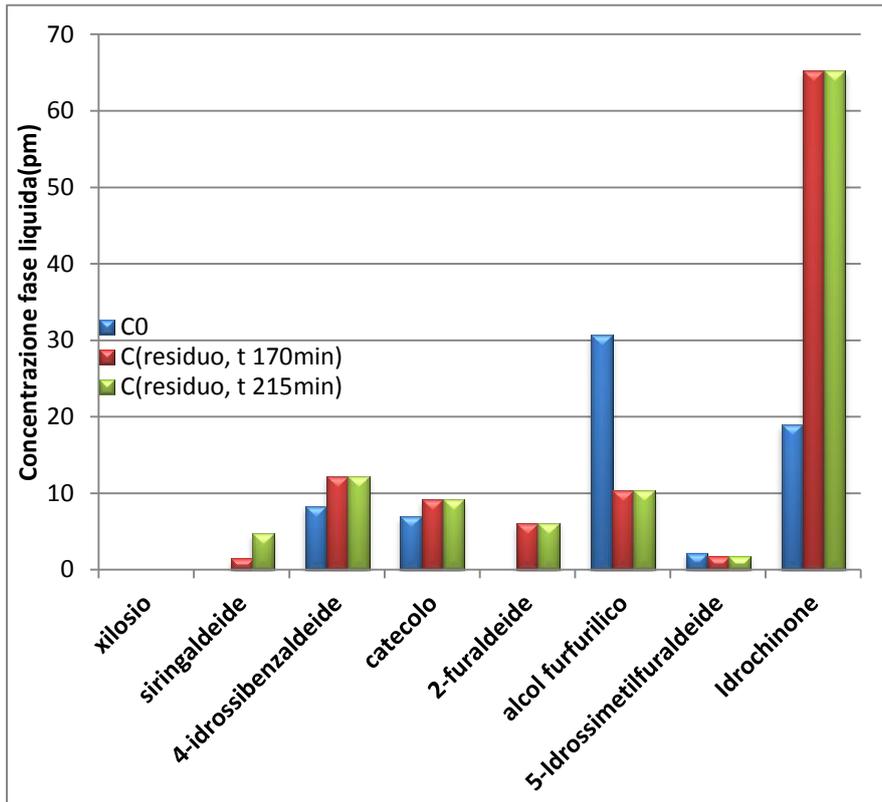


Figura 4.5 Andamento della concentrazione in fase liquida raccolta a fine test
Condizioni operative: 110bar-300°C

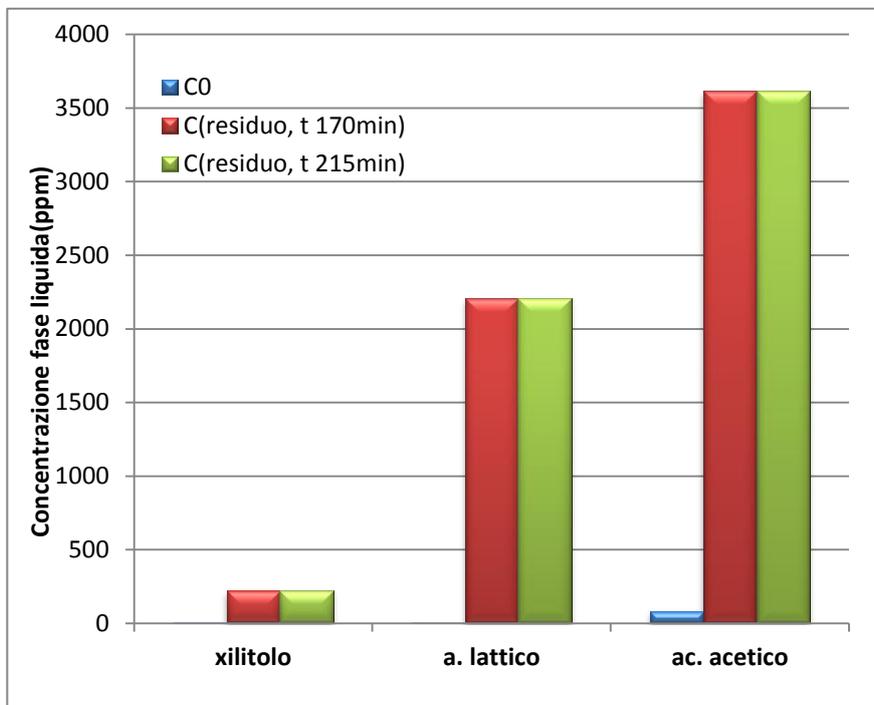
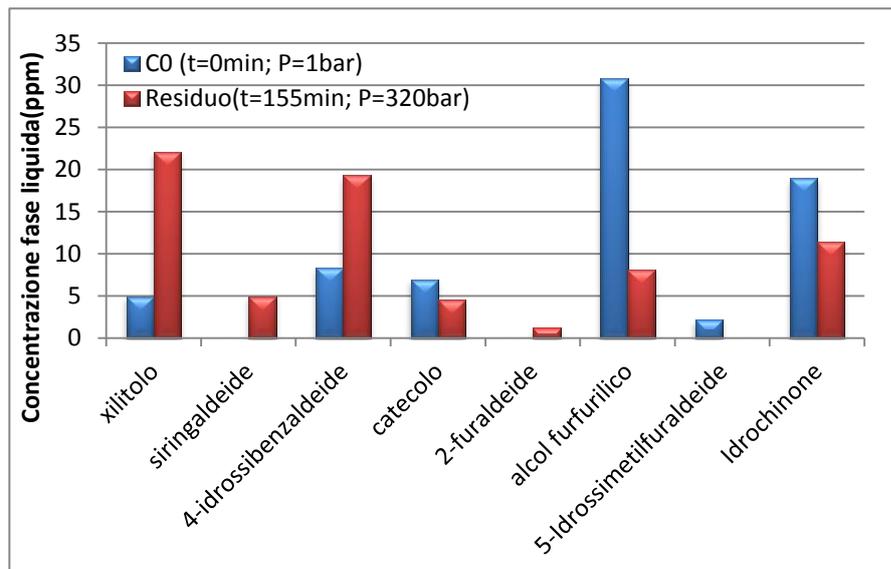


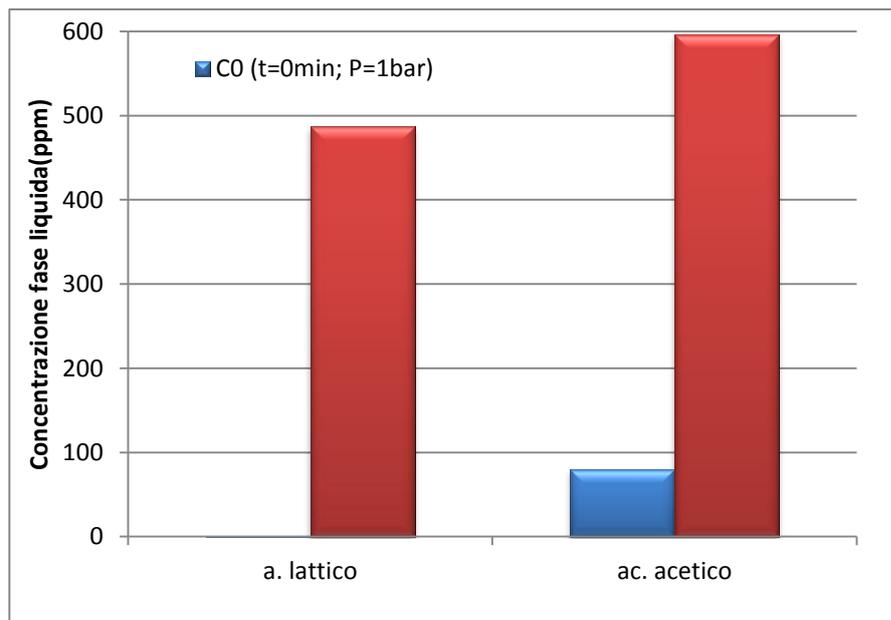
Figura 4.6 Andamento della concentrazione della concentrazione fase liquida raccolta a fine test –
Comparazione con la concentrazione iniziale nel digestato. Condizioni operative: 110 bar-300 °C

Le figure 4.5 e 4.6 sono state ripartite al fine di evidenziare le differenti concentrazioni delle specie in fase liquida al termine dei test. Vi è anzitutto da notare che i tempi di prova sono sufficientemente lunghi, infatti tra il test a 170min con quello a 215 non vi sono da registrare sostanziali differenze in termini di concentrazioni del residuo, inoltre le molecole visualizzate nella figura 4.5 mostrano variazioni in termini di concentrazioni piuttosto contenute, con incrementi in termini di concentrazione da 1 a 3 volte superiori rispetto a quella di partenza, tranne che per l'alcol furfurilico per il quale si nota una diminuzione della sua concentrazione a fine prova. Per quanto attiene le specie di figura 4.6, xilitolo, acido lattico ed acido acetico, gli incrementi relativi sono nel range 50-7000 volte la concentrazione iniziale e tale incremento non può che ricondursi a possibili percorsi di reazione che coinvolgono tali specie.

A conferma, di seguito si riportano, per i test condotti a 310°C e 320bar, l'analogo andamento della concentrazione delle specie residue a fine test:



**Figura 4.7 Andamento della concentrazione in fase liquida raccolta a fine test
Condizioni operative 300 bar – 320 °C**



**Figura 4.8 Andamento della concentrazione della concentrazione fase liquida raccolta a fine test –
Comparazione con la concentrazione iniziale nel digestato. Condizioni operative: 300 bar-300 °C**

Le Figure 4.7 e 4.8 mostrano le variazioni in termini di concentrazione delle principali specie presenti nella fase acquosa tra inizio e fine test. Anche in queste condizioni più prossime a quelle critiche per l'acqua è possibile notare andamenti simili a quelli ottenuti nei test condotti a 110bar. L'alcol furfurilico, in analogia, mostra un decremento di concentrazione, così come acido acetico e acido lattico un incremento di 7 e 1600 volte la loro concentrazione iniziale.

Il meccanismo di reazione che è possibile ipotizzare per tale fenomenologia, parte dalla cellulosa che, in condizioni subcritiche viene scissa a formare glucosio ed altri prodotti[17]; lo stesso, in forma D, quando è disciolto in acqua esiste in 3 diverse forme fisiche: un forma a catena aperta, una forma piranosica ad anello ed un'altra forma ad anello furanosico. Il glucosio è isomerizzato attraverso reazione di LBAE (Lobry de Bruyn, Alberda van Ekenstein) a formare fruttosio che, a sua volta è presente in 3 forme molecolari, 2 ad anello chiuso ed 1 ad anello aperto. In definitiva, la degradazione del digestato, così come per ogni specie che contiene cellulosa, porta, in soluzione 6 differenti isomeri del glucosio e del fruttosio. A conferma di quanto affermato, di seguito si riporta la composizione in fase liquida ottenuta alimentando in condizioni subcritiche glucosio al 10%wt a 300°C e 300bar per circa 3h[18]:

Tabella 4.3 Analisi cromatografica della fase liquida ottenuta in condizioni subcritiche alimentando glucosio al reattore(300 °C – 300 bar)

| Analita | Concentrazione molecole(mg/l) | |
|--|-------------------------------|--------------------------------|
| | Interno autoclave fine prova | Dallo scarico del condensatore |
| Glucosio | 1137,2 | 680,8 |
| Picco tipo fruttosio | 350,0 | 450,0 |
| Acido lattico | 145,4 | 246,9 |
| Acido formico | 93,7 | 391,1 |
| Acido acetico | 392,3 | 1352,8 |
| Picco tipo etanolo | 271,9 | 621,7 |
| Picco tipo 5-idrossimetilfuraldeide | 219,0 | 320,6 |
| Picco tipo 2-furaldeide | 150,1 | 298,4 |
| Picco tipo 4-idrossibenzaldeide | 169,9 | 603,9 |
| Picco tipo syringaldeide | 55,6 | 932,0 |

E' possibile notare che, partendo da circa 100g/l quale concentrazione iniziale in glucosio e con una sua alimentazione in continuo pari a circa 2ml/min, si ottiene a fine prova una concentrazione di circa 1.5g/l in glucosio e fruttosio, con una conversione praticamente totale del glucosio iniziale sebbene, le condizioni operative molto spinte in termini di pressioni e di tempi di permanenza hanno portato alla produzione di un residuo solido carbonioso molto consistente risultato essere pari a circa 45 g(90g umido) a conferma delle basse concentrazioni delle specie presenti in fase liquida. Una possibile similitudine in termini di composizione in uscita al processo è da farsi con i grafici di figura 4.8 dove si nota che l'incremento di pressione comporta una riduzione di concentrazione per quanto attiene l'acido formico e acetico, presenti in concentrazioni nettamente superiori rispetto a quando si opera a pressioni inferiori. Diversi studi hanno mostrato il percorso di reazione di glucosio e fruttosio a formare furfurali, acido lattico, triolbenzene, acido formico ed acido acetico.

A seconda dell'intermedio che si forma si ha una differenziazione per quanto attiene il prodotto finale ottenibile. Studi separati hanno mostrato che partendo da solo fruttosio sono possibili 2 vie a seconda degli intermedi che si formano, in particolare il 5-idrossimetil furfurali portano alla formazione di triolbenzene quale prodotto finale, mentre se l'intermedio che si forma è eritrosio e/o la glicolaldeide si va verso la produzione di acido formico ed acido acetico. Ugualmente partendo da solo glucosio è possibile ottenere o acido formico e acido acetico oppure furfurali a seconda che si passi o meno attraverso la formazione di anidrogucosio quale intermedio di reazione secondo lo schema di seguito mostrato[3,19,13]:

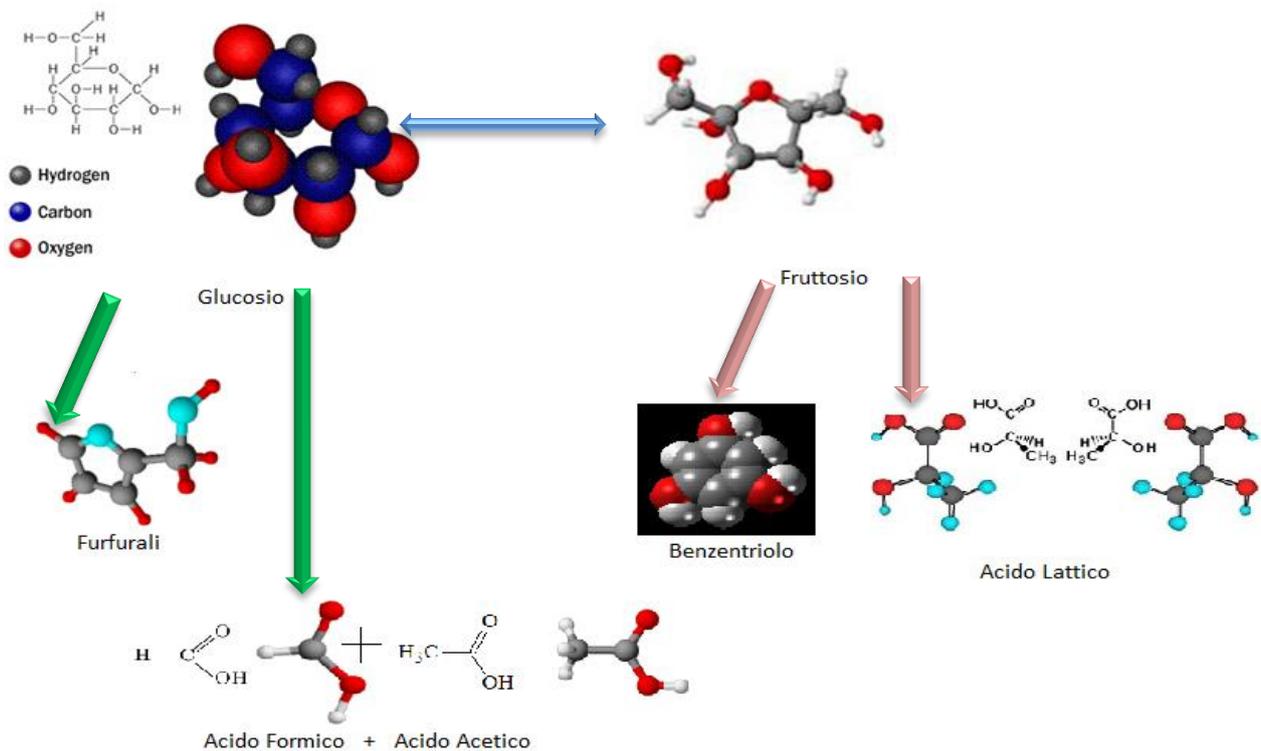


Figura 4.9 Percorsi di reazione per le biomasse in condizioni prossime al punto critico per l'acqua

Furfurali, acido formico, acido acetico, benzotriolo, acido lattico e acido acetico rappresentano i principali prodotti finali ottenibili da matrici organiche cellulosiche; in particolare i furfurali vengono utilizzati come solventi nell'industria petrolchimica, oppure per produrre resine solide; rappresentano anche un prodotti intermedi nella produzione di solventi come furano, 2-metiltetraidrofurano e tetraidrofurano. Il relativo composto derivato dagli esosi l'idrossimetilfurfurale è identificato in una vasta gamma di processi di riscaldamento di prodotti alimentari. L'acido acetico è un importante reagente chimico e prodotto industriale che viene utilizzato nella produzione del polietilentereftalato, usato principalmente per le bottiglie di plastica per le bibite; dell'acetato di cellulosa, principalmente si realizzano pellicole fotografiche; dell'acetato di polivinile, le colle da legno e molte fibre sintetiche e tessuti. L'altro acido carbossilico, l'acido formico può avere diversi usi, sebbene quello più diffuso è legato ai suoi sali che formano i formiati, impiegati nell'industria tessile, carta, gomma, plastica e nella concia dei pellami, inoltre alcuni suoi esteri trovano uso come aromi artificiali e come profumi. Il tridrossibenzene è un fenolo molto utilizzato come principio attivo nell'industria farmaceutica.

Anche con i test sperimentali condotti con biomasse lignocellulosiche[20] è possibile riscontrare la presenza di specie quali l'acido acetico in concentrazioni superiori a 10g/l, insieme ad altre specie aldeidiche, sebbene quest'ultime presenti in concentrazioni nettamente inferiori, come di seguito mostrato:

Tabella 4.4 Analisi cromatografica della fase liquida ottenuta in condizioni subcritiche alimentando biomassa ligno-cellulosica al reattore(300 °C – 300 bar)

| Analita | Concentrazione molecole(mg/l) | |
|---|-------------------------------|--------------------------------|
| | Interno autoclave fine prova | Dallo scarico del condensatore |
| Glucosio | 31.2 | 10.8 |
| Xilosio | 74.4 | 45 |
| Acido lattico | 216.1 | 80.4 |
| Acido formico | 503.3 | 34519 |
| Acido acetico | 10185.7 | 6371.2 |
| Gicerolo | 119.1 | 81.8 |
| Picco tipo etanolo | 338.8 | 142.8 |
| Picco tipo 5-idrossimetilfuraldede | 75.1 | 103.2 |
| Picco tipo 2-furaldeide | 57.7 | 114.6 |
| Picco tipo 4-idrossibenzaldeide | 731.3 | 884.2 |
| Picco tipo syringaldeide | 1041.9 | 2950.6 |

In definitiva, dalla comparazione con i risultati sperimentali della precedente annualità in analoghe condizioni operative ma con biomassa tal quale e matrici modello ,quale il glucosio hanno fornito risultati simili in termini di specie chimiche formatesi e di intermedi di reazione, a parziale conferma del percorso di reazione ipotizzato. Molteplici restano ancora le variabili da tenere in considerazione per lo sviluppo di processo, ciononostante gli input finora ottenuti risultano fornire interessanti indicazioni in merito alla fattibilità su una più ampia scala.

5. Conclusioni

I processi idrotermici rappresentano una via concreta alla valorizzazione ai fini energetici per matrici organiche molto umide quali le biomasse tal quali, i fanghi di digestione, microalghe etc., evitando di dover preventivamente essiccare tali matrici, inoltre lo stesso 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 CO₂ risultano facilitate dalle condizioni operative. Le condizioni operative dei processi idrotermici sono tali da formare soluzioni liquide che contengono composti organici per oltre il 70%wt rispetto all'alimentato e pertanto possono avere una valenza non solo per il pretrattamento del solido, ma e soprattutto per ottenere soluzioni acquose che contengono costituenti fondamentali, intermedi o materie prime, che hanno valenza economica nell'industria chimica, come Furfurali, acido formico, acido acetico, benzotriolo, acido lattico e acido acetico. In particolare i furfurali vengono utilizzati come solventi nell'industria petrolchimica, oppure per produrre resine solide; rappresentano anche un prodotti intermedi nella produzione di solventi, inoltre il relativo composto derivato dagli esosi l'idrossimetilfurfurale è identificato in una vasta gamma di processi di riscaldamento di prodotti alimentari. Possono inoltre essere utilizzati nella sintesi del acido furandicarbossilico che può sostituire l'acido tereftalico utilizzato come monomero nella produzione del polietilentereftalato(PET). L'acido acetico è un importante reagente chimico e prodotto industriale che viene utilizzato nella produzione del polietilentereftalato, usato principalmente per le bottiglie di plastica per le bibite; dell'acetato di cellulosa, principalmente si realizzano pellicole fotografiche; dell'acetato di polivinile, le colle da legno e molte fibre sintetiche e tessuti. L'altro acido carbossilico, l'acido formico può avere diversi usi, sebbene quello più diffuso è legato ai suoi sali che formano i formiati, impiegati nell'industria tessile, carta, gomma, plastica e nella concia dei pelli, inoltre alcuni suoi esteri trovano uso come aromi artificiali e come profumi. Il tri idrossibenzene è un fenolo molto utilizzato come principio attivo nell'industria farmaceutica. L'ulteriore aspetto che è stato curato nel corso della sperimentazione è stato relativo alla valutazione delle specie prodotte durante il tempo di reazione al fine di comprendere la fenomenologia di processo; tali indicazioni si sono rese utili alla comprensione di un possibile percorso di reazione, in linea con la recente bibliografia in materia e parzialmente validata sulla base dei risultati sperimentali ottenuti. Un aspetto importante che si è evidenziato nel corso della sperimentazione e validato nella precedente annualità, è legato alla presenza una specie nettamente predominante rispetto alle altre, il che ne conferisce il pregio di ridurre i costi per una eventuale separazione a valle dalle differenti specie presenti in soluzione qualora si renda possibile una sua valorizzazione in ambito industriale. Molte sono ancora le criticità per un sviluppo su più ampia scala, anche se le prospettive di sviluppo tecnologico rendono molto attraente il processo sia come processo di pretrattamento finalizzato alla produzione di solido più facilmente gassificabile con le tecnologie attualmente disponibili, ma soprattutto, nell'ambito della qualificazione del residuo liquido contenente intermedi organici ad elevato valore per l'industria chimica.

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] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions. *Journal of Supercritical Fluids* 2007;39:362-80;
- [3] Bröll D, Kaul C, Krämer A, Krammer P, Richter T, Jung M, et al. Chemistry in supercritical water. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1999;38:2998-3014;
- [4] Krammer P, Vogel H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 2000;16:189-206;
- [5] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal* 2001;83:207-14;
- [6] Bröll D, Kaul C, Krämer A, Krammer P, Richter T, Jung M, et al. Chemistry in supercritical water. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1999;38:2998-3014;
- [7] Bermejo MD, Cocero MJ. Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2006;B137:965-71;
- [8] Kruse A, Maniam P, Spieler F. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007;46:87e96;
- [9] Kruse A, Gawlik A. Biomass conversion in water at 330e410 °C and 30e50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42:267e79;
- [10] Speck JC. The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein transformation. *Advance Carbohydrate Chemistry* 1953;13:63;
- [11] Kabyemela BM, Adschiri T, Malaluan RM, Arai K. Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1997;36:1552e8;
- [12] Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, Andreas Rudolf. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 36 (2011) 2328e2342;
- [13] Antal MJ, Mok WSL. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research* 1990;199: 91-109;
- [14] Srokol Z, Bouche AG, Estrik AV, Strik RCJ, Maschmeyer T, Peters JA. Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds. *Carbohydrate Research* 2004;339:1717-26;
- [15] Bonn G, Bobleter O. Determination of the hydrothermal degradation products of d-(U-14C) glucose and d-(U-14C) fructose by TLC. *Journal of Radioanalytical Chemistry* 1983;79:171-7;
- [16] Boon JJ, Pastorova I, Botto RE, Arisz PW. Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose char by PYMS, PYGCMS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. *Biomass and Bioenergy* 1994;7:25-32;
- [17] Peterson A., Andrew A. and Jefferson W. "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies" *a Received 13th June 2008, Accepted 24th June 2008 First published as an Advance Article on the web 9th July 2008 DOI: 10.1039/b810100k;
- [18] Molino, A., Migliori, M., Nanna, F. Glucose gasification in near critical water conditions for both syngas production and green chemicals with a continuous process (2014) *Fuel*, 115, pp. 41-45

[19] Boon JJ, Pastorova I, Botto RE, Arisz PW. Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose char by PYMS, PYGCMS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. *Biomass and Bioenergy* 1994;7:25-32;

[20] Molino, A., Migliori, M., Nanna, F., Tarquini, P., Braccio, G. Semi-continuous biomass gasification with water under sub critical conditions (2013) *Fuel*, 112, pp. 249-253.