

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**“Liquefazione idrotermale di biomasse di
scarto: influenza delle condizioni operative e
della natura dell'alimentazione”**



Relatore:

prof. Samir Bensaid

Correlatore:

dott.ssa Elisa Acciaro

Candidato:

Orlando zappulla

Marzo 2021

Indice:

Lista delle figure	V
Lista delle tabelle	VII
1. Introduzione	1
1.1 <i>Energia e fonti</i>	1
1.2 <i>Energie rinnovabili</i>	4
1.3 <i>Liquefazione idrotermale (HTL)</i>	5
1.4 <i>Obiettivo della tesi</i>	6
2. Processo di liquefazione idrotermale (HTL)	7
2.1 <i>Confronto tra HTL e Pirolisi</i>	7
2.2 <i>Composizione del bio-crude</i>	8
2.3 <i>Condizioni operative e catalisi del processo HTL</i>	9
2.3.1 <i>Acqua come solvente di reazione</i>	11
2.3.2 <i>Effetto della temperatura</i>	13
2.3.3 <i>Effetto della velocità di riscaldamento</i>	14
2.3.4 <i>Effetto della pressione</i>	14
2.3.5 <i>Effetto del tempo di permanenza</i>	15
2.3.6 <i>Effetto della dimensione delle particelle</i>	16
3. Step del processo	19
3.1 <i>Pretrattamento</i>	19
3.2 <i>Reazione</i>	20
3.3 <i>Separazione e Analisi dei prodotti</i>	22
3.4 <i>Upgrading del bio-crude</i>	25
4. Biomassa	29
4.1 <i>Composizione della biomassa</i>	30
4.2 <i>Vantaggi e svantaggi dell'utilizzo di biomassa</i>	32
4.3 <i>Differenti tipi di alimentazione</i>	33
4.3.1 <i>Microalghe</i>	34
4.3.2 <i>Lignina</i>	37
4.3.3 <i>Fanghi</i>	39
5. Co-liquefazione idrotermale	43
5.1 <i>Esempio di co-liquefazione idrotermale</i>	43
6. Reattore a microonde (MW)	47

<i>6.1 Vantaggi dell'utilizzo di un reattore MW</i>	47
<i>6.2 HTL, confronto tra reattore MW e convenzionale</i>	48
7. HTL di Spent Coffee Grounds (SCG)	53
<i>7.1 Composizione del Caffè ed SCG</i>	54
<i>7.2 Sato dell'arte</i>	56
<i>7.3 Risultati di alcuni studi</i>	58
<i>7.3.1 Caratteristiche del boio-crude ottenuto da SCG</i>	64
8. Problematiche irrisolte del processo HTL	65
9. Conclusioni	67
Bibliografia	IX

Lista delle figure

Figura 1.1 Energia derivante da diverse fonti energetiche [7]	2
Figura 1.2 Energia derivante da diverse fonti energetiche per mese [7]	2
Figura 1.3 Emissioni totali di CO ₂ per anno [7]	3
Figura 1.4 Emissioni totali di CO ₂ in diversi settori [7]	3
Figura 1.5 Energia prodotta da diverse fonti rinnovabili [7]	4
Figura 1.6 Prodotti di reazione del processo HTL [15]	5
Figura 1.7 Schema a bocchi, degli step di processo	6
Figura 2.1 Resa e conversione con diversi catalizzatori, confronto con reazione non catalizzata [29]	10
Figura 2.2 Diagramma di fase dell'acqua e proprietà fisiche dell'acqua in condizioni subcritiche, quasi critiche e supercritiche [22]	12
Figura 2.3 Resa dei prodotti in funzione della temperatura [24]	13
Figura 2.4 Equazione empirica, resa del bio-crude in funzione della velocità di riscaldamento [26]	14
Figura 2.5 Resa dei prodotti in funzione del tempo di permanenza [24]	16
Figura 3.1 Schema delle reazioni nel processo HTL	22
Figura 3.2 Schema dei processi di separazione	23
Figura 4.1 Reazione di fotosintesi clorofilliana	31
Figura 4.2 Rese dei prodotti di reazione in presenza dei diversi catalizzatori [43]	37
Figura 4.3 Resa dei prodotti di reazione variando la temperatura di processo [43]	38
Figura 4.4 Resa dei prodotti di reazione variando il tempo di reazione [43]	39
Figura 4.5 Profili di temperatura e tempo di residenza nel reattore [44]	40
Figura 4.6 Composizione elementare del bio-crude ottenuto a diverse temperature [44]	41
Figura 5.1 Resa dei prodotti di reazione al variare della temperatura [45]	44
Figura 5.2 Resa dei prodotti direzione al variare della composizione SCG-carta filtro [45]	45
Figura 5.3 Resa dei prodotti direzione al variare della composizione SCG-gambi del mais ..	46
Figura 5.4 Resa dei prodotti direzione al variare della composizione SCG-pino bianco [45] ...	46
Figura 6.1 Resa dei vari prodotti di reazione, ottenuta con i due sistemi di riscaldamento [47]	49
Figura 6.2 Resa dei diversi prodotti, confronto tra i due metodi di riscaldamento [47]	50
Figura 7.1 Crescita del consumo di caffè nel 2019/2020 [50]	53
Figura 7.2 Ciclo di vita del caffè	54

Figura 7.3 Composizione del chicco di caffè	55
Figura 7.4 Resa dei prodotti al variare del tempo di residenza [54]	59
Figura 7.5 Resa dei prodotti di reazione in funzione della temperatura [54]	59
Figura 7.6 Resa dei prodotti di reazione in funzione del rapporto Acqua/SCG [54]	60
Figura 7.7 Process flow diagram del processo continuo utilizzato [55]	61
Figura 7.8 Resa massica di bio-crude, bio-char e fase acquosa in quattro step di ricircolo [56]	63

Lista delle tabelle

Tabella 3.1 Operazioni di upgrading, vantaggi e svantaggi [20]	25
Tabella 4.1 Divisione della biomassa in gruppi [36]	29
Tabella 4.2 Vantaggi e svantaggi relativi all'utilizzo di biomassa [36]	33
Tabella 4.3 Condizioni operative e rese in bio-crude per diversi feedstock [38]	33
Tabella 4.4 Proprietà della biomassa utilizzata [40]	35
Tabella 4.5 Risultati delle diverse prove sperimentali [40]	35
Tabella 4.6 Risultati ottenuti al variare delle condizioni operative [40]	36
Tabella 4.7 Composizione della materia prima [43]	37
Tabella 4.8 Resa e HHV del bio-crude a diverse temperature di reazione [44]	41
Tabella 5.1 Composizione delle biomasse utilizzate [45]	44
Tabella 6.1 Prodotti di reazione, HTL assistito da microonde, dei composti modello [47] ...	48
Tabella 6.2 Condizioni operative per le varie corse sperimentali e risultati ottenuti [48]	51
Tabella 7.1 Percentuale in peso dei principali composti in caffè verde, tostato e sottoprodotti del caffè durante la lavorazione [49]	55
Tabella 7.2 Resa dei prodotti di reazione in funzione del tempo di permanenza [55]	62
Tabella 7.3 Analisi elementare del bio-crude e della materia prima [54]	64

Oggi la popolazione mondiale è di 7,8 miliardi di abitanti, le stime prevedono di raggiungere 9,9 miliardi di abitanti entro il 2050, con un tasso di crescita del 25% in 30 anni [1]. Ciò determina una crescente domanda energetica per soddisfare le esigenze della popolazione. La principale fonte di approvvigionamento energetico, a livello mondiale, risiede nell'utilizzo di combustibili fossili. Le problematiche derivanti dall'utilizzo di tale fonte energetica sono legate al progressivo esaurimento delle fonti disponibili e l'aumento delle emissioni di inquinanti generati dalla combustione.

L'accordo di Parigi è il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sui cambiamenti climatici, adottato durante la conferenza di Parigi sul clima nel dicembre 2015, consiste nel ridurre le emissioni di gas a effetto serra di almeno il 40% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990 [2]. Tutto ciò ha suscitato la necessità di approfondire studi dedicati alle energie rinnovabili. Nonostante siano disponibili numerose risorse di energia rinnovabile come l'energia solare ed eolica, resta necessario anche l'impiego di fonti alternative per la produzione di combustibili liquidi. La biomassa, ad esempio, è una fonte di energia adeguata e abbondante che potrebbe ricoprire un ruolo essenziale nella risoluzione dell'esaurimento di combustibili fossili e nella riduzione dell'impatto ambientale [3,4].

I processi che coinvolgono l'utilizzo della biomassa si suddividono in biochimici e termochimici. Quest'ultimi a loro volta si suddividono in gassificazione, pirolisi e combustione diretta [5,6]. Gli studi degli ultimi anni si sono concentrati su un ulteriore processo innovativo chiamato liquefazione idrotermale (HTL). La liquefazione idrotermale permette la conversione di diverse biomasse in biocombustibile. Tale operazione conduce tre diversi prodotti: una fase oleosa nota come bio-crude, una fase solida denominata bio-char, una fase gassosa e una acquosa satura di composti organici disciolti. Il vantaggio dell'HTL è quello di rendere un prodotto finale simile a quello della pirolisi richiedendo una spesa energetica inferiore. Lo scopo di questo lavoro è quello di analizzare le pubblicazioni scientifiche riguardo tale tecnologia emergente. Verranno prese in considerazione diverse matrici di biomasse e le diverse tecniche processuali, come la co-liquefazione idrotermale, valutando con senso critico l'effettiva applicabilità di tali procedimenti.

1.1 Energia e fonti

L'ultimo secolo ha visto l'affermarsi di combustibili fossili come principale fonte energetica. Il processo che porta alla produzione di quest'ultimo ha una durata di migliaia di anni in condizioni ottimali di temperatura, pressione e umidità. Secondo le teorie comunemente accettate dalla comunità scientifica, il petrolio deriva dalla trasformazione di materiale biologico in decomposizione. Tale materiale biologico è costituito prevalentemente da organismi unicellulari marini, vegetali e animali. Il primo stadio della trasformazione vede la produzione di cherogene attraverso una serie di processi biologici e chimici, in particolare la decomposizione della materia organica ad opera di batteri anaerobici che porta alla produzione di ingenti quantità di metano.

L'utilizzo di tali combustibili coinvolge non solo il settore della produzione energetica, ma anche il settore dell'industria petrolchimica nella produzione di polimeri; infatti, è possibile separare alcuni idrocarburi dalla complessa miscela, da inviare alla filiera petrolchimica. Oggi giorno a causa dell'impatto ambientale derivato dalla diffusione delle materie plastiche, vi sono

accumuli di notevoli dimensioni nei mari e negli oceani. Ciò ha scosso l'opinione pubblica determinando la nascita di movimenti ambientalisti che mirano alla riduzione del consumo di materie plastiche. Dunque, i biopolimeri iniziano ad occupare un ruolo importante.

La figura 1.1 presentata di seguito è fornita dall'EIA (Energy Information Administration) che traccia, con periodicità annua dal 1950 al 2019, la produzione energetica relativa alle diverse fonti [7]. Da tale grafico si evince con semplicità come i settori predominanti siano quelli legati a gas naturale e crude-oil. Le fonti rinnovabili ricoprono ancora un ruolo marginale nella produzione energetica con un valore di circa 10^{25} di Btu.

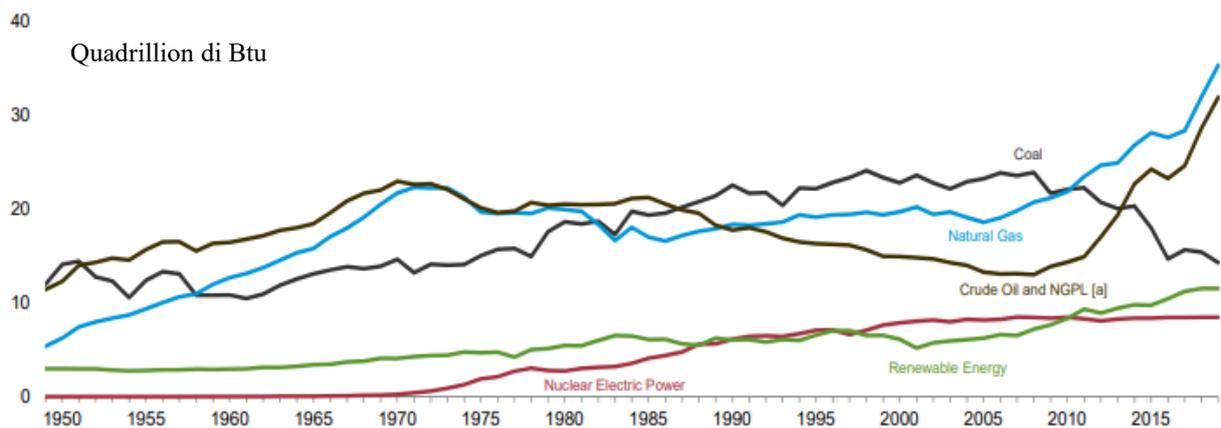


Figura 1.1 Energia derivante da diverse fonti energetiche

Allo stesso modo viene riportato nella figura 1.2 l'andamento con periodicità mensile [7]. L'importanza relativa a quest'ultimo grafico è dovuta alla deflessione della produzione di energia da crude-oil a partire dal mese di marzo 2020, ciò potrebbe essere dovuto dalla diffusione del virus COVID-19 che ha ridotto notevolmente la mobilità della popolazione.

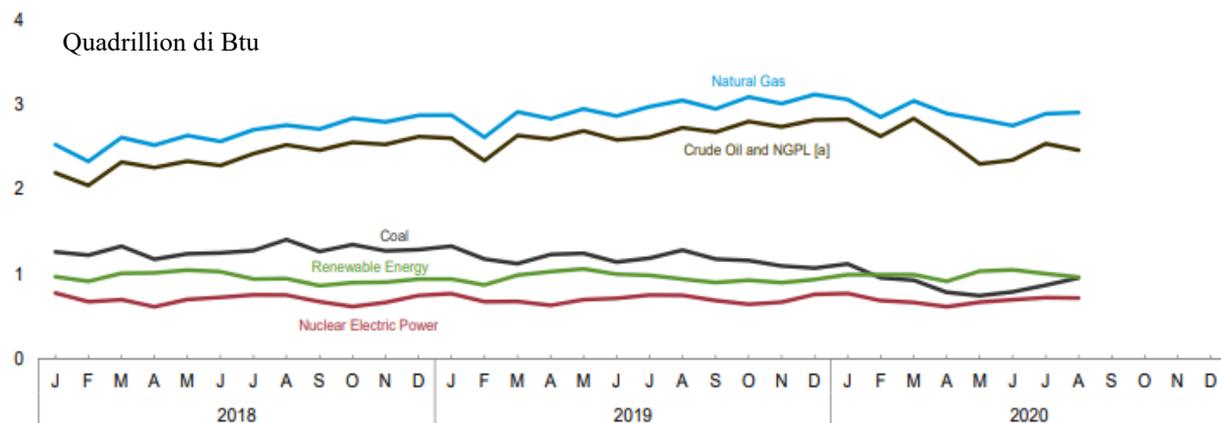


Figura 1.2 Energia derivante da diverse fonti energetiche per mese

Come già detto, un problema di notevole importanza consiste nell'aumento considerevole delle emissioni di gas con effetto serra, tra cui la CO_2 generata dalla combustione di combustibili fossili. La figura 1.3 riporta le emissioni di CO_2 per anno dal 1973 al 2019 [7]. Si può facilmente notare come il trend sia decrescente nell'ultimo decennio. Ciononostante, le emissioni rimangono ancora considerevoli e ciò è dovuto ad uno scarso impiego di fonti rinnovabili.

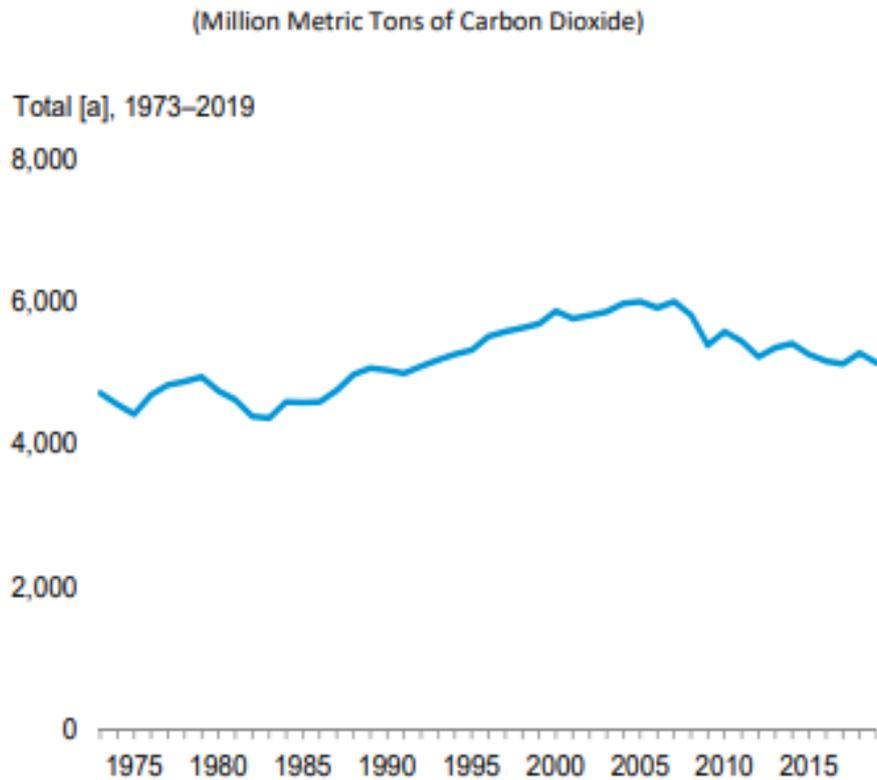


Figura 1.3 Emissioni totali di CO₂ per anno

Viene riportata anche l'emissione di CO₂ nei vari settori, così come ci si può aspettare il settore predominante dal punto di vista delle emissioni è quello dei trasporti, figura 1.4 [7].

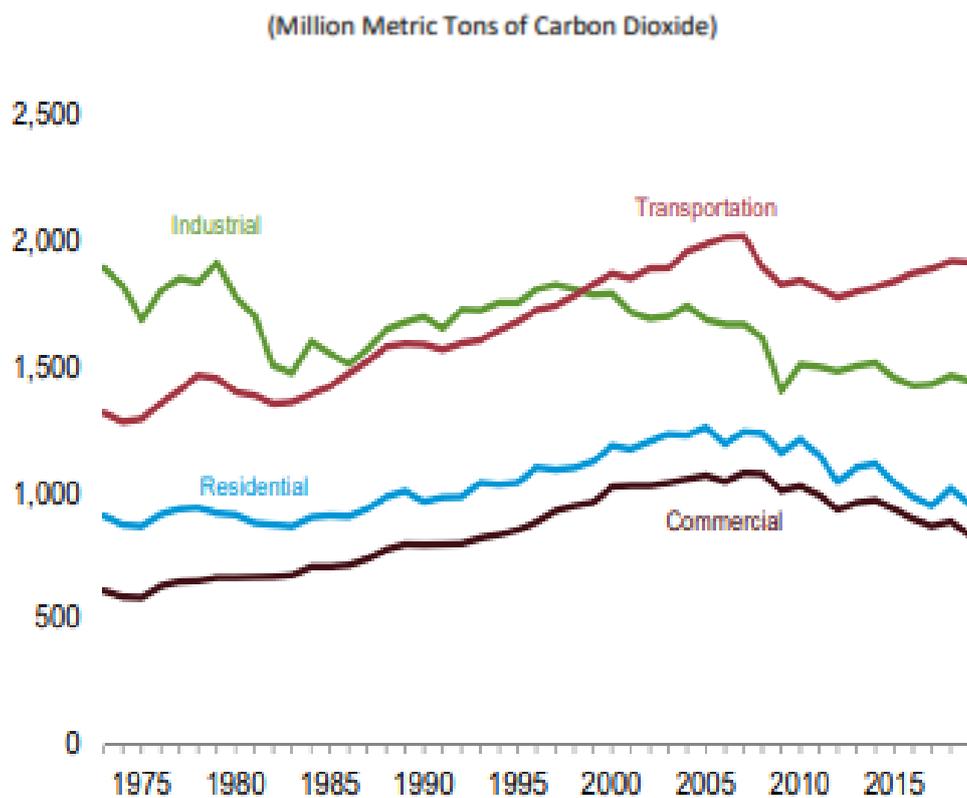


Figura 1.4 Emissioni totali di CO₂ in diversi settori

Risulta interessante l'utilizzo di biomassa per la produzione di energia elettrica poiché secondo l'attuale convenzione internazionale, il carbonio rilasciato attraverso la combustione della biomassa è escluso dalle emissioni riferite all'energia. Si presume che il rilascio di carbonio dalla combustione della biomassa sia bilanciato dall'assorbimento di carbonio durante la crescita della materia prima, con il risultato di zero emissioni nette per un certo periodo di tempo. Questo non vuol dire che l'energia della biomassa sia neutra in termini di emissioni di carbonio. Gli input energetici sono necessari per coltivare, fertilizzare e raccogliere la materia prima e per produrre e trasformare la biomassa in combustibili [7].

1.2 Energie rinnovabili

Le energie rinnovabili sono diventate mainstream e gli obiettivi e le politiche per accelerarne lo sviluppo e la diffusione sono implementati in tutto il mondo. La maggior parte delle politiche e degli obiettivi mirano al settore elettrico, vi è meno interesse per il riscaldamento e il raffreddamento rinnovabili e nel settore dei trasporti. Tra i vantaggi relativi allo sviluppo di tecnologie per la produzione di energie rinnovabili, vi è la possibilità di una maggior indipendenza energetica dei paesi in cui non ci sono giacimenti di petrolio o gas naturale.

L'Agenzia internazionale per le energie rinnovabili (IRENA) [8] stima che nel 2016 vi siano stati 10,3 milioni di posti di lavoro nel settore del rinnovabile in tutto il mondo, con un aumento del 5% rispetto al 2015. Con le seguenti distribuzioni:

- 4,2 milioni di persone hanno avuto un lavoro nell'energia solare,
- 3 milioni nella bioenergia, 1,8 milioni nell'energia idroelettrica,
- 1,2 milioni nell'eolico e
- 100.000 nell'energia geotermica.

Gli investimenti per le energie rinnovabili sono tornati a crescere nel 2017 raggiungendo, dopo il rallentamento degli anni precedenti, un valore tre volte maggiore rispetto quello relativo al settore fossile o nucleare. Nel 2017, l'equilibrio degli investimenti nelle energie rinnovabili si è spostato ulteriormente verso i paesi in via di sviluppo [9].

La figura 1.5 [7] rappresenta l'andamento, nel corso degli anni dal 1949 al 2019, della produzione energetica sfruttando fonti rinnovabili. Da tale figura possiamo notare come l'interesse per le biomasse sia maggioritario rispetto qualsiasi altra fonte rinnovabile. L'energia solare ricopre un ruolo marginale nella produzione energetica, presentando un trend in crescita dal 2010.

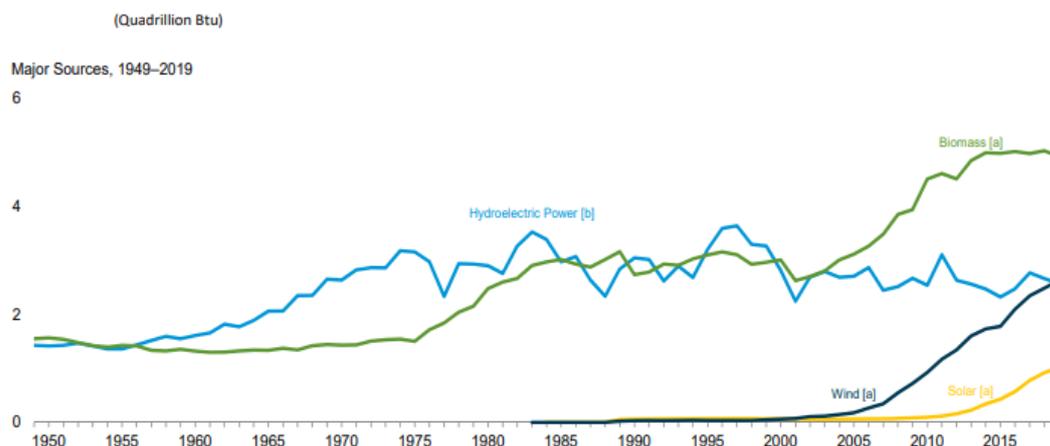


Figura 1.5 Energia prodotta da diverse fonti rinnovabili

Come evidente nella figura precedente, la biomassa ricopre un ruolo importante nella produzione di energia da fonti rinnovabili. Questa, può essere utilizzata tal quale in una combustione diretta con generazione di energia termica ed elettrica, oppure può essere trattata in modo da convertirla in un combustibile liquido. La biomassa è una risorsa rinnovabile, che copre un'ampia gamma di materiali con un potenziale energetico significativo. L'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) ha previsto che l'impiego di biomassa e altri rifiuti come materiale di partenza potrebbe coprire, entro il 2050, il 27% del fabbisogno mondiale di carburante per i trasporti [10].

Anche i rifiuti industriali e domestici, come i fanghi di depurazione e le frazioni organiche dei rifiuti solidi urbani, compresi i rifiuti alimentari, sono stati ampiamente utilizzati per la produzione energetica [11]. Tra questi, la biomassa lignocellulosica costituisce una parte significativa dei rifiuti agricoli, forestali, industriali e municipali con una produzione globale annua di circa 160 miliardi di tonnellate [12].

Le tecnologie di conversione della biomassa sono ampiamente classificate in due categorie: biochimica e termochimica. A differenza dei trattamenti biochimici, le conversioni termochimiche necessitano temperature ben maggiori e l'impiego di catalizzatori appropriati per ottenere prodotti liquidi. Ciò nonostante, le conversioni termochimiche sono le più rapide; si distinguono in:

- Combustione;
- pirolisi;
- gassificazione;
- liquefazione idrotermale (HTL);

L'efficienza della trasformazione dipende fortemente, oltre che dal tipo di processo scelto, dalla tipologia di biomassa trattata. Infatti, gioca un ruolo fondamentale la composizione chimica della matrice utilizzata. Grossomodo possiamo considerare la biomassa costituita da lipidi, carboidrati, lignina e proteine [13].

1.3 Liquefazione idrotermale (HTL)

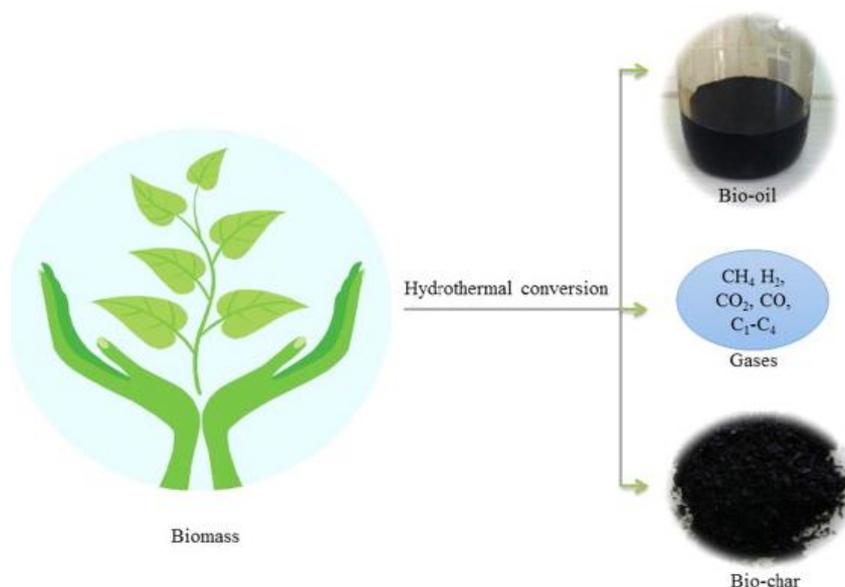


Figura 1.6 Prodotti di reazione del processo HTL

L'HTL è un processo innovativo interessante per le sue caratteristiche, tanto che negli ultimi anni la ricerca spinge molto sullo studio di tale tecnologia. La sua flessibilità permette di essere applicato a diverse biomasse senza richiedere importanti pretrattamenti, dunque limitando le spese energetiche. I prodotti del processo HTL sono essenzialmente quattro, e sono:

- bio-crude;
- bio-char;
- fase acquosa;
- gas;

Il processo utilizza l'acqua come solvente, e sfrutta l'aumento di temperatura per ottimizzare la solubilità di composti non polari. La temperatura di processo varia tra i 200 e i 350°C a seconda della matrice trattata. Inoltre, l'acqua viene mantenuta allo stato liquido per cui sono necessarie pressioni comprese tra 5-15 Mpa.

Lo schema seguente (1.7) rappresenta gli stadi che caratterizzano il processo HTL;



Figura 1.7 Schema a blocchi, degli step di processo

1.4 Obiettivo della tesi

Questo lavoro consiste nella revisione di articoli scientifici di processi HTL presenti in letteratura. Sono stati presi in considerazione studi che utilizzano biomasse differenti, valutando il progresso in questo campo nel corso degli anni.

L'Obiettivo finale è legato alla valutazione, con senso critico, di quale possa essere il percorso praticabile in tal senso. Considerando la "fattibilità" di tale processo, poiché la biomassa che viene trattata spesso è destinata allo smaltimento in discarica. Dunque, quando si lavora con beni di demerito ogni voce di costo, così come il trasporto, potrebbe incidere notevolmente sul risultato finale.

Questioni ambientali, sostenibilità, riduzione dei combustibili fossili e preoccupazioni in materia di sicurezza energetica hanno portato il mondo della ricerca a esplorare fonti di energia alternative, pulite, economiche e rinnovabili. Sebbene la biomassa sia una delle opzioni di punta per l'energia rinnovabile e sostenibile, la scelta della metodologia di conversione affidabile ed efficiente risulta tuttora una grande sfida. Nel corso dei decenni, la ricerca ha suggerito diverse tecnologie di conversione termochimica e ognuna di esse ha i suoi vantaggi e svantaggi. A questo proposito, l'HTL si è rivelato il processo adatto per la conversione di biomassa umida in energia combustibile. Il primo studio del processo HTL su una scala commerciale, da biomassa di cellulosa a olio pesante, è stato avviato al Pittsburgh Energy Research Center nel 1970 [14].

Il processo può anche essere eseguito sotto pressione auto-generata. Uno dei vantaggi più importanti di questa procedura è che può utilizzare biomasse con alto contenuto di umidità senza la necessità di essiccare la matrice. Un problema da affrontare riguarda i sottoprodotti di reazione, tra queste la fase acquosa potrebbe essere utilizzata per la coltivazione della biomassa [16]. I sottoprodotti possono essere utilizzati nella produzione di elettricità e calore di processo, nonché nel recupero di nutrienti. Il processo oltre a richiede grandi attrezzature e capacità di trattamento dell'acqua, in genere utilizza reattori complessi e costosi [17]. Inoltre, le procedure di separazione ed estrazione su scala industriale risultano complesse da gestire [15].

È bene specificare che il bio-crude ottenuto da tale processo non ha le caratteristiche chimico fisiche del greggio fossile, per cui un suo utilizzo implica la necessità di provvedere ad un processo di upgrading.

2.1 Confronto tra HTL e Pirolisi

Il processo di pirolisi consiste nella degradazione termica di una sostanza organica in un'atmosfera inerte. La pirolisi richiede assenza di ossigeno: questo viene rimosso dall'ambiente di pirolisi mediante l'utilizzo di gas inerti come azoto o argon. I prodotti che si ottengono da tale processo sono polifasici: liquidi, solidi e gassosi. La quantità e il contenuto di questi prodotti varia a seconda di molteplici parametri. Dalla pirolisi della biomassa si generano un gas condensabile (liquido) e un gas non condensabile (gas primario). Il prodotto gassoso condensabile comprende molecole pesanti ed è noto con il nome comune di olio pirolitico [15].

Il prodotto liquido ha una struttura catramosa, nera ed è formato dalla decomposizione di cellulosa, emicellulosa e lignina della biomassa. Il contenuto del prodotto liquido include idrocarburi ossigenati, come eteri fenolici, alchilfenoli, eteri eterociclici e idrocarburi poliaromatici e una proporzione significativa di acqua [18]. L'acqua si forma sia dall'umidità nella biomassa che dalle reazioni di decomposizione della pirolisi. Alcuni dei composti presenti nella biomassa possono rimanere non decomposti dopo il processo ed essere miscelati con il prodotto liquido finale.

I gas con peso molecolare inferiore, come CO_2 , CO , CH_4 e H_2 , non si condensano durante il raffreddamento e vengono recuperati come prodotti gassosi. Il prodotto solido, chiamato char, contiene principalmente carbonio, idrogeno e ossigeno. Il contenuto di materia inorganica del carbone è inferiore a quello dei combustibili fossili [18]. Il prodotto solido può essere tipicamente utilizzato come combustibile o come precursore nella produzione di carbone attivo.

I prodotti ottenuti come risultato della pirolisi variano a seconda di diversi fattori, come il tipo di biomassa, il design del pirolizzatore, la velocità di riscaldamento, la temperatura di pirolisi, il tempo di residenza e la presenza di un catalizzatore. La struttura della biomassa è uno dei fattori più importanti che determina la composizione dei prodotti della pirolisi [18]. La temperatura di decomposizione di ciascuno dei componenti della biomassa è diversa; ad esempio, l'emicellulosa, uno dei tre componenti essenziali della biomassa lignocellulosica, si decompone a circa 220 °C, la lignina si decompone tra 200 e 500 °C e la cellulosa si decompone a circa 280 °C [19]. Un altro fattore importante è la temperatura di pirolisi, che influisce in modo significativo sulle quantità di prodotto. Al fine di ottimizzare la resa percentuale nei componenti desiderati è comodo agire sulla variabile termica; pur tenendo sotto controllo la decomposizione delle molecole complesse che porterebbe alla produzione di prodotti gassosi in numero maggiore

La liquefazione idrotermale, presenta notevoli vantaggi rispetto la pirolisi. Infatti, per la pirolisi, come già enunciato, oltre ad avere condizioni operative più spinte e dunque una maggiore richiesta energetica vi è la necessità di essiccare la matrice in modo da non avere umidità. Il processo HTL invece, utilizza l'acqua come solvente dunque non richiede una pre-essiccazione della matrice (processo adatto per biomassa umida). Inoltre, l'acqua è un solvente ecologico. Un ulteriore vantaggio si riscontra nel range di temperature. I dati disponibili in letteratura evidenziano temperature di esercizio più basse per il processo HTL rispetto la pirolisi. Ciononostante, vi è uno svantaggio considerevole derivante dalla liquefazione idrotermale: il bio-crude ottenuto da questo processo, è molto più viscoso di quello che si ha dalla pirolisi e richiede un processo di upgrading spinto. Dunque, il bio-crude ottenuto da pirolisi è più costoso dal punto di vista energetico, ma conveniente su base massica.

In conclusione, la bassa temperatura di esercizio, l'elevata efficienza energetica e la bassa resa di catrame rispetto la pirolisi sono i parametri chiave che guidano l'attenzione dei ricercatori sul processo di liquefazione.

2.2 Composizione del bio-crude

I composti rilevati nel bio-crude, prodotto attraverso HTL da diverse biomasse, posso essere esteri, composti fenolici, composti aromatici ed eterociclici, aldeidi, acidi, chetoni, alcani e alcheni, alcoli e azoto. La temperatura del processo HTL, la pressione, il tipo di catalizzatore e il solvente possono variare la qualità del bio-crude (ricchezza nei componenti desiderati); ciò perché tali condizioni influenzano le vie di reazione quindi le diverse interazioni tra i componenti del bio-crude. Inoltre, la cinetica di reazione e la resa in bio-crude potrebbero essere influenzate modificando le condizioni del processo [20]. Come prevedibile, l'origine della materia prima e la sua composizione hanno un ruolo fondamentale nella composizione del bio-crude.

I composti fenolici sono tra i composti più comuni nel bio-crude ottenuto dalla biomassa lignocellulosica, mentre gli esteri e gli acidi sono più comuni in bio-crude di altri rifiuti e alghe. I composti fenolici più comuni da biomassa lignocellulosica sono fenolo e derivati fenolici tra cui 2-metossifenolo, 2-metilfenolo e 4-propilfenolo [20]. Tali composti fenolici sono il risultato della conversione della lignina della biomassa, rompendo i legami dei gruppi carbonilici e legami carbonio-carbonio.

Tra i composti acidi, i più comuni nel bio-crude sono gli acidi carbossilici come l'acido esadecanoico e i loro derivati esteri come l'estere metilico dell'acido esadecanoico. L'alto contenuto di acidi ed esteri nel bio-crude porta ad un aumento del numero totale di acidi che è

indesiderabile a causa delle difficoltà di stoccaggio e dell'instabilità del carburante [21]. Inoltre, la presenza di catene alchiliche come gruppi alchilici e idrossilici in alcuni acidi carbossilici porta a reazioni di polimerizzazione [20]. Infine, i composti azotati più comuni sono derivati del furano, del pirrolo e dell'indolo.

L'ampia gamma di composti nel bio-crude rivela la complessità di quest'ultimo ed è il punto chiave per il processo di upgrading. Esistono altri importanti problemi con il bio-crude rispetto ai prodotti convenzionali, tra cui:

- Basso potere calorifico superiore (HHV);
- Alta viscosità;
- Alto contenuto di ossigeno ed eteroatomi;
- Instabilità;

2.3 Condizioni operative e catalisi del processo HTL

La liquefazione idrotermale della biomassa è la conversione termochimica in combustibili liquidi, cioè mediante trattamento in un ambiente acquoso caldo e pressurizzato per un tempo sufficiente a scomporre la solida struttura bio-polimerica in componenti principalmente liquidi. Le condizioni tipiche di lavorazione idrotermale sono 250-400 °C di temperatura e pressioni di esercizio da 4 a 22 MPa.

Molti studi prevedono l'utilizzo di catalizzatori, perché agire in loro presenza può migliorare sia la resa in bio-crude che la qualità di quest'ultimo. Vi sono due possibili rotte da seguire nella catalisi che prevedono l'utilizzo di catalizzatori in fase omogenea (includono acidi organici o catalizzatori alcalini) o catalizzatori in fase eterogenea (includono ossidi di metalli di transizione, Sali inorganici insolubili, setacci molecolari, metalli supportati). I catalizzatori omogenei che sono stati esaminati in letteratura comprendono:

- Composti alcalini;
- Acidi organici, come acido formico e acido acetico;
- Acidi inorganici, come acido solforico;

I catalizzatori in fase omogenea sono poco costosi, pur tuttavia, ci sono alcuni svantaggi. Infatti, il loro impiego richiede delle fasi successive di separazione, pertanto un consumo energetico che potrebbe essere non indifferente. Un'ulteriore problematica è legata alla loro natura corrosiva, per cui è necessario tenere conto di ciò in fase di progettazione così da selezionare materiali più opportuni per la costruzione del reattore HTL [32]. Le applicazioni più diffuse prevedono l'utilizzo di carbonati e idrossidi di metalli alcalini come: Na_2CO_3 , KOH , CH_3COOH [29]. Questi catalizzatori hanno dimostrato di migliorare la conversione della biomassa principalmente mediante una migliore depolimerizzazione. Attraverso il processo di deossigenazione, desolforazione e denitrogenazione i composti alcalini possono ridurre il contenuto di eteroatomi del bio-crude. I risultati dunque, evidenziano un incremento della resa in bio-crude e del potere calorifico superiore. In particolare, tali migliorie sul processo HTL, sono state osservate con biomasse ricche di carboidrati [32].

La presenza di un ambiente alcalino è favorevole al processo HTL di biomassa lignocellulosica. Infatti, la complessa struttura recalcitrante della lignina può essere decomposta in molecole semplici, in presenza di catalizzatori alcalini. In particolare, il catalizzatore K_2CO_3 sembra essere più efficiente dell'utilizzo di Na_2CO_3 durante l'HTL di biomassa legnosa. Inoltre, gli studi hanno dimostrato che K_2CO_3 è migliore di KOH . Questo perché K_2CO_3 in acqua si

dissocia formando bicarbonato e idrossido. Il bicarbonato svolge la funzione di catalizzatore secondario che aiuta a migliorare la resa in bio-crude. In fine, un ulteriore vantaggio si ha poiché il sale di potassio migliora la re-polimerizzazione aumentando l'apolarità del prodotto finale. L'aumento dell'apolarità torna comodo in quanto facilita la separazione del bio-crude dall'acqua [32]. Tuttavia, alcuni studi hanno mostrato un comportamento differente per diverse biomasse lignocellulosiche. La presenza di un ambiente alcalino promuove anche la produzione della fase gassosa riducendo la resa in bio-crude. Questo comportamento, noto per i fanghi dove la presenza di composti azotati favorisce la formazione dello ione ammonio che catalizza il processo, è stato osservato per la biomassa lignocellulosica nota come *Panicum virgatum* [30]. Dunque, la possibilità di utilizzare o meno un catalizzatore alcalino deve essere valutata caso per caso in relazione alla biomassa utilizzata.

Una problematica relativa all'utilizzo di catalizzatori in fase omogenea è la necessità di eseguire successivi trattamenti di separazione e recupero del catalizzatore. Tali trattamenti rappresentano una voce di costo che se non necessaria può essere risparmiata. A tale scopo, alcune ricerche hanno focalizzato l'attenzione sull'utilizzo di catalizzatori eterogenei, il cui recupero successivo risulta essere più semplice e meno oneroso. Uno studio condotto sul processo HTL di microalghe, ha valutato la possibilità di utilizzare catalizzatori realizzati con metalli di transizione supportati da nanotubi in carbonio (CNT), nello specifico i metalli utilizzati sono stati: platino (Pt), nichel (Ni), cobalto (Co) [29].

La figura seguente 2.1, rappresenta i risultati ottenuti dallo studio in questione [29] in essa è riportata la conversione e la resa in bio-crude con i diversi catalizzatori. Inoltre, è possibile effettuare un confronto con la reazione non catalizzata, riportata nel grafico come bianco. Il catalizzatore realizzato con Co supportato da CNT risulta essere il migliore sia per quanto riguarda la resa il bio-crude che per la conversione finale della biomassa.

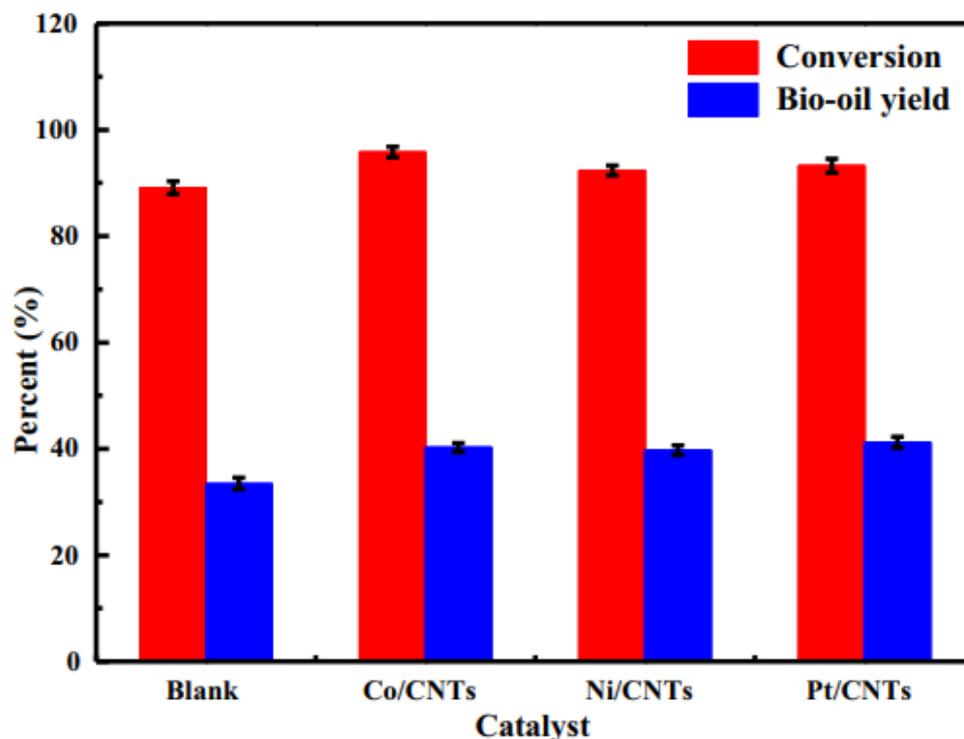


Figura 2.1 Resa e conversione con diversi catalizzatori, confronto con reazione no catalizzata

È stato inoltre osservato che il catalizzatore in Co permette di ridurre la presenza di eteroatomi nel bio-crude prodotto con conseguente miglioramento della qualità di quest'ultimo. Pertanto, può essere considerato un promettente catalizzatore per il processo HTL di microalghe.

La selezione dei catalizzatori deve essere effettuata sulla base delle seguenti caratteristiche:

- Attività;
- Durata prima della sostituzione o rigenerazione;
- Stabilità;
- Costo;

In particolare, nel processo HTL è richiesto un catalizzatore con un'elevata stabilità, cioè minore attitudine alla disattivazione. La necessità di trovare catalizzatori opportuni, al processo HTL, nasce dalle condizioni operative richieste in tale operazione. Infatti, alcune biomasse richiedono temperature più elevate e tempi di permanenza più lunghi comportando un incremento del costo di processo. Pertanto, sviluppare un catalizzatore capace di ridurre tali parametri operativi, migliorerebbe l'economia del processo. Generalmente un catalizzatore influenza una o due reazioni nel processo HTL. A tal proposito, l'uso di più catalizzatori insieme potrebbe incidere su una molteplicità di reazioni, orientando il processo verso la massima produzione di bio-crude. Un ulteriore vantaggio potrebbe essere tratto dall'utilizzo di catalizzatori che inibiscono la formazione di prodotti gassosi, spostando dunque gli equilibri verso la produzione della fase oleosa.

Nonostante i vantaggi che possono essere tratti dall'utilizzo di catalizzatori nel processo HTL, vi sono anche una serie di problematiche irrisolte verso cui la ricerca dovrebbe porre attenzioni. Ad esempio, i solfati e i fosfati presenti nella materia prima possono causare l'avvelenamento del catalizzatore. Tale problema potrebbe essere risolto utilizzando un serbatoio di precipitazione prima dell'HTL. Tuttavia, questa rappresenta un'altra voce di costo che deve essere valutata [32]. Il pretrattamento della biomassa, fine a rimuovere sostanze problematiche per il catalizzatore, è una prospettiva promettente per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori.

Un'altra sfida riguarda lo sviluppo di metodiche che permettano il recupero del catalizzatore. Infatti, gli studi hanno rivelato che l'HTL causa un processo di lisciviazione del metallo, con catalizzatori come Co / Mo su Al_2O_3 , Pt su Al_2O_3 . Pertanto, nei prossimi studi dovrebbe essere data maggiore importanza al recupero dei catalizzatori [32].

2.3.1 Acqua come solvente di reazione

La figura 2.2 rappresenta il diagramma di fase dell'acqua e le proprietà fisiche. Il processo può essere condotto, così come si nota dal diagramma di fase, in diverse condizioni:

- Sub-critiche, temperature tra 100 e 320 °C;
- Quasi critiche, temperatura tra 320 e 374 °C;
- Super-critica, temperatura maggiore di 374 °C;

Con l'aumento della temperatura le proprietà fisiche dell'acqua come la densità, la costante dielettrica, la solubilità degli idrocarburi e la costante di dissociazione ionica possono essere migliorate, il che può accelerare notevolmente la velocità di reazione.

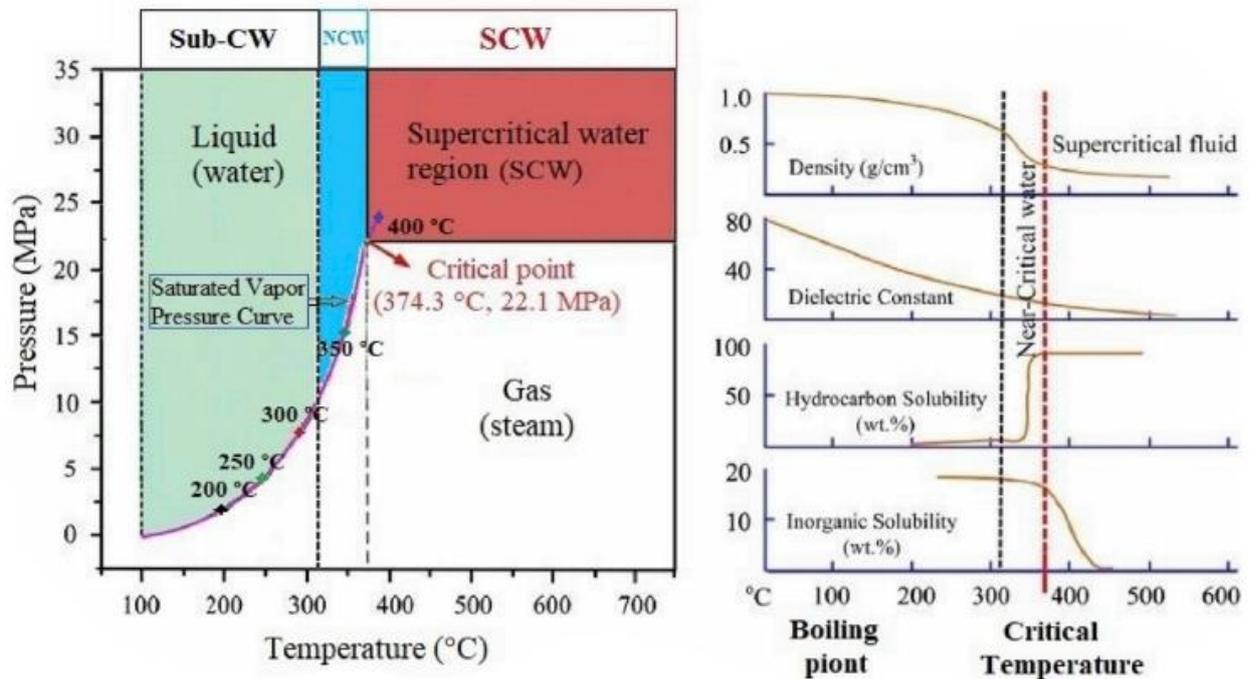


Figura 2.2 Diagramma di fase dell'acqua e proprietà fisiche dell'acqua in condizioni subcritiche, quasi critiche e supercritiche

Si può osservare che la costante dielettrica viene ridotta alle alte temperature. Pertanto, mentre le sostanze organiche sono insolubili in acqua in condizioni normali, l'acqua può diventare un ottimo solvente per sostanze non polari in condizioni supercritiche. Un aumento del carattere ionico dell'acqua può facilitare le reazioni catalizzate acido-base. Il processo HTL può essere eseguito in due condizioni di reazione differente ovvero con acqua subcritica o supercritica. Queste due condizioni sono determinate dal punto critico dell'acqua (374 °C e 22,1 MPa). Per ogni condizione, l'acqua presenta caratteristiche differenti. Queste condizioni possiedono vantaggi differenti. Ad esempio, la maggior parte dei componenti della biomassa come la cellulosa e la lignina sono insolubili in acqua a temperatura ambiente, ma sono solubili in acqua ad elevata temperatura o in condizioni supercritiche dove le macromolecole di cui la biomassa è composta vengono scomposte nei loro elementi costitutivi di base per produrre prodotti gassosi. Utilizzando temperature e pressione inferiori, quindi in condizioni sub-critiche, le macromolecole vengono scomposte per formare un prodotto viscoso chiamato bio-crude.

Le fasi di decomposizione della biomassa durante il processo idrotermale possono essere riassunte come segue: a circa 100 °C, la parte idrosolubile della biomassa si disperde in acqua e l'idrolisi avviene sopra 150 °C. Nel frattempo, i polimeri della biomassa, come la cellulosa e l'emicellulosa, si disintegrano nelle loro catene monomeriche. A circa 200 °C e 1 MPa, la biomassa solida diventa liquame. Infine, a circa 300 °C e 10 MPa, avviene la liquefazione e si ottiene il prodotto oleoso [23]. La viscosità dell'acqua diminuisce con l'aumentare della temperatura e ha un valore vicino alla viscosità del vapore acqueo vicino al punto critico. Una bassa viscosità fornisce un alto coefficiente di diffusione, portando a velocità di reazione elevate. Inoltre, l'acqua ad alte temperature può anche comportarsi come reagente nel processo di reazione idrotermale. In condizioni idrotermali, le molecole d'acqua possono partecipare alle reazioni di idrolisi e possono agire come una fonte di idrogeno [15].

L'acqua ambiente ha un elevata costante dielettrica per effetto dei legami idrogeno, mentre la sua costante dielettrica diminuisce se viene riscaldata fino al punto critico. Questa diminuzione della costante dielettrica dell'acqua modifica le caratteristiche del solvente.

2.3.2 Effetto della temperatura

Generalmente, è ammesso che l'aumento della temperatura abbia un effetto positivo sulla resa in frazioni leggere in quanto aumenta la frammentazione delle complesse molecole della biomassa. Quando la temperatura è sufficientemente maggiore delle energie di attivazione per la cessazione del legame, si verifica la depolimerizzazione estesa della biomassa. Ciò aumenta sia la concentrazione di radicali liberi sia la probabilità di re-polimerizzazione di specie frammentate. La competizione tra reazioni di idrolisi, frammentazione e re-polimerizzazione definisce il ruolo della temperatura durante il processo HTL.

La figura 2.3 rappresenta le rese, dei vari prodotti del processo HTL e la conversione del substrato, in funzione della temperatura [24]. La matrice utilizzata in questo caso è lignocellulosica in quanto deriva dai residui generati dal processo di fermentazione. Si può notare come le temperature ottimali per il processo sono in un intervallo tra i 320–330 °C. La necessità di operare a temperature così alte deriva dalla natura recalcitrante della lignina. La temperatura ottimale per massimizzare la resa in bio-crude dipende fortemente dal tipo di biomassa utilizzata. Selezionare la temperatura da utilizzare rappresenta dunque, un compito degli studi di sperimentazione. Temperature superiori a 374 °C favoriscono la formazione di gas.

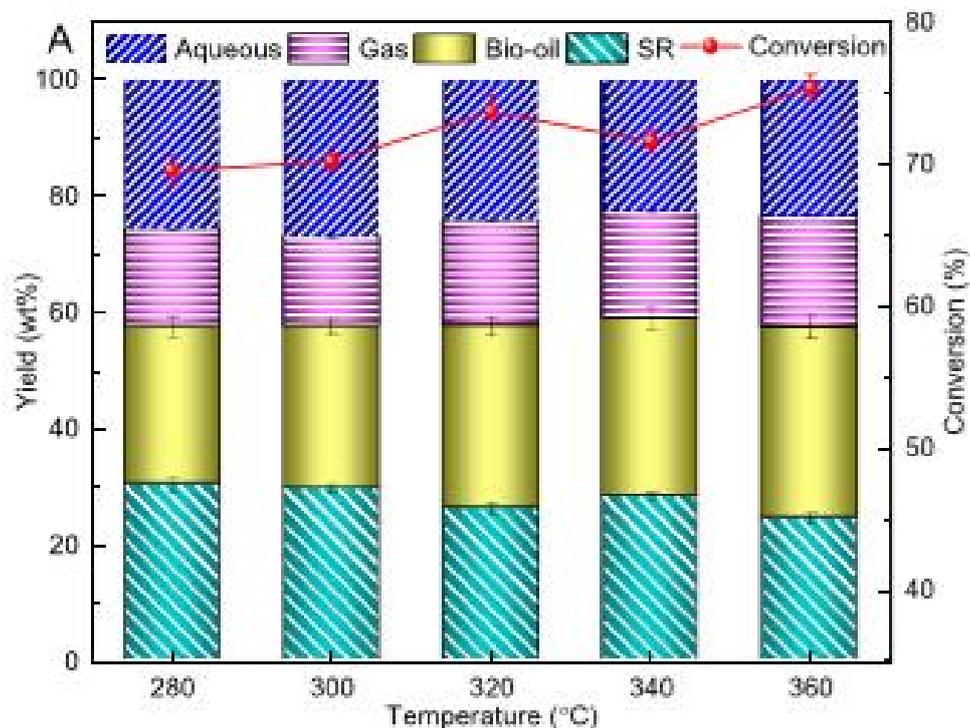


Figura 2.3 Resa dei prodotti in funzione della temperatura

Ciò che si osserva aumentando la temperatura è un iniziale incremento della produzione di bio-crude. Dopo aver raggiunto i massimi per la resa in bio-crude, un ulteriore aumento della temperatura inibisce la liquefazione della biomassa. Le temperature molto elevate non sono generalmente adatte alla produzione di bio-crude sia in termini di costi operativi che di resa di

questa frazione liquida. In generale, ci sono due ragioni per questo comportamento. Innanzitutto, le decomposizioni secondarie e le reazioni gassose di Bourdard diventano attive alle alte temperature e portano alla formazione di gas [25]. In secondo luogo, grazie all'elevata presenza di radicali si innescano reazioni di ricombinazione che portano alla formazione di carbone. Questi due meccanismi diventano dominanti ad alte temperature riducendo notevolmente la resa in bio-crude. Tuttavia, utilizzando temperature troppo basse, minori di 280 °C, si incorre al problema della decomposizione incompleta della biomassa. Pertanto, si può definire come range di temperatura ottimale quello che va da 280°C a 350°C, questo è l'intervallo di temperatura utilizzato per il processo di liquefazione idrotermale.

La liquefazione è termodinamicamente sfavorevole poiché alle basse temperature la liquefazione della biomassa è endotermica ed esotermica alle alte temperature [26].

2.3.3 Effetto della velocità di riscaldamento

La velocità di riscaldamento gioca un ruolo determinante sulle rese dei prodotti finali. Utilizzando velocità elevate, si favorisce la frammentazione della biomassa inibendo la formazione di bio-char. Tuttavia, l'effetto sulla distribuzione dei prodotti finali è meno evidente per il processo HTL rispetto la pirolisi. Nel processo HTL si nota una minor produzione di bio-char, rispetto la pirolisi, ciò è dovuto ad una migliore dissoluzione e stabilizzazione di specie frammentate in acqua calda compressa (solvente).

Uno studio condotto su una biomassa lignocellulosica [27], ha osservato un effetto sinergico sulla resa di bio-crude dovuto all'incremento della velocità di riscaldamento, durante il processo HTL. Utilizzando intervalli di riscaldamento compresi tra 5 e 140 °C/min, la resa in bio-crude è aumentata dal 63% al 76%.

Gli studi sperimentali e l'analisi di regressione dei risultati ottenuti sono stati utilizzati per sviluppare una correlazione empirica per stimare la resa in bio-crude, in funzione della velocità di riscaldamento. Tale equazione riportata nella figura 2.4, può essere applicata con buona approssimazione nello studio di diverse biomasse [26].

$$\text{liquid yield}(\%) = [0.0042 \times \ln(\text{heating rate}) + 0.5514] \times 100$$

Figura 24. Equazione empirica, resa del bio-crude in funzione della velocità di riscaldamento

Lavorando con basse velocità di riscaldamento solitamente si ha una maggiore produzione di bio-char, poiché si innescano reazioni secondarie indesiderate. Tuttavia, anche l'utilizzo di velocità di riscaldamento elevate è controproducente per la produzione di bio-crude, in quanto le reazioni secondarie diventano dominanti. In quest'ultimo caso, il prodotto che si forma maggiormente è gas. Su tali basi si può concludere affermando che: sono sufficienti velocità di riscaldamento moderate per superare le limitazioni del trasferimento di calore e produrre elevate quantità di bio-crude.

2.3.4 Effetto della pressione

Un altro parametro che caratterizza il processo HTL è la pressione. L'aumento della pressione permette di mantenere il solvente, ovvero l'acqua, allo stato liquido. Lavorare in condizioni di solvente monofase è necessario per evitare richieste energetiche elevate. Infatti, il sistema bifasico richiederebbe un grande apporto di energia per mantenere la temperatura del sistema. Mantenendo la pressione al di sopra della pressione critica del solvente, è possibile controllare

il processo di idrolisi e dissoluzione della biomassa. Ottimizzare la pressione da utilizzare nella lavorazione con una specifica biomassa, è utile per indirizzare le reazioni in percorsi opportuni all'ottenimento di una quantità maggiore di biocombustibili liquidi o gassosi.

L'incremento della pressione favorisce anche l'aumento della densità del solvente. Ciò, migliora la decomposizione ed estrazione dei composti dalla biomassa. Appunto, un solvente con elevata densità penetra efficacemente nelle molecole dei componenti della biomassa. Raggiunte le condizioni supercritiche per la liquefazione, un ulteriore incremento della pressione impartisce un'influenza minima o trascurabile sulla resa in bio-crude. Questo poiché, come si può notare dal diagramma di fase dell'acqua figura 2.1, l'influenza della pressione sull'acqua nella regione supercritica è irrilevante.

Uno studio in cui è stato liquefatto del carbone [26], evidenzia come l'aumento della pressione tra 7 e 12 Mpa ha un'influenza positiva sulla resa del bio-crude. Tuttavia, lo stesso studio ha rivelato che in presenza di catalizzatore l'aumento della pressione blocca i siti attivi di quest'ultimo. Ciò è dovuto all'incremento della densità del solvente.

Inoltre, si è osservato come incrementando la pressione fino alle condizioni supercritiche, l'aumento della densità locale del solvente provoca un effetto gabbia. Tale effetto gabbia inibisce la rottura dei legami carbonio-carbonio ottenendo basse frammentazioni della biomassa. Pertanto, la variazione di pressione nella liquefazione supercritica potrebbe non svolgere un ruolo importante per le rese complessive di bio-crude [26].

2.3.5 Effetto del tempo di permanenza

Il tempo di permanenza è un parametro fondamentale per l'ottimizzazione del processo. Infatti, la durata del tempo di reazione definisce, in modo determinante, la composizione dei prodotti finali e l'ottimale conversione della biomassa. È stato osservato, che l'idrolisi e la decomposizione della biomassa in processi supercritici è relativamente veloce, per cui tempi di permanenza brevi dovrebbero essere sufficienti a degradarla.

La figura 2.5 [24], rappresenta la conversione e le rese dei diversi prodotti al variare del tempo di permanenza. Da questa, si può osservare come la conversione si riduca dal 74 al 69% aumentando i tempi di permanenza da 20 a 120 minuti. Tale comportamento può essere attribuito all'instaurarsi, per tempi lunghi, di reazioni di re-polimerizzazione che portano alla produzione bio-char. In fine, possiamo osservare come la resa in bio-crude si riduca all'aumentare del tempo di permanenza mentre il residuo solido (SR) segue un trend inverso. Il tempo di permanenza è responsabile dell'equilibrio dinamico tra le fasi liquida e gassosa, di conseguenza, la resa del prodotto gassoso oscilla con i tempi di permanenza.

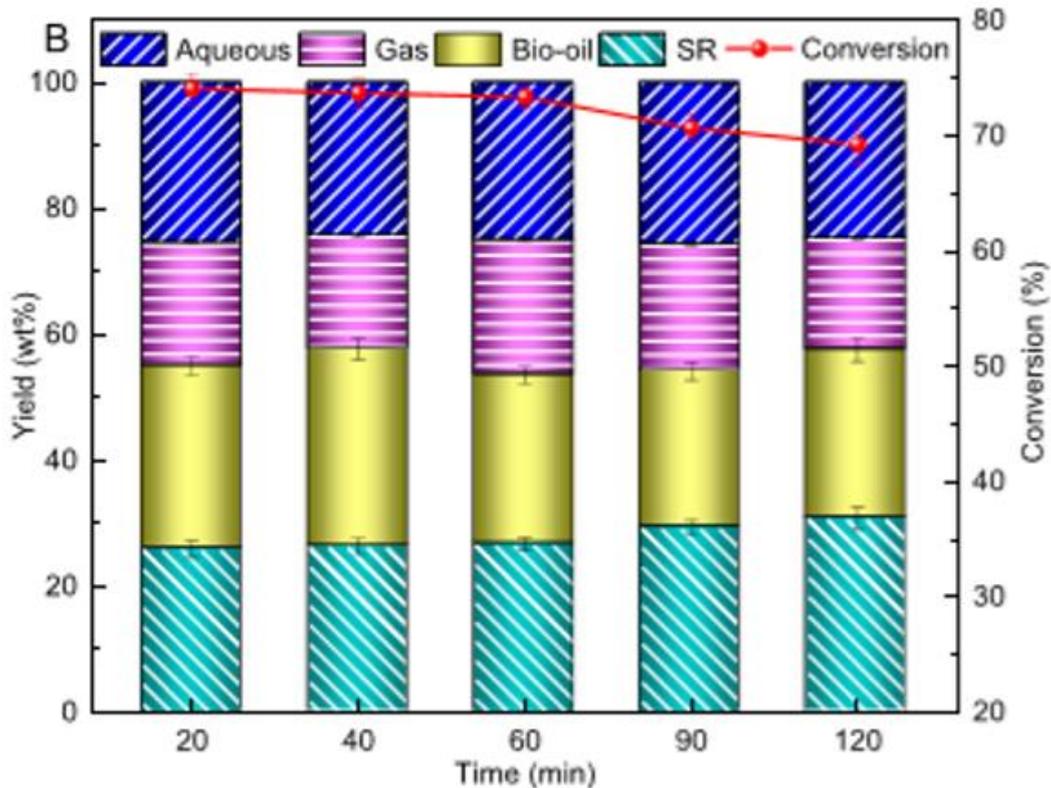


Figura 2.5 Resa dei prodotti in funzione del tempo di permanenza

Altri studi hanno posto in evidenza diverse caratteristiche. Ad esempio, la liquefazione idrotermale a basse temperature della segatura permette una maggior resa in bio-crude per tempi lunghi. Allo stesso modo aumentando la temperatura si osserva un effetto contrario, ovvero maggiori rese in bio-crude per tempi brevi [26].

È possibile migliorare il processo favorendo una maggiore resa in bio-crude inibendo la decomposizione di prodotti leggeri. Tale operazione, potrebbe essere effettuata con l'aggiunta di agenti riducenti come tetralina, idrogeno e syngas; questi, stabilizzano i radicali e i prodotti. In generale, la resa in bio-crude raggiunge un massimo prima di diminuire per tempi di permanenza molto lunghi mentre la resa in gas e la conversione della biomassa aumentano continuamente fino al punto di saturazione [28].

2.3.6 Effetto della dimensione delle particelle

La riduzione della dimensione delle particelle favorisce la dissoluzione della biomassa, in quanto aumenta la superficie di contatto con il solvente. Tuttavia, tale operazione va ad aggravare il bilancio della richiesta energetica del processo. Pertanto, la dimensione ideale delle particelle deve essere un giusto compromesso tra costo energetico per la riduzione di dimensione e ottimizzazione della resa in bio-crude.

Complessivamente, si può affermare che la riduzione della dimensione delle particelle impartisce effetti bassi o trascurabili sulle rese dei prodotti finali. Questo perché il solvente di reazione, in condizioni subcritiche o supercritica, agisce sia come mezzo di trasferimento di materia che di calore. Ciò permette di superare le limitazioni al trasferimento di calore nella liquefazione idrotermale rendendo le dimensioni delle particelle un parametro secondario.

La liquefazione idrotermale è relativamente insensibile alle dimensioni della particella e non è necessaria un'eccessiva riduzione dimensionale della materia prima. Inoltre, l'effetto della dimensione delle particelle sulla distribuzione dei prodotti non è ampiamente discusso in letteratura a causa della sua scarsa importanza come parametro. *“Le distribuzioni granulometriche che portano a bassi costi di macinazione sono generalmente raccomandabili. Ai fini della liquefazione idrotermale, la dimensione delle particelle tra 4 e 10 mm sarà adatta a superare i limiti di trasferimento di calore e massa a costi di macinazione ragionevoli”* [26].

3. Step del processo

Torna all'indice ❁

Il processo di liquefazione idrotermale, si articola in diversi passaggi per giungere al prodotto finale; questi possono essere sintetizzati in:

- Pretrattamenti, il cui scopo è preparare la biomassa per il processo HTL in modo da massimizzare la resa in bio-crude.
- Reazione, la biomassa pretrattata viene inviata al reattore. Qui con le opportune condizioni di temperatura e pressione, avvengono le reazioni che portano alla formazione dei prodotti finali.
- Separazione e Analisi, i prodotti del processo HTL si presentano nelle tre fasi (solido, liquido, gassoso) per cui vanno opportunamente separati. Successivamente possono essere applicate diverse tecniche analitiche che permettano di analizzare le proprietà chimiche dei prodotti.
- Upgrading, i prodotti separati non sono ancora utilizzabili in quanto le loro proprietà non sono ancora idonee. Il processo di upgrading migliora le proprietà dei prodotti, a questo punto possono essere utilizzati nelle diverse applicazioni.

3.1 Pretrattamento

I processi di pretrattamento hanno lo scopo di preparare la biomassa in modo da ottimizzare la formazione dei prodotti. L'utilità dei pretrattamenti deve essere valutata, poiché rappresentano delle voci di costo che se non necessarie possono essere evitate. I pretrattamenti si suddividono in meccanici e chimici. Tra i metodi meccanici che si possono effettuare, la riduzione della dimensione della biomassa rappresenta il più importante pretrattamento. Particelle di dimensioni inferiori migliorano la resa dei prodotti finali, in quanto facilitano la penetrazione del solvente tra queste ultime. Le apparecchiature che possono essere utilizzate per tale operazione sono molteplici, la scelta dipende poi dal tipo di biomassa trattata. Infatti, per biomasse lignocellulosiche potrebbe essere utilizzato un mulino a martelli in quanto presenta una elevata resistenza alla frantumazione. Invece, per le microalghe è sconsigliato tale trattamento poiché ridurrebbe in poltiglia la biomassa.

Per le microalghe ad esempio, tra i metodi meccanici che possono essere utilizzati vi sono il mulino a microsferi, omogeneizzazione ad alta pressione, ultrasonificazione o microonde. Quando si tratta questa biomassa l'interesse è rompere la membrana cellulare per favorire il rilascio dei componenti intracellulari. Il mulino a microsferi è costituito da una camera di macinazione cilindrica, posta verticalmente o orizzontalmente, e da un albero di fresatura azionato da un motore; tale sistema presenta diversi vantaggi tra cui un'elevata efficienza. Tuttavia, la della questione circa l'eccessiva richiesta energetica e di calore si rende necessaria per un'applicazione su larga scala [34].

L'omogeneizzazione ad alta pressione è anch'essa un metodo utilizzato per la distruzione cellulare delle microalghe. Consiste nel forzare il passaggio della pasta (biomassa e acqua), ad alta pressione, attraverso un ugello stretto. Successivamente, si ha una collisione con un anello di impatto e il rilascio all'interno di una camera a bassa pressione. La pompa volumetrica ad alta pressione costituisce gran parte dell'apparecchiatura. Questo sistema si presenta inadatto per applicazioni su larga scala in quanto si ha un elevato consumo energetico oltre all'elevato costo dell'apparecchiatura necessaria [34].

L'ultrasonificazione permette di estrarre lipidi, proteine e zuccheri dalle microalghe. L'efficienza di distruzione delle cellule è influenzata principalmente dalla frequenza degli ultrasuoni e dalla potenza acustica. L'aumento dell'energia di sonicazione migliora il processo fino ad un certo valore dopo cui non si hanno ulteriori miglioramenti. Il processo a microonde sfrutta il calore generato dal movimento delle molecole polari quando queste vengono irradiate da microonde. Quando il solvente utilizzato è acqua, questa in breve tempo raggiunge il punto di ebollizione provocando l'espansione delle cellule con conseguente incremento della pressione interna. Pertanto, la lisi cellulare è dovuta a due fattori: calore locale e aumento della pressione interna. Questa tecnica risulta la più efficace per l'estrazione dei lipidi, tuttavia può essere applicata solo a composti non volatili e solventi polari.

In alternativa ai trattamenti meccanici, possono essere utilizzati reagenti chimici. I trattamenti acidi e alcalini sono largamente adoperati per biomassa microalgale. Durante il trattamento con acido solforico, i polimeri degli zuccheri vengono idrolizzati facilitando il recupero dei composti intracellulari [34]. Il composto alcalino più utilizzato è l'idrossido di sodio. I vantaggi del pretrattamento con acidi o composti alcalini sono la bassa domanda energetica oltre al modesto costo di capitale. Tuttavia, l'uso di tali reagenti può avere effetti negativi su alcuni composti presenti nella biomassa. Infatti, i composti alcalini causano la denaturazione delle proteine. Tali inconvenienti limitano l'applicazione di questi pretrattamenti ad alcune biomasse.

Altri trattamenti non meccanici possono essere [34]:

- Shock osmotico;
- Liquidi ionici;
- Lisi cellulare enzimatica;

Lo shock osmotico è una tecnica utilizzata raramente. L'aggiunta di Sali, come cloruro di sodio (NaCl), riduce il movimento o la concentrazione di acqua attraverso la membrana cellulare. Gli svantaggi di questa tecnica sono legati ad una bassa efficienza, alto costo dei sali e tempi di lavorazione prolungati. Inoltre, può essere utilizzato solo per alcune biomasse.

I liquidi ionici sono sali fusi costituiti da cationi organici asimmetrici di dimensioni relativamente grandi, e anioni inorganici o organici più piccoli. Grazie alle loro caratteristiche sono largamente utilizzati per la distruzione cellulare e l'estrazione dei lipidi da microalghe; questi risultano essere non volatili, stabili termicamente e non infiammabili. L'applicazione su larga scala richiede di affrontare i problemi ambientali e di riciclabilità dei liquidi ionici.

La lisi cellulare enzimatica è una tecnica promettente per l'estrazione dei lipidi. Il principio di funzionamento di tale tecnica si basa sulla specificità dell'enzima che si lega selettivamente a molecole della parete cellulare provocandone la rottura e la degradazione. L'operazione si svolge in condizioni miti con una bassa richiesta energetica. Le problematiche sono legate ad un alto costo degli enzimi e tempi di elaborazione lunghi.

In conclusione, è possibile affermare che non esistono tecniche universali che possano essere impiegate per qualsiasi tipo di biomassa. Dunque, la scelta del pretrattamento più opportuno va valutata caso per caso.

3.1 Reazione

Le reazioni possono essere eseguite utilizzando due configurazioni impiantistiche, ovvero:

- Batch, utilizzando un autoclave

- Continuo, utilizzando un reattore PFR (Plug flow Reactor) oppure un reattore CSTR (Continuous-flow Stirred-Tank Reactor)

La maggior parte degli studi condotti sull'HTL, sono stati svolti in reattori batch. Infatti, le operazioni in batch sono fondamentali per dimostrare la fattibilità di nuove tecnologie in modo relativamente semplice. Tuttavia, l'industrializzazione di un processo richiede di adottare un approccio continuo. Il reattore continuo con flusso a pistone (PFR) prevede la presenza di un mantello esterno in cui viene inviato un fluido che agisce come vettore termico per raggiungere la temperatura di reazione.

Le operazioni continue richiedono approcci diversi rispetto ai sistemi batch. L'alimentazione di un sistema batch solitamente è costituita da biomassa in polvere che viene introdotta senza difficoltà nel reattore. Invece, il reattore PFR deve prevedere un'alimentazione continua costituita da una sospensione di biomassa con concentrazione non troppo elevata; concentrazioni elevate di biomassa nella sospensione inviata al reattore potrebbero causare il blocco del sistema per ostruzione. Il Pacific Northwest National Laboratory ha esperienza nel campo del processo HTL continuo. Il sistema utilizzato prevede l'alimentazione attraverso una doppia pompa a siringa in grado di alimentare fanghi di biomasse con il 35% in peso di solidi. Il design prevede un preriscaldamento attraverso un reattore continuo agitato (CSTR) seguito da un reattore con flusso a pistone (PFR) [33].

Un'ulteriore sistema, prossimo alla commercializzazione, lavora oltre il punto supercritico dell'acqua per cui la temperatura e le cinetiche di reazione sono più elevate. Inoltre, il sistema utilizzato ricicla la fase acquosa, ciò permette di ridurre i flussi di rifiuti da trattare favorendo una maggior produzione di bio-crude. Il liquame alimentato può contenere fino al 20% in peso di solidi [33]. Tuttavia, la presenza di pressioni troppo elevate rappresenta una sfida da superare per rendere il processo economicamente sostenibile.

I prodotti del processo HTL comprendono molti composti chimici a valore aggiunto. Includono composti alifatici ramificati, aromatici e derivati fenolici, acidi carbossilici, esteri e strutture ad anello azotato [14]. Lo studio dei meccanismi di reazione in atto nel processo HTL è fondamentale per comprendere il processo, così da progettare il reattore e controllare il processo in modo ottimale. Allo stato attuale, la comprensione dei meccanismi nel processo HTL è in gran parte qualitativa e indicativa, sebbene siano stati fatti molti studi nel corso degli anni. Le macromolecole nella struttura della biomassa si dissociano dapprima in oligomeri e monomeri idrosolubili mediante idrolisi. I monomeri e gli oligomeri possono anche subire ulteriore degradazione formando molecole a basso peso molecolare (fase gas) o re-polimerizzare formando composti a più alto peso molecolare (fase liquida o solida).

La figura 3.1, schematizza la sequenza delle reazioni che sono coinvolte nel processo HTL. Il primo step di reazione comporta l'idrolisi della biomassa che viene scomposta e degradata in composti più piccoli. Le reazioni nel primo step coinvolgono disidratazione, deidrogenazione, deossigenazione e decarbossilazione. Successivamente, alcune sostanze chimiche verranno sintetizzate mediante reazioni di re-polimerizzazione. Il prodotto bio-crude generato nel processo di re-polimerizzazione solitamente contiene acidi, alcoli, aldeidi, esteri, chetoni, fenoli e altri composti aromatici [14].

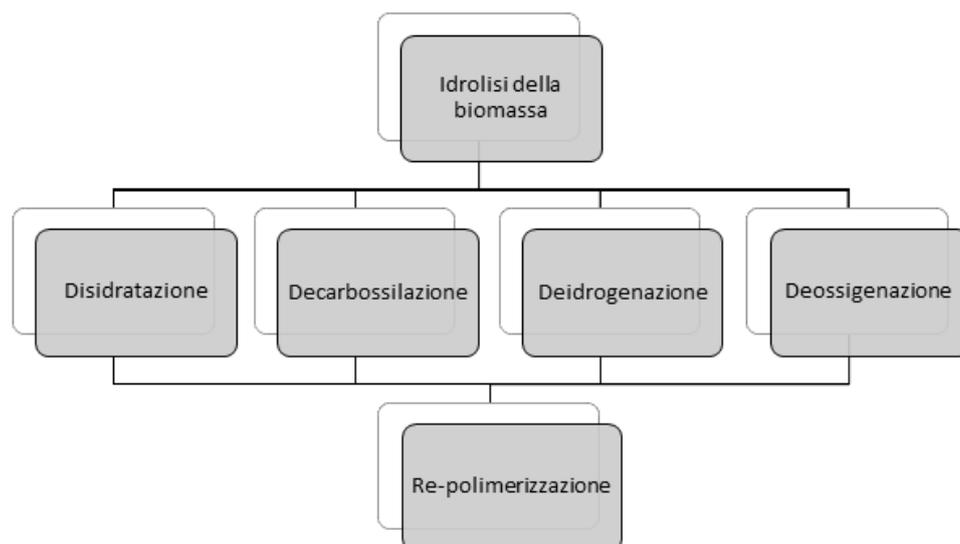


Figura 3.1 Schema delle reazioni nel processo HTL

La maggior parte dei composti organici non interagisce con l'acqua in condizioni normali, nonostante quest'ultima si comporti sia come solvente che reagente. Tuttavia, ciò cambia non appena si raggiungono temperature più elevate perché, nel range compreso tra 250-350°C, la maggior parte dei composti costituenti la materia prima acquisiscono la capacità di reagire. I composti cicloesil fenolici con atomi di ossigeno, zolfo e azoto legati possono dissociarsi per formare metil-ciclopentene con fenolo, tiofenolo o anilina a questa temperatura. Anche le benzonitrili, piridina-carbonitrile, piridina-carbossammidi e benzamidi possono idrolizzare rapidamente a carbossilati di ammonio [14].

Nonostante il bio-crude ottenuto dal processo HTL ha un contenuto di ossigeno inferiore rispetto a quello che si otterrebbe dalla pirolisi, non può essere utilizzato senza subire dei processi di upgrading. Basti pensare che mediamente la biomassa ha un contenuto di ossigeno del 40-60%, mentre i combustibili di alta qualità hanno un contenuto di ossigeno inferiore all'1% [31]. Una quantità significativa di ossigeno viene rimosso mediante reazioni di disidratazione o decarbossilazione. Infatti, sebbene ci sia acqua in eccesso nel mezzo di reazione, le reazioni di disidratazione si verificano solitamente nei mezzi idrotermali ad alte temperature e pressioni. La disidratazione può essere accelerata utilizzando come catalizzatore piccole quantità di acidi di Arrhenius. Invece, la decarbossilazione rimuove l'ossigeno della biomassa sotto forma di CO₂. Entrambe le reazioni migliorano la qualità del bio-crude.

Tuttavia, i meccanismi o i percorsi esatti del processo HTL rimangono ancora poco chiari, principalmente a causa della complessità della materia prima e dei prodotti, nonché delle possibili reazioni intermedie apparentemente infinite.

3.3 Separazione e Analisi dei prodotti

Le procedure di separazione dei prodotti di reazione possono essere molteplici. Innanzitutto, bisogna considerare quali sono i prodotti di reazione che si ottengono. Possono essere suddivisi in fase gassosa, fase solida chiamata bio-char, fase oleosa chiamata bio-crude ed una fase acquosa satura di composti organici. La separazione di liquidi e solidi diviene maggiormente complessa quando vengono utilizzate soluzioni alcaline come catalizzatore; tuttavia, questo problema può essere superato con l'aggiunta di acido cloridrico.

Se per la fase gassosa non vi sono grossi problemi in quanto può essere recuperata con semplicità, la separazione della fase solida prevede una filtrazione sottovuoto. Successivamente, le tecniche di laboratorio sfruttano la diversa solubilità utilizzando l'estrazione con solvente. Il residuo solido, ottenuto dalla filtrazione, viene lavato con acetone. Le molecole organiche solubilizzate in acetone costituiscono il prodotto noto come bio-crude pesante; questo nome è attribuito per le grandi dimensioni delle molecole presenti in tale prodotto, le quali lo rendono molto viscoso. Il solvente utilizzato può essere recuperato per evaporazione. La parte insolubile nell'acetone invece, costituisce un prodotto solido noto come bio-char.

La frazione liquida è formata da composti organici disciolti in acqua. A questo punto, l'acqua dovrà essere separata dalla frazione oleosa costituita da idrocarburi. L'etere etilico può essere utilizzato in tale trattamento. Si ottiene la frazione solubile nel solvente che prende il nome di bio-crude leggero, mentre la frazione insolubile è costituita prevalentemente da acqua di processo. Quest'ultima potrà essere reintegrata al processo o scaricata previo trattamento di rimozione degli inquinanti presenti.

La figura sottostante 3.2, riporta i passaggi descritti precedentemente per la separazione dei prodotti ottenuti dal processo HTL.

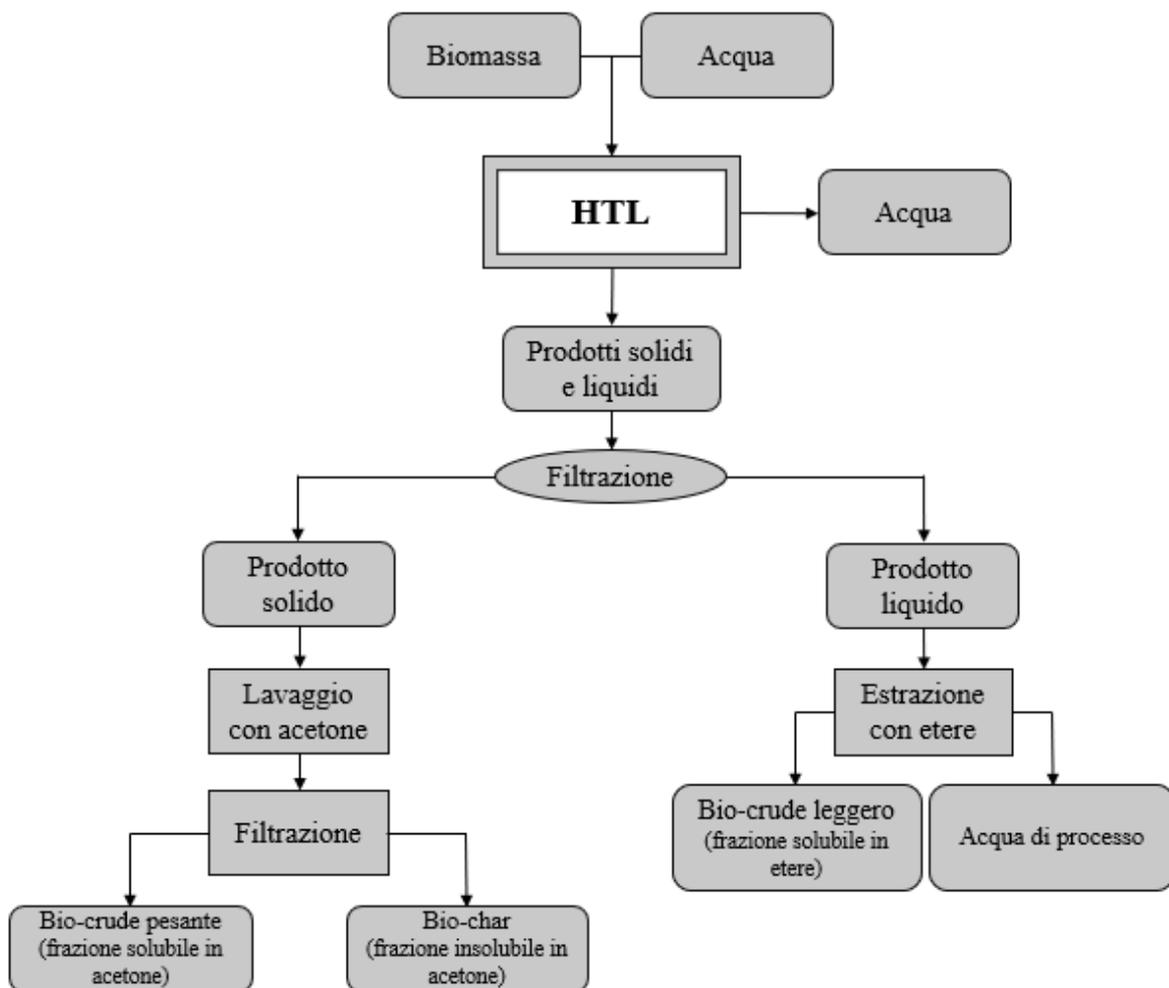


Figura 3.2 Schema dei processi di separazione

L'analisi dei prodotti di reazione è necessaria per caratterizzarli e stabilirne le proprietà chimico fisiche. Ognuna delle tecniche che possono essere adottate, permette di determinare specifiche caratteristiche dei prodotti di processo di HTL.

Tra queste vi sono:

- Spettrometria di massa;
- Spettroscopia infrarossa;
- Analisi elementare;
- Analisi di risonanza magnetica nucleare;

La spettrometria di massa è una tecnica utile per quantificare atomi o molecole e per determinare composti sconosciuti in un campione. Il principio su cui si basa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica generalmente mediante campi magnetici statici o oscillanti. Dunque, la miscela di partenza viene ionizzata, principalmente facendola attraversare da un fascio di elettroni a energia nota. I metodi di spettrometria di massa solitamente utilizzati, per la determinazione dei composti organici di un campione, sono: spettrometria di massa tandem identificata con la sigla MS-MS, cromatografia liquida accoppiata a spettrometria di massa indicata con la sigla LC-MS e la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa a sua volta indicata con la sigla GC-MS. La tecnica maggiormente utilizzata per l'analisi del bio-crude prodotto da HTL è la GC-MS. Tuttavia, tale tecnica presenta dei limiti come la formazione come intasamento dell'iniettore causato dalla formazione di coke e l'incapacità di determinare i composti non volatili del bio-crude. La presenza di alcuni composti piuttosto che altri, dipende dal tipo di biomassa utilizzata e dalle condizioni operative (temperatura, pressione, tempo di permanenza, presenza di catalizzatore e rapporto biomassa/acqua). I composti chiave che possono essere determinati sono fenoli, benzendioli, acidi, chetoni, vanillina e furfurali [15].

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, è nota anche con l'acronimo di FTIR. Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Un tipico spettro infrarosso presenta in ascissa la frequenza espressa in numero d'onda e in ordinata la percentuale di trasmittanza. Se un composto è trasparente alla radiazione infrarossa il suo spettro si presenterà lineare e parallelo all'asse delle ascisse. Se un materiale non è completamente trasparente si verificheranno degli assorbimenti e quindi delle transizioni tra livelli energetici vibrazionali. In questo secondo caso lo spettro analizzato presenterà una serie di picchi di altezze variabili per ciascuna transizione. Dunque, questa tecnica permette di effettuare un'analisi della composizione dei prodotti ottenuti dal processo HTL determinando i gruppi funzionali.

L'analisi elementare viene utilizzata per determinare le composizioni elementari ovvero carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto etc. tale tecnica viene adoperata sia per la materia prima che per i prodotti ottenuti dopo il processo HTL. Attraverso i risultati ottenuti da questa analisi, viene determinato il rapporto ossigeno su carbonio (O/C) importante per stimare il grado di deossigenazione che si verifica durante il processo HTL. Inoltre, il rapporto idrogeno su carbonio (H/C) fornisce indizi riguardo il contenuto aromatico nel bio-crude. Più alto è il rapporto H/C minore sarà il contenuto aromatico. Solitamente dal processo di liquefazione idrotermale si ottengono rapporti H/C elevati.

La risonanza magnetica nucleare (NMR) può essere utilizzata per l'analisi qualitativa dei gruppi funzionali del bio-crude. Questa tecnica si basa sulla misura della variazione della precessione

dello spin di protoni o di altri nuclei dotati di momento magnetico quando vengono esposti ad un campo magnetico. Poiché il bio-crude generato da biomassa contiene un ampio spettro di composti, gli spostamenti chimici dei gruppi funzionali possono essere influenzati.

3.4 Upgrading del bio-crude

Il bio-crude ottenuto dal processo HTL, non possiede le caratteristiche tali per cui possa essere impiegato senza subire processi di aggiornamento. I trattamenti di upgrading che possono essere applicati si suddividono in fisici (cioè separazione, estrazione o aggiunta di solventi) o chimici (in presenza o meno di catalizzatori). Tra questi, sicuramente, i più utilizzati sono la distillazione, l'idrogenazione, il cracking catalitico e termico. Queste operazioni sono le più diffuse poiché si sono ampiamente consolidate nel tempo in campo petrolifero e petrolchimico.

La tabella 3.1 [20], riporta diverse tecniche utilizzabili per l'upgrading del bio-crude evidenziando le condizioni operative, la presenza o meno di catalizzatori e il consumo energetico richiesto. Inoltre, vengono riportati alcuni dei vantaggi e svantaggi che accompagnano le diverse tecniche illustrate.

Processo		Condizioni	Catalizzatore	Consumo energetico	Caratteristiche positive e negative
Separazione	Distillazione	Più di 250°C Pressione tra 100-0,01 kPa	No	Medio	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Semplice e affidabile ✓ Non ha bisogno di catalizzatore ✓ Prodotti separati senza aver bisogno i altri processi ✗ Serve energia e vuoto
	Estrazione con solvente	Temperatura ambiente	No	Basso	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Semplice e affidabile ✓ Non ha bisogno di catalizzatore ✗ Grandi quantità di solvente necessario ✗ Il solvente dovrebbe essere recuperato
Idrogenazione	Aggiunta di solventi donatori di idrogeno	Temperatura ambiente	No	Basso	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Semplice e affidabile ✓ Migliora la stabilità del combustibile ✗ Necessaria addizione di solvente ✗ Il solvente dovrebbe essere recuperato
	Idrogenazione blanda	Meno di 300°C Solitamente sotto i 4 MPa	Si	Medio	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Previene la formazione di bio-char ✓ Stabilizza il bio-crude ✗ Consumo di energia, idrogeno e catalizzatore ✗ Il catalizzatore dovrebbe essere recuperato
	Idro-deossigenazione	Più di 350°C Pressione tra 4-16 MPa	Si	Alto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Migliora efficacemente la qualità del bio-crude ✓ Buona saturazione del bio-crude con idrogeno ✗ Consuma molto idrogeno e catalizzatore ✗ Il catalizzatore dovrebbe essere recuperato
Cracking	Cracking termico	Più di 550°C Pressione ambiente	No	Alto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Converta composti pesanti in molecole più leggere ✓ Non ha bisogno di catalizzatore ✗ Consumo energetico ✗ Produce molto bio-char
	Cracking catalitico	Più di 500°C Pressione ambiente	Si	Alto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Converta composti pesanti in molecole più leggere ✗ Il catalizzatore dovrebbe essere recuperato ✗ Consumo energetico e di catalizzatore
Esterificazione	-	Condizioni ambiente o supercritiche	Si	Basso/Alto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Migliora proprietà fisiche come viscosità, densità, potere calorifico superiore etc... ✓ Converta i composti del bio-crude formando esteri simili a quelli del biodiesel ✗ Il catalizzatore dovrebbe essere recuperato (se viene usato) ✗ Dovrebbe essere usato alcol

Tabella 3.1 Operazioni di upgrading, vantaggi e svantaggi

Una tecnica di upgrading efficiente non si deve limitare alla sola rimozione dei composti ossigenati dal bio-crude, ma anche alla riduzione della dimensione delle macromolecole in

modo da ottenere una redistribuzione più pertinente, con caratteristiche simili al petrolio di derivazione fossile.

La distillazione frazionata è un processo che viene ampiamente utilizzato nelle raffinerie convenzionali. Questa è principalmente una separazione fisica, senza la necessità di utilizzare un catalizzatore. Un vantaggio nell'adottare tale trattamento risiede nella possibilità di integrare il bio-crude nelle attuali catene di approvvigionamento di carburante. La distillazione frazionata potrebbe essere impiegata per migliorare la qualità del bio-crude, separando i componenti in base al loro punto di ebollizione con specifiche proprietà. La miscela di bio-crude potrebbe essere separata in gas di petrolio liquefatto (GPL), diesel, olio combustibile pesante e altre frazioni commerciali per produrre una vasta gamma di combustibili. Tuttavia, vi sono poche informazioni in letteratura riguardo l'effetto della distillazione sulle proprietà del bio-crude come densità, viscosità, stabilità etc... [20].

L'idrogenazione del bio-crude è considerata una delle tecnologie più promettenti. Nello specifico l'idro-deossigenazione (HDO) può ridurre il contenuto di composti ossigenati e aumentare la resa degli idrocarburi. Questo trattamento è già comunemente utilizzato nelle raffinerie con lo scopo di rimuovere composti di zolfo, ossigeno e azoto. Il processo HDO richiede l'utilizzo di un catalizzatore. Quest'ultimo deve migliorare la rimozione dell'ossigeno consumando poco idrogeno e riducendo la formazione di coke. I catalizzatori eterogenei risultano essere promettenti per il processo di upgrading del bio-crude, molti studi si sono concentrati sulla sperimentazione di catalizzatori utilizzati nelle raffinerie di petrolio convenzionale.

Diversi catalizzatori sono stati studiati per condurre il processo HDO del bio-crude da biomassa. Molti di questi sono facilmente reperibili in commercio, come Ru/C, Pd/C, Pt / C, Pt / γ -Al₂O₃, Pt / C-solfuro, Rh / γ -Al₂O₃, carbone attivo (CA), MoS₂, Mo₂C, Co– Mo / c-Al₂O₃ e zeolite. Tutti i materiali elencati hanno dimostrato avere attività catalitica per la deossigenazione e desolforazione. Tuttavia, tra tutti questi si distinguono, Pt / C permette migliori prestazioni per la deossigenazione e Ru / C che, oltre ad una migliore rimozione dello zolfo, presenta attività di denitrogenazione consentendo di ottenere valori maggiori del potere calorifico superiore. I carboni attivi sono interessanti poiché possiedono dei pori capaci di ospitare, selettivamente, idrocarburi pesanti limitando la formazione di coke [33].

Una grande sfida per quanto riguarda il catalizzatore, per l'idrogenazione del bio-crude, consiste nello sviluppare un catalizzatore attivo e stabile. Infatti, i catalizzatori presenti in commercio vengono facilmente disattivati da processi di lisciviazione o coking. La lisciviazione del catalizzatore si verifica quando una parte delle specie attive sul catalizzatore viene ripartita nel mezzo liquido. Invece, il coking è il processo di deposizione fisica di coke sulla superficie del catalizzatore, ciò causa il blocco dei pori e dunque dei suoi siti attivi. Condurre il processo a pressioni elevate riduce la formazione di coke poiché aumenta la disponibilità di idrogeno [33].

I catalizzatori devono essere rigenerati e riciclati in modo da ridurre i costi operativi. La rigenerazione dei catalizzatori si esegue in tre fasi principali:

- Lavaggio, permette la rimozione dei composti organici assorbiti;
- Calcinazione, permette la rimozione del coke, si effettua in atmosfera di ossigeno;
- Riduzione, permette la riattivazione dei siti attivi, si effettua in atmosfera di idrogeno;

Il processo di rigenerazione può essere impiegato per un numero finito di cicli, successivamente il catalizzatore giunge a completa disattivazione e deve essere sostituito.

Una possibile strategia per evitare la deposizione di coke e dunque la disattivazione del catalizzatore, consiste nell'effettuare l'idrogenazione mediante l'aggiunta di solventi donatori di idrogeno. Per questa operazione è stato dimostrato essere efficiente l'utilizzo di alcani nello stato supercritico. In particolare, è stata verificata l'attività come solvente donatore di idrogeno dell'esano. Inoltre, quest'ultimo possiede un punto di ebollizione basso, per cui può essere recuperato con semplicità, e ricircolato, attraverso un processo di distillazione[35].

I processi di cracking termico e catalitico sono stati anch'essi consolidati nell'ambito della raffinazione. Questi, permettono la riduzione della dimensione delle macromolecole ottenendo composti più leggeri. La trans-esterificazione è un processo in cui avviene una reazione tra un alcol ed un estere, ottenendo la sostituzione della parte alcolica con l'estere. Quest'ultimo processo viene impiegato per modificare la composizione del bio-crude, da biomassa, rendendo le sue caratteristiche simili a quelle del biodiesel.

La fase di aggiornamento del bio-crude è ancora un argomento che richiede ricerche. Infatti, vi è la necessità di trovare catalizzatori meno costosi che mirino al funzionamento continuo del processo. Così come, va affrontata la problematica legata alla disattivazione del catalizzatore in modo da ridurre i costi operativi, soprattutto per applicazioni su larga scala. Sicuramente il trattamento di upgrading, oggi giorno più affermato, è l'idro-trattamento.

4. Biomassa

Torna all'indice 

La biomassa è un prodotto solido, organico e inorganico, biogenico e complesso. Questa, viene generata da processi naturali e antropogenici e comprende:

- Costituenti naturali originati dalla vegetazione terrestre e acquosa o tramite la digestione di cibo da parte di animali e dell'uomo;
- Prodotti derivanti dalla lavorazione dei costituenti naturali;

Può essere effettuata una classificazione generale delle varie biomasse in diversi gruppi e sottogruppi in base alla loro diversità biologica, fonte e origine. La tabella seguente 4.1 [36], riporta tale suddivisione.

Gruppi di biomasse	Sottogruppi, varietà e specie di biomassa
Biomassa legnosa	Conifera o decidua, legno duro o morbido, steli, rami, fogliame, corteccia, trucioli, scaglie, pellets, segatura, e altri di varie specie di legno, altro.
Biomassa agricola e erbacea	Erbe e fiori (erba medica, bambù, panico verga, canna, altri), paglia (orzo, fagioli, lino mais, avena, colza di riso, girasole, grano, altri), altri residui (frutta, gusci, bucce, noccioli, semi, cereali, bagassa, foraggio), altro.
Biomassa acquatica	Alghe marine o d'acqua dolce, macroalghe o microalghe, altro.
Biomassa di rifiuti animali e umani	Escrementi animali, concimi vari, ossa, carne, altro.
Biomassa contaminata e rifiuti di biomassa industriale (semi-biomassa)	Rifiuti solidi urbani, combustibile derivato da rifiuti, truciolato, compensato, pallet, carta, fanghi di cellulosa, altro.
Miscele di biomasse	Miscele di biomasse di ci sopra.

Tabella 4.1 Divisione della biomassa in gruppi

L'identificazione e la caratterizzazione della composizione chimica di un dato combustibile è il passo iniziale e più importante durante lo studio e l'utilizzo del medesimo in diverse applicazioni. La composizione, infatti, è un codice univoco che caratterizza la biomassa determinandone le proprietà, la qualità, le possibili applicazioni e le problematiche ambientali il cui utilizzo potrebbe provocare. Gli elementi presenti nella biomassa possono essere classificati in principali per concentrazioni maggiori dell'1,0%, minori per concentrazioni comprese tra 0,1-1,0% e tracce quando la concentrazione è inferiore allo 0,1%. Esistono grandi differenze delle caratteristiche compositive tra biomasse. Tuttavia, queste variazioni sono dovute al contenuto di umidità e ceneri. Se tali intervalli vengono ricalcolati su base secca e in assenza di ceneri, le variazioni delle caratteristiche rientrano in intervalli ben più ristretti per le diverse categorie di biomassa; infatti, se si considerano gli intervalli del carbonio fisso e di materia volatile, queste si attestano rispettivamente tra 9,8-16,8% e 45,4-73,5%. Gli stessi intervalli rivalutati su base secca risultano rispettivamente 13,7-18,1% e 73,4-81,6% [36]. Dunque, per una migliore caratterizzazione chimica comparativa delle diverse biomasse è meglio lavorare su base secca e in assenza di ceneri o cenere secca.

4.1 Composizione della biomassa

Una biomassa è una miscela eterogenea di sostanze organiche e, in piccole quantità, di sostanze inorganiche. La biomassa ha un elevato potenziale di utilizzo tra le fonti rinnovabili. Esempi di biomasse includono piante come alberi, alghe, mais, grano, paglia di segale, erba e frutta, rifiuti vegetali, rifiuti urbani e agroindustriali. La biomassa ha un alto contenuto di ossigeno rispetto ai combustibili fossili. A secco la composizione della biomassa presenta un contenuto di ossigeno compreso tra il 30 e il 40%, contenuto di carbonio tra il 30 e il 60% e tra il 5 e 6% il contenuto di idrogeno che varia in base alla presenza di ceneri [15]. Altri composti come azoto, zolfo e cloro costituiscono meno dell'1% della biomassa. Complessivamente, gli elementi presenti nella biomassa sono C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg e Al. I composti inorganici della biomassa sono contenuti nelle ceneri. I carboidrati sono essenzialmente cellulosa ed emicellulosa, mentre la porzione di non carboidrati è costituita da lignina. La cellulosa e l'emicellulosa forniscono resistenza strutturale e meccanica alle piante, mentre la lignina mantiene la stabilità di tali strutture.

L'umidità contenuta nella biomassa varia nell'intervallo del 3-63%, fino a raggiungere valori pari anche all'80%. Questa può essere considerata come una soluzione acquosa mineralizzata contenente diversi cationi (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti) e anioni (Br, Cl, CO₃, F, HCO₃, H₂PO₄, I, NO₃, OH, PO₄, SO₄) [36]. La composizione della biomassa è influenzata dalla quantità di umidità. Infatti, la variazione di questa, si ripercuote sulla concentrazione di ioni disciolti. Dopo la raccolta della biomassa, durante il processo di essiccazione avviene la precipitazione di diversi composti a causa dell'evaporazione dell'umidità. I composti precipitati sono principalmente fosfati, carbonati, solfati, cloruri e nitrati. Tali formazioni minerali sono la ragione per cui si ha una maggiore lisciviazione di Ca, Cl, K, Mg, Na, P e S per la biomassa raccolta e lasciata sul campo per un periodo prolungato. Tutto ciò, evidenzia la necessità di specificare, in modo esatto, lo stato della biomassa per una sua corretta caratterizzazione.

La resa in ceneri viene determinata ad una temperatura compresa tra 550 °C. La concentrazione di ceneri nella biomassa è tra 0,1-4,6%. Si riscontrano elevati contenuti di ceneri per determinate biomasse, come per i fanghi di depurazione, del carburante derivato da rifiuti o ancora dalla paglia di riso. Gli alti rendimenti di ceneri di alcuni combustibili legnosi come il legno di scarto, indicano una maggiore presenza di impurità incluse durante il processo di produzione. La cenere è una delle caratteristiche della biomassa più studiate, ma purtroppo ancor oggi vi è una scarsa comprensione. Ciò, è dovuto al carattere complesso di tale parametro. Infatti, la cenere viene prodotta, durante il processo di combustione, a partire da composti inorganici, organici e fluidi presenti nel sistema di reazione. La resa in ceneri costituisce il residuo generato dalla combustione completa della biomassa, questo è composto da fasi inorganiche già presenti in origine nella biomassa, e di nuova formazione. L'importanza di tale parametro è dovuta principalmente alla semplicità con la quale può essere stimato, rispetto la determinazione effettiva dei costituenti inorganici.

Il contenuto di sostanze volatili nella biomassa varia nell'intervallo tra 48-86%. Si hanno valori elevati per determinati rifiuti, come nella bagassa di canna da zucchero o nella carta. La resa di materia volatile della biomassa comprende comunemente: idrocarburi leggeri, CO, CO₂, H₂, umidità e catrame [37].

Il carbonio rappresenta la componente più importante della biomassa. La fonte di carbonio è la CO₂ atmosferica, questa diventa parte della materia vegetale durante la fotosintesi. L'equazione riportata, nella figura 4.1, rappresenta la reazione di fotosintesi.

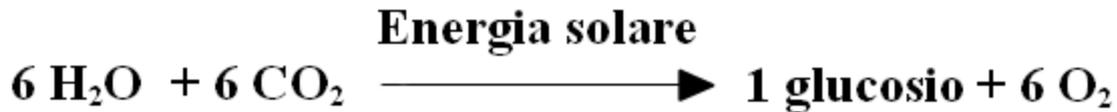


Figura 4.1 Reazione di fotosintesi clorofilliana

Durante la combustione, il carbonio, nella quasi totalità forma nuovamente CO₂ che viene scaricata nell'atmosfera. Generalmente, il contenuto di carbonio del biocarburante è stimato valutando a sua volta la quantità di lignina, cellulosa ed emicellulosa nella biomassa utilizzata.

L'idrogeno è un altro costituente principale della biomassa, come ci si può aspettare dalla struttura chimica dei carboidrati e dei polifenoli presenti. Durante la combustione, l'idrogeno promuove la formazione di acqua contribuendo in modo significativo alla produzione di energia termica. Il contenuto di idrogeno varia a seconda della biomassa utilizzata. Concentrazioni maggiori sono presenti in biomasse legnose piuttosto che erbacee.

L'azoto costituisce l'elemento nutritivo per le piante. Questo elemento viene spesso fornito attraverso i fertilizzanti. Oggi giorno, il continuo apporto di fertilizzanti ha causato l'incremento del contenuto di tale elemento rispetto al passato. L'azoto si rivela interessante quando si vuole effettuare un trattamento di digestione o fermentazione della biomassa. Infatti, i microrganismi che permettono tali trasformazioni utilizzano l'azoto come nutrienti per le loro attività metaboliche. Nel caso della combustione, la presenza di azoto può causare la produzione di NO_x che causano un importante impatto ambientale.

Lo zolfo è considerato un altro importante nutriente nelle strutture amminoacidiche di proteine ed enzimi, per la crescita delle piante. L'elevato tasso di crescita della maggior parte delle colture erbacee implica la presenza di un'elevata concentrazione di zolfo in tale biomassa rispetto a quella legnosa. Infatti, la concentrazione di zolfo nel legno può avere concentrazioni tali per cui non possa essere rilevata dai dispositivi di analisi utilizzati in laboratorio. L'impatto più importante, di tale componente, riguarda le emissioni gassose e la corrosione che quest'ultimo causa.

L'ossigeno costituisce l'elemento vitale nella composizione chimica della biomassa, come già precedentemente evidenziato attraverso il processo fotosintetico. La concentrazione di ossigeno nel bio-crudo, ne controlla il potere calorifico. Infatti, molti bio-crudi non vengono utilizzati in quanto hanno un elevato contenuto di ossigeno. L'eliminazione di tale eteroatomo, per migliorare i valori di riscaldamento, in composti come il fenolo è difficile da effettuarsi. Questo parametro non viene misurato direttamente, la sua concentrazione in peso viene stimata come complemento a 100 della concentrazione di tutti gli altri elementi e del contenuto di ceneri nel combustibile secco. Alcune biomasse, come quella lignocellulosica, nonostante siano fonti ricche di carbonio e idrogeno, vengono poco utilizzate per i processi di liquefazione idrotermale a causa dell'elevato contenuto di ossigeno.

Per concludere la spiegazione attinente alla composizione della biomassa, di seguito vengono fornite alcune brevi informazioni relative ai composti maggiormente presenti in molte biomasse legnose, agroforestali, algali, erbacee, ovvero: cellulosa, emicellulosa e lignina.

La cellulosa viene indicata dalla seguente formula chimica: $(C_6H_{10}O_5)_n$. È un polisaccaride del glucosio, ad alto peso molecolare. La cellulosa è un composto non polare a temperatura ambiente, dunque insolubile in acqua. Tuttavia, tende a solubilizzarsi all'aumentare della temperatura, ciò è favorevole in quanto i processi idrotermali vanno condotti ad alte temperature. I monomeri del glucosio sono fortemente legati da legami intramolecolari e intermolecolari attraverso legami idrogeno.

L'emicellulosa è un polisaccaride con struttura ramificata e amorfa in vi è la presenza di pentosio ed esosio. La composizione dell'emicellulosa varia in modo significativo a secondo della biomassa considerata. Vi sono infatti differenze tra l'emicellulosa di biomassa lignocellulosica ed erbosa, quest'ultima comprende mannano, glucano e galattano [14]. L'emicellulosa possiede una struttura più debole rispetto la cellulosa, dunque è più facilmente idrolizzabile.

L'ultima frazione, tra le più importanti della biomassa, è rappresentata dalla lignina. Questa può essere indicata come un composto aromatico in cui il fenil-propano con gruppi ossidrilici ed etossi sono collegati tramite legami eterici [14]. Le caratteristiche morfologiche della lignina, la rendono simile alla forma amorfa dell'emicellulosa, con minor solubilità rispetto a quest'ultima. A differenza di altri composti bio-organici, la lignina risulta essere molto resistente alla degradazione biologica. Questa frazione possiede il contenuto energetico maggioritario, rispetto le altre due, che porta ad un valore di riscaldamento più elevato per il bio-crude.

4.2 Vantaggi e svantaggi dell'utilizzo di biomassa

L'applicazione industriale della biomassa per la conversione in biocombustibili non sempre è ritenuta vantaggiosa. Un'indagine seria ed accurata deve essere eseguita per verificare la "fattibilità" industriale di un processo che utilizzi un bene di demerito come fonte energetica. Una problematica comune è legata alla descrizione non completa del campione di biomassa che viene utilizzato, come il luogo e le modalità di raccolta, nonché le condizioni di lavorazione e conservazione. Tutto ciò rappresenta una grave omissione, in quanto non consente una caratterizzazione completa della biomassa utilizzata negli studi.

Inoltre, considerare il combustibile da biomassa una risorsa energetica rinnovabile può non essere esattamente corretto. Vi sono alcune problematiche irrisolte legate alla semina, la coltivazione, il trasporto e l'uso di biocombustibili. Dunque, analizzando il ciclo di vita completo, della biomassa, si evidenziano le lacune relative alla denominazione di energia rinnovabile.

La tabella 4.2 [36], riporta i più comuni vantaggi e svantaggi legati all'utilizzo della biomassa. Vengono elencati in maniera sintetica, per fornire una panoramica delle prospettive dei sistemi industriali che utilizzino biomassa come materia prima.

Vantaggi	Svantaggi
Fonte di energia rinnovabile;	Risorsa energetica rinnovabile incompleta per la produzione di combustibile rispetto alla valutazione del ciclo di vita;
Benefici per i cambiamenti climatici, conversione della CO ₂ neutrale (fotosintesi clorofilliana);	Mancanza di terminologia, sistemi di classificazione e standard accettati in tutto il mondo; Contenuti comunemente elevati di umidità; Bassa densità energetica;
Contenuto comunemente basso di ceneri, S, N e oligoelementi;	Potenziale concorrenza con la produzione di alimenti e mangimi;
Buona reattività durante la conversione; Mitigazione delle emissioni pericolose e dei rifiuti; Grande disponibilità e costo relativamente economico;	Possibile danno al suolo e perdita di biodiversità; Odore, potenziale emissione e lisciviazione di componenti pericolosi durante lo smaltimento;
Diversificazione dell'approvvigionamento di carburante e sicurezza energetica; Creazione di nuovi posti di lavoro e rivitalizzazione rurale; Potenziale utilizzo di oceani e suoli di bassa qualità, ripristino di terre degradate; Riduzione di rifiuti contenenti biomassa;	Possibili emissioni pericolose durante il trattamento termico; Potenziali problemi tecnologici durante il trattamento termico; Grandi costi di raccolta, trasporto, stoccaggio e pretrattamento; Utilizzo poco chiaro dei prodotti di scarto;

Tabella 4.2 Vantaggi e svantaggi relativi all'utilizzo di biomassa

Nonostante ciò, la continua crescita demografica seguita da una richiesta energetica sempre maggiore, invita ad osservare tali sistemi, che utilizzino biomassa, come opportunità per mitigare gli aspetti legati ai cambiamenti climatici ed al raggiungimento dell'indipendenza energetica di diversi paesi.

4.3 Differenti tipi di alimentazione

Il processo di liquefazione idrotermale, presenta un'ottima versatilità legata ai diversi feedstock che possono essere alimentati. Ogni biomassa possiede caratteristiche differenti per cui le condizioni operative dovranno essere ottimizzate in modo specifico. Biomasse ricche di lignina richiedono condizioni di lavoro più spinte per rompere tale frazione recalcitrante. Mentre, per biomasse come i fanghi di depurazione vengono utilizzate temperature inferiori.

Feedstock	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Catalizzatore	Resa in bio-crude	HHV (MJ*Kg ⁻¹)
Paglia d'orzo	300	-	K ₂ CO ₃	34,9%	27,3
Miscela di legno Segatura di pino	390-420 375	- 60	K ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	45,3% 17,3%	38,6 30,8
Semi di Litsea Cubeba Spent coffee grounds	290 275	60 10	Na ₂ CO ₃ -	56,9% 47,3%	40,8 31,0
Letame bovino Letame suino	310 340	15 15	NaOH -	38,5% 24,2%	35,5 36,1
Nannochloropsis sp. Dunaliella tertiolecta	350 300	60 5	- -	43% 43,8%	39,0 34,0
Fanghi da cartiere Fanghi anaerobici digeriti	350 300	60 30	- -	24% 9,4%	35,4 32,0
Rifiuti di plastica	300	30	- -	8%	-

Tabella 4.3 Condizioni operative e rese in bio-crude per diversi feedstock

Ottimizzare al meglio le condizioni di lavoro, permette di incrementare la resa della frazione di interesse ovvero il bio-crude. La tabella 4.3 [38], riassume le rese ottenibili e le condizioni di lavoro per diverse biomasse, fornendo un ampio spettro delle possibili applicazioni del processo HTL.

4.3.1 Microalghe

La produzione di biocarburanti utilizzando diversi tipi di biomassa commestibile e non commestibile, negli ultimi anni ha attirato l'attenzione di molti ricercatori. Il problema principale dell'utilizzo di biomassa commestibile è legato alla competizione con il settore alimentare; la sua coltivazione richiede ampie superfici oltre all'utilizzo di fertilizzanti e acqua. A tal proposito, le microalghe sono una delle opzioni più promettenti grazie alla semplicità necessaria per la loro coltivazione e la crescita rapida. I terreni necessari per la coltivazione delle microalghe si presentano inadatti per la produzione alimentare, dunque questo rappresenta un'ulteriore punto a favore, in quanto la loro coltivazione non inficia il settore alimentare. Le alghe durante la loro crescita assorbono grandi quantitativi di CO₂ producendo a sua volta importanti quantitativi di ossigeno, per cui la scelta di coltivare microalghe segue il processo evolutivo verso l'utilizzo di combustibili green.

Il costo di produzione dei biocarburanti dalle microalghe varia in modo significativo a causa delle diverse condizioni di produzione, le attrezzature per la raccolta, il metodo di conversione utilizzato e dunque le condizioni operative necessarie. Vi sono tre sfide per la produzione di alcuni biocarburanti utilizzando biomassa microalgale: biologica, chimica e meccanica.

Per quanto riguarda le sfide biologiche, la selezione di specie appropriate di microalghe che contengano un'elevata percentuale di grassi è molto importante per la produzione di biocarburanti. Possono essere utilizzate tecniche differenti, durante la coltivazione, per incrementare la frazione lipidica. Le sfide chimiche sono differenti in base al tipo di processo utilizzato. Le sfide meccaniche invece sono associate ai costi di semina e raccolta o ancora per l'essiccazione.

Esistono molte somiglianze tra il petrolio fossile e i biocarburanti delle alghe ottenuti da specie come *Schizochytrium*, *Nannochloropsis*, *Botryococcus braunii* così come per molte altre specie [39]. Infatti, la maggior parte del petrolio fossile si è generato da antichi sedimenti di microalghe e alghe marine. Questa biomassa trova applicazione in diversi processi di conversione. L'elevata umidità che accompagna le microalghe, la rendono un substrato idoneo per il processo di liquefazione idrotermale. Il basso costo energetico per la lavorazione dovuto all'eliminazione delle fasi di essiccazione della biomassa umida e l'elevata efficienza energetica sono alcuni degli effetti benefici di questa tecnologia.

Shima et al [40] ha studiato la liquefazione idrotermale delle alghe utilizzando come solvente metanolo e acqua. Recentemente, la ricerca ha manifestato interesse sullo studio del solvente utilizzato nel processo in modo da migliorarne le condizioni di reazione e l'efficienza. La temperatura e la pressione critica dei solventi organici come l'etanolo sono molto inferiori rispetto quelle dell'acqua grazie ad una polarità inferiore. Le alghe utilizzate per questo studio sono chiamate *Nannochloropsis gaditana* le cui proprietà sono riportate in tabella 4.4 [40].

Composizione (wt. %)					Analisi elementare (wt. %)					HHV (MJ/kg)
Lipidi	Proteine	Carboidrati	Umidità	Ash	C	H	N	S	O	
10,8	44,2	33,8	4,5	6,7	50,2	6,8	7,2	0,8	35	21,2

Tabella 4.4 Proprietà della biomassa utilizzata

In un'autoclave in acciaio inossidabile da 100 ml con riscaldamento convenzionale, sono stati caricati 5 g di biomassa e 25 g di solvente (metanolo e acqua). La prima parte dello studio ha visto l'impiego di diversi rapporti tra acqua e metanolo a temperatura e pressione critiche con tempo di reazione di 60 minuti. Successivamente, sono stati impiegati diversi tempi di reazione e temperatura mantenendo la pressione costante pari a 1,5 MPa ed un rapporto metanolo-acqua di 3-1. Dopo aver raggiunto i valori di temperatura e pressione voluti, il reattore è stato mantenuto in tali condizioni per un tempo prefissato. La tabella 4.5 [40] riporta i risultati ottenuti da 5 corse sperimentali variando il rapporto acqua-metanolo.

Run	Acqua (wt.%)	Metanolo (wt. %)	T_c (°C)	P_c (MPa)	Resa in bio-crude (wt. %)	Composizione del gas (mol. %)		
						CO_2	CH_4	C_2^+
1	100	0	374	22,0	15 ± 0,5	97,5	2,1	0,7
2	75	20	340	18,5	34 ± 0,7	91,0	6,3	2,7
3	50	50	306	15,0	43 ± 0,3	91,5	5,4	2,1
4	25	75	272	11,5	47 ± 0,4	91,6	7,1	1,3
5	0	100	239	8,0	45 ± 0,3	90,5	5,1	4,4

Tabella 4.5 Risultati delle diverse prove sperimentali

Dai risultati si osserva come la resa in bio-crude tenda ad incrementare aumentando la frazione di metanolo aggiunto come co-solvente. L'aggiunta del metanolo ha comportato una riduzione delle condizioni di reazione, ovvero temperatura e pressione. La resa massima in bio-crude si osserva con un rapporto in massa metanolo-acqua di 0,75:0,25 ed è pari al 47%. L'uso di metanolo puro come solvente comporta una maggiore resa in bio-crude rispetto l'utilizzo di acqua pura. Questo risultato è dovuto al minor valore della costante dielettrica dell'etanolo e dalla natura meno polare rispetto l'acqua. Inoltre, il metanolo è leggermente più acido dell'acqua, dunque funge da catalizzatore del processo HTL.

I parametri operativi come il tempo e la temperatura giocano un ruolo fondamentale sulla resa del bio-crude. Inoltre, l'ottimizzazione di tali parametri è essenziale per la sicurezza e l'economia dell'applicazione industriale del processo HTL. L'influenza della temperatura e del tempo di reazione è stata studiata utilizzando un rapporto metanolo-acqua di 0,75:0,25, rapporto biomassa-solvente di 1:5 e pressione costante di 11,5 MPa. La tabella 4.6 [40] riporta i risultati ottenuti nelle varie prove sperimentali, variando la temperatura e il tempo di reazione.

Run	T (°C)	Tempo (min)	Resa in bio-crude (wt. %)	Analisi elementare					HHV (MJ/kg)
				C	H	N	S	O	
1	222	10	39,9	60,9	8,2	6,6	0,3	24	26,6
2	272	10	44,4	66,6	8,3	6,9	0,2	18	29,5
3	322	10	32,2	72,7	8,6	5,4	0,0	13,3	32,7
4	222	35	48,3	62,2	8,2	6,8	0,2	22,6	27,2
5	272	35	57,8	71,2	8,0	6,5	0,2	14,1	31,2
6	322	35	21,1	73,4	8,2	5,5	0,1	12,9	32,4
7	222	60	43,1	70,3	8,5	6,9	0,2	14,1	31,7
8	272	60	47,2	72,3	8,4	5,5	0,0	13,8	32,2
9	322	60	20,2	73,5	8,1	5,2	0,1	13,1	32,3

Tabella 4.6 Risultati ottenuti al variare delle condizioni operative

Aumentando la temperatura si ha un incremento del potere calorifico superiore dovuto all'incremento della frazione di carbonio contenuta nel bio-crude. Inoltre, si osserva anche una diminuzione del contenuto di ossigeno all'aumentare della temperatura. Una temperatura inferiore in condizioni subcritiche del sistema metanolo-acqua non è sufficiente per le reazioni HTL. Dunque, l'aumento della temperatura fino a 272°C si traduce in un incremento della resa in bio-crude.

Per massimizzare la resa in bio-crude è necessario mantenere un sufficiente tempo di reazione, affinché molecole più piccole, ottenute per decomposizione, possano re-polimerizzare. Tuttavia, tempi di reazione troppo lunghi causano un incremento della produzione di frazioni gassose riducendo la resa in bio-crude. Le condizioni operative ottimali prevedono 272 °C e 35 minuti come tempo di reazione, con una resa in bio-crude di 57,8%.

I risultati precedentemente discussi si dimostrano interessanti ed una strada percorribile per la produzione di biocombustibili. Tuttavia, bisogna tenere conto anche di altri fattori legati alla coltura di microalghe. Infatti, le microalghe hanno bisogno di acqua e sostanze nutritive come azoto e fosforo per svilupparsi. Per la produzione su scala commerciale sono necessarie grandi quantità di questi componenti. Considerando la reazione di produzione di biomassa presentata da Oswald ne 1988, si stima che per la crescita della biomassa servono 9,2% in massa di azoto e 1,3% in massa di fosforo [41].

Considerando che la domanda mondiale di petrolio nel 2018 è stata di 98,8 milioni di barili al giorno. Uno scenario che vede la produzione di biocombustibili da microalghe tali da soddisfare il 5% della richiesta mondiale, coltivando microalghe con il 40% di lipidi, con un recupero dell'olio del 95% dopo la lavorazione, e assumendo una densità di 0,88 kg/l, nelle condizioni appena descritte per la crescita delle microalghe servirebbe un apporto di azoto pari a 61,4 milioni di tonnellate. Questo valore equivale al 58,9% dell'azoto utilizzato in agricoltura in tutto il mondo nel 2010. Inoltre, sarebbero necessari 8,7 milioni di tonnellate di fosforo e un consumo d'acqua di 2,6 miliardi di m³. Tutto ciò fa pensare quanto complessa sia da percorrere tale via produttiva.

Sulla base delle precedenti considerazioni Eduardo et al. [41] hanno considerato l'idea di coltivare microalghe nelle acque reflue. In questo modo è possibile combinare il trattamento di tali acque e allo stesso tempo vengono sfruttate le sostanze nutritive in esse presenti favorendone la crescita. L'integrazione con il trattamento delle acque reflue può rappresentare un modo per raggiungere la redditività commerciale nella produzione di biocarburanti da microalghe.

4.3.2 Lignina

La biomassa lignocellulosica è emersa come un potenziale substrato per la produzione di biocombustibili. Uno dei principali limiti dell'utilizzo di questa biomassa come materia prima nelle bioraffinerie, è legato a problemi di movimentazione all'interno dell'impianto e di trasporto per l'impianto. Quest'ultima problematica ha un effetto negativo sull'economia della bioraffineria. Ad esempio, è stato segnalato che le bioraffinerie operano sul flusso solo al 20-50% della loro capacità di progettazione con conseguente minore redditività dell'impianto. Pertanto, lo sviluppo di una migliore comprensione della fisica e della meccanica della biomassa lignocellulosica è importante per affrontare i problemi di flusso nelle bioraffinerie e migliorarne l'economia [42].

La biomassa lignocellulosica è composta principalmente da emicellulosa (25-35% in peso), cellulosa (40-45% in peso), lignina (15-30% in peso) e altri componenti (fino al 10% in peso). Feng et al. [43] hanno studiato il processo di liquefazione idrotermale della lignina Kraft in presenza di catalizzatore. I parametri di reazione e la quantità di catalizzatore, sono stati ottimizzati per garantire l'ottenimento della massima resa in bio-crude. La lignina utilizzata è stata estratta dalla biomassa della paglia di grano. I catalizzatori utilizzati sono stati realizzati mediante la tecnica di impregnazione a umido, questi sono realizzati con metalli supportati da materiale mesoporoso (Ni / MCM, Al / MCM-41, Ni-Al / MCM-41). La composizione della lignina utilizzata è rappresentata in tabella 4.7 [43].

Lignina	Analisi elementare (wt. %)					Analisi approssimativa (wt. %)			
	C	H	N	S	O	Umidità	Volatili	Ash	Carbonio fisso
	61,0	7,0	1,7	2,0	28,3	4,0	77,0	3	20,0

Tabella 4.7 Composizione della materia prima

Lo studio è stato realizzato utilizzando un reattore batch da 50 ml. Il reattore è stato caricato con 1g di lignina e 10g di solvente, aggiungendo 100mg di catalizzatore. Il reattore è stato spurgato ottenendo un'atmosfera inerte mediante l'utilizzo di azoto. L'effetto dei catalizzatori sulla liquefazione idrotermale è stato studiato a 280°C per 60 min utilizzando l'etanolo come solvente di reazione. La resa dei prodotti di reazione è mostrata in figura 4.2 [43].

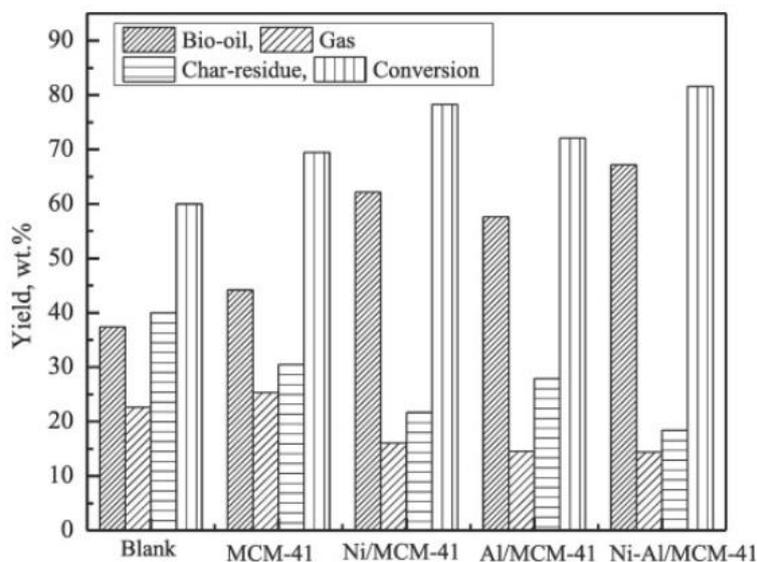


Figura 4.2 Rese dei prodotti di reazione in presenza dei diversi catalizzatori

Il processo senza catalizzatore permette di ottenere una resa in bio-crude del 37,4% in peso, che è aumentata al 44,2% in peso in presenza di MCM-41. È interessante notare come la resa può essere ulteriormente migliorata mediante l'utilizzo di MCM-41 drogato con metallo; ad esempio, è possibile ottenere una resa in bio-crude del 62,2% in peso in presenza di Ni/MCM-41, una resa del 57,6% in peso in presenza di Al/MCM-41 e del 67,2% in peso utilizzando Ni-Al/MCM-41. Dunque, i catalizzatori bimetallici hanno un'influenza positiva sulla depolimerizzazione della lignina.

L'effetto della diversa temperatura di reazione è stato studiato utilizzando il catalizzatore bimetallico, etanolo come solvente e 60 minuti come tempo di reazione. Le temperature studiate sono 250°C e 310°C, i risultati sono stati confrontati con i precedenti ottenuti utilizzando una temperatura di reazione di 280°C. La distribuzione dei prodotti di reazione al variare della temperatura sono mostrati in figura 4.3 [43].

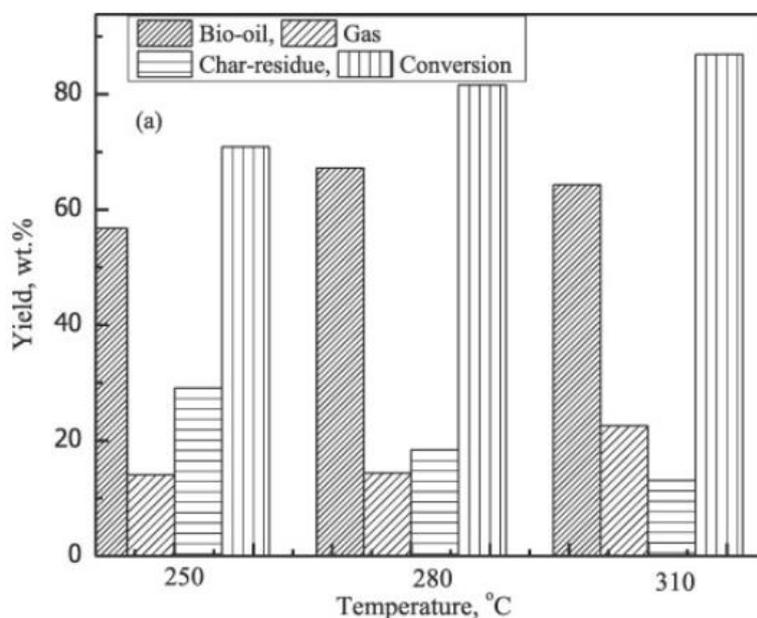


Figura 4.3 Resa dei prodotti di reazione variando la temperatura di processo

I risultati ottenuti evincono una resa in bio-crude del 56,8% in peso operando a 250°C e una resa in bio-crude del 64,3% in peso incrementando la temperatura di reazione a 310°C. la temperatura di 250°C si dimostra insufficiente per operare la depolimerizzazione dei legami della lignina. Tuttavia, incrementando molto la temperatura, operando a 310°C, si verifica un eccessivo cracking della lignina con conseguente aumento della frazione gassosa prodotta. Dunque, è possibile affermare che la temperatura ottimale per massimizzare la resa in bio-crude è di 280°C.

Il tempo di reazione, così come la temperatura, è un parametro fondamentale per l'ottimizzazione del processo e l'ottenimento della massima resa di bio-crude. Lo studio è stato eseguito utilizzando 30 minuti e 90 minuti come tempo di reazione, inoltre i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti durante le prove precedenti con 60 minuti di reazione. I risultati ottenuti sono mostrati in figura 4.4 [43] da cui è possibile notare l'ottenimento di una bassa resa in bio-crude per un tempo di reazione di 30 minuti, dunque tale tempo di reazione risulta insufficiente per la degradazione della matrice.

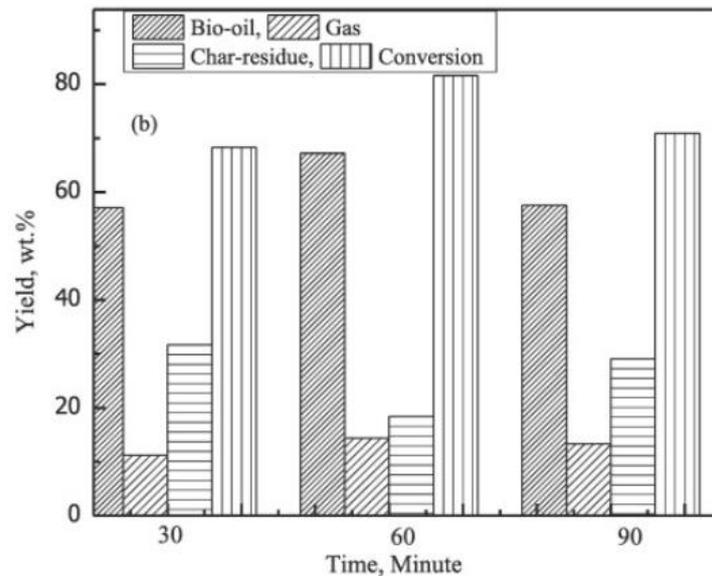


Figura 4.4 Resa dei prodotti di reazione variando il tempo di reazione

Tuttavia, anche per tempi di reazione molto lunghi (90 minuti) si ottengono rese in bio-crude basse. Quest'ultimo risultato è seguito da una resa in bio-char più elevata rispetto quella ottenuta utilizzando un tempo di reazione intermedio pari a 60 minuti; ciò è dovuto all'intensificazione dei processi di re-polimerizzazione. Il tempo di reazione idoneo a massimizzare la resa in bio-crude è pari a 60 minuti.

4.3.3 Fanghi

Il processo di liquefazione idrotermale si rivela molto interessante per applicazioni su biomasse con alto contenuto di umidità. I fanghi ottenuti dalle acque reflue rappresentano un problema, in quanto contengono una serie di inquinanti che non ne permettono lo smaltimento se non dopo un processo di trattamento. A tale scopo risulta interessante processare tali acque utilizzando l'HTL, in modo da ottenere una purificazione e allo stesso tempo recuperare il carbonio in esse contenuto.

I fanghi di depurazione possono essere trovati nelle aree urbane come flusso di rifiuti degli impianti di trattamento delle acque. Rappresenta una materia prima sostenibile per il processo HTL con un valore basso, o addirittura negativo. Inoltre, la disponibilità di tali fanghi è importante, basti pensare che negli Stati Uniti vengono prodotti circa 14 tonnellate di fanghi secchi all'anno, di cui solo il 50% viene utilizzato in modo benefico, tra cui digestione anaerobica o per l'applicazione come fertilizzante; il resto viene incenerito per motivi di sicurezza [44]. Sicuramente il trattamento, allo stato dell'arte, affermato per la gestione di tali fanghi è la digestione anaerobica, con conseguente produzione di biogas. Tuttavia, la digestione anaerobica soffre di tempi di permanenza molto lunghi, da alcuni giorni a settimane, che richiedono vasche di digestione di grandi dimensioni, producendo grandi volumi di digestato che contiene ancora una percentuale significativa di carbonio. In fine, l'utilizzo del digestato come ammendante agricolo è oggetto di controversie, a causa della presenza di microinquinanti organici come prodotti farmaceutici, per la cura personale, pesticidi etc.

Il processo HTL può offrire una potenziale soluzione per affrontare sia il recupero del carbonio sia l'eliminazione di una parte dei microinquinanti presenti nei fanghi. Thomsen et al. [44] hanno studiato l'HTL dei fanghi di depurazione in condizioni realistiche previste negli impianti HTL industriali in termini di tempo di permanenza, velocità di riscaldamento e temperatura,

utilizzando un approccio con flusso continuo. I fanghi utilizzati sono stati raccolti nell'impianto di trattamento delle acque reflue nella città di Viborg in Danimarca. Per incrementare il contenuto di sostanza secca, sono stati filtrati mediante un filtro a tamburo rotante a vuoto.

La torta di fanghi ottenuta dalla filtrazione è stata trasferita in un miscelatore da 1 m³ per omogenizzare il suo contenuto di sostanza secca. Successivamente, è stata aggiunta acqua filtrata per ridurre il contenuto di sostanza secca dal 19% al 16%, in modo da migliorare la pompabilità di tali fanghi al reattore. Il reattore ha una capacità di 19 l, ed è costituito da un sistema tubolare di 140 m di lunghezza e un diametro di 14,2 mm. Il reattore impiega uno scambiatore di calore in controcorrente a doppio tubo in cui i prodotti dell'HTL preriscaldano il liquame alimentato. Sono state studiate tre temperature differenti, rispettivamente 300, 325 e 350°C. I profili di temperatura e il tempo di permanenza con le tre diverse temperature è mostrato in figura 4.5 [44].

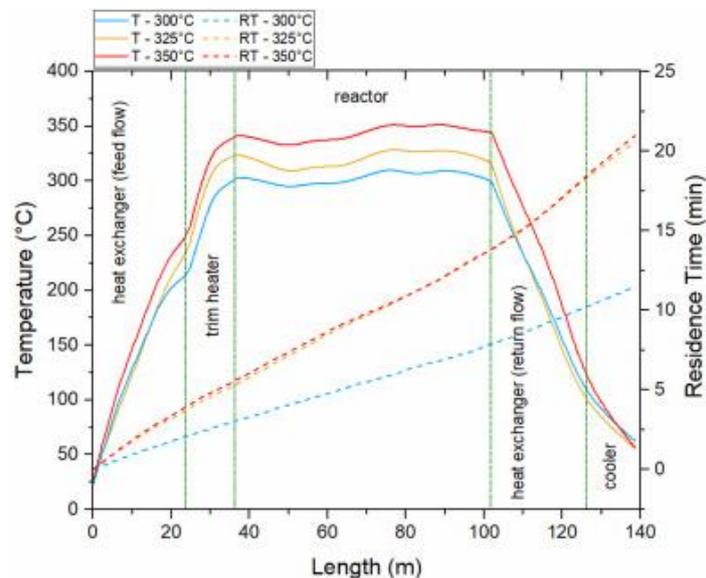


Figura 4.5 Profili di temperatura e tempo di residenza nel reattore

La portata durante la prova a 300°C è stata maggiore rispetto le altre due prove, con un conseguente tempo di residenza inferiore. Il tempo di permanenza è stato valutato ipotizzando che la variazione di densità della sospensione, dovuta alle diverse temperature nel reattore, segua la densità dell'acqua a diverse temperature e pressioni. La densità della sospensione alimentata è stata calcolata tenendo conto del contenuto di sostanza secca assumendo una densità per i solidi di 500 kg/m³. La figura 4.6 [44] riporta l'analisi elementare dei tre bio-crude ottenuti alle diverse temperature. Il contenuto di ceneri nel bio-crude è basso nei tre casi poiché sono state rimosse mediante filtrazione del bio-crude. All'aumentare della temperatura si può osservare un chiaro incremento del potere calorifico superiore del bio-crude ottenuto. Ciò è principalmente dovuto alla riduzione del contenuto di ossigeno.

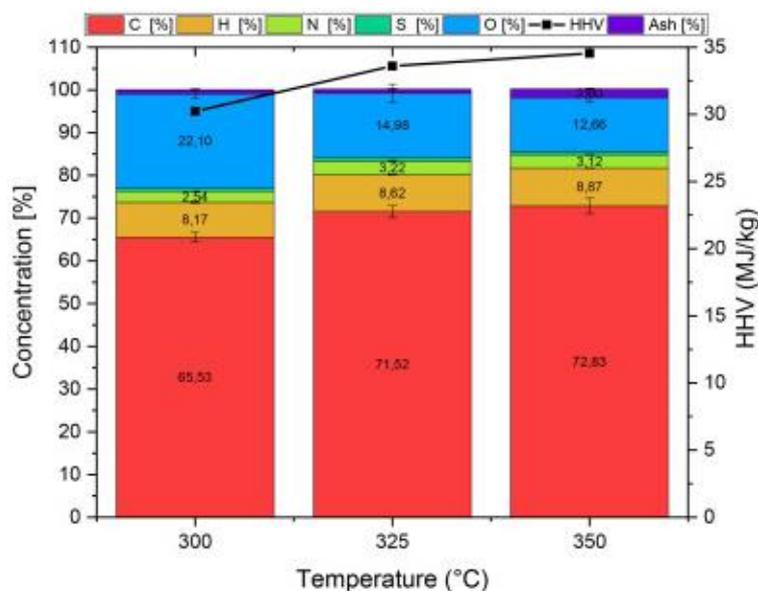


Figura 4.6 Composizione elementare del bio-crude ottenuto a diverse temperature

Per ogni temperatura è stata definita una finestra di 1 h per analizzare i risultati sperimentali e per la caratterizzazione bio-crude. I risultati ottenuti sono esposti nella tabella 4.8 [44]. La resa in bio-crude varia dal 28% in peso a 300°C a un massimo del 64% in peso a 325°C. Tuttavia, prendendo in considerazione il contenuto di solidi e umidità del bio-crude, la resa effettiva più elevata raggiunta è pari al 41% in peso ottenuta a 325°C.

Temperatura	°C	300	325	350
Flow rate	L/h	94 ± 0,3	43 ± 0	39 ± 0
Contenuto sostanza secca	(wt. %)	16 ± 1,4	16 ± 1,4	16 ± 1,4
Resa in bio-crude (come ricevuto)	(wt. %)	28,1 ± 0,4	64,1 ± 0,9	53,4 ± 0,8
Resa in bio-crude (senza umidità)	(wt. %)	23,6 ± 0,5	53,0 ± 1,1	45,5 ± 1,0
Resa in bio-crude (senza solidi)	(wt. %/)	17,1 ± 0,5	40,8 ± 1,2	31,8 ± 0,9
HHV del bio-crude (senza solidi)	(MJ/kg)	30,2 ± 0,6	33,6 ± 0,2	34,6 ± 0,4
Energia nel bio-crude	(kW, dry)	22,3 ± 3,1	26,9 ± 3,2	19,2 ± 2,5
Efficienza termica	(%)	27,0 ± 1,3	69,3 ± 2,4	55,6 ± 2,2
Richiesta energetica reattore	(kW)	2,3 ± 0,01	2,0 ± 0,3	4,2 ± 0,1
Richiesta energetica della pompa principale	(kW)	0,86	0,40	0,36
Efficienza totale	(%)	24,1 ± 1,2	57,4 ± 2,2	41,2 ± 0,4
EROI	-	2,2 ± 0,2	3,4 ± 0,2	1,6 ± 0,1

Tabella 4.8 Resa e HHV del bio-crude a diverse temperature di reazione

Alla temperatura di 325°C corrisponde anche un HHV relativamente alto pari 33,6 MJ/kg; il che comporta la massima efficienza termica intesa come recupero di energia chimica ed è pari al 69%. Prendendo in considerazione la quantità di energia richiesta per riscaldare il reattore, pompare la sospensione alla pressione richiesta e raggiungere la temperatura di 325°C si ottiene un'efficienza totale del 57%. A questo punto, confrontando la quantità di energia prodotta come bio-crude con l'energia necessaria per il calore e il pompaggio, è possibile calcolare l'energia restituita sull'energia spesa (EROI). Ciò si traduce in un rapporto di 3,4 alla temperatura di 325°C, il che significa 3,4 volte più energia prodotta come bio-crude rispetto quanto investito per l'elaborazione.

Questo rapporto scende a 2,2 operando a 300°C e ancora a 1,6 a 350°C. uno studio precedente che utilizzava la stessa materia prima e lo stesso reattore a 350°C ma con un contenuto di solidi sospesi del 4%, rispetto al 16% di questo studio, si è ottenuto un EROI di 0,5. Ciò evidenzia l'importanza dell'utilizzo di fanghi ad alto contenuto di frazione solida secca. Complessivamente da tale studio è possibile affermare che la temperatura ottimale per la conduzione di un processo continuo che utilizzi fanghi, con frazione solida al 16%, è di 325°C.

5. Co-liquefazione idrotermale

Torna all'indice 

La co-liquefazione idrotermale recentemente ha attratto l'interesse di molti ricercatori. La biomassa spesso risulta ingombrante per lo stoccaggio, inoltre possiede una bassa densità energetica e la sua produzione può dipendere fortemente dalla stagionalità. Dunque, può risultare difficoltoso garantire la raccolta di una quantità sufficiente di un'unica biomassa, tale da rendere economicamente sostenibile la produzione complessiva.

In questo senso la co-liquefazione può fornire una soluzione logistica e ai costi ad essa associati per il trasporto e lo stoccaggio. Un altro beneficio è legato all'incremento della resa in bio-crude dovuto all'istaurazione di effetti sinergici tra le biomasse utilizzate, poiché regolando la composizione biochimica della miscela si possono modificare, quindi ottimizzare, le proprietà chimico-fisiche del prodotto finale.

In alcuni casi, come per i fanghi di depurazione, l'umidità della biomassa è molto elevata. La percentuale di solidi ottimale per eseguire il processo HTL è tra il 15 e il 30%, poiché al di sotto di tali concentrazioni la sostenibilità del processo non è garantita. Nel caso dei fanghi, la percentuale di solidi è pari al 5%, aggiungere un'ulteriore biomassa che presenta un basso valore di umidità, come biomassa lignocellulosica, permette di incrementare la frazione di solidi presente nell'alimentazione al reattore. Allo stesso modo per facilitare la movimentazione dei fanghi lignocellulosici in un processo HTL continuo, possono essere addizionati fanghi di microalghe o macro-alghe i quali presentano un'elevata umidità.

Gli effetti riscontrati nel processo di co-liquefazione sulla resa in bio-crude sono comunemente definiti come la differenza tra la resa ottenuta dalla miscela e la resa media della frazione di massa, calcolata dalla resa della singola materia prima. L'effetto è definito sinergico se la differenza ha segno positivo, antagonista se ha un segno negativo e additivo se la differenza è uguale a zero.

5.1 Esempio di co-liquefazione idrotermale

Da un punto di vista economico, la co-liquefazione ha un ulteriore vantaggio, una significativa riduzione dei costi logistici associati alla raccolta e al trasporto della materia prima. Inoltre, la biomassa è voluminosa, ha una bassa densità di energia e può variare in base alla stagione. Dunque, può essere difficile raccogliere una quantità sufficiente di un tipo di biomassa in una regione per rendere economicamente sostenibile la produzione complessiva.

Yang et al. [45] ha valutato la possibilità di effettuare la co-liquefazione dello Spent Coffee Grounds (SCG) con una serie di materie prime lignocellulosiche, ovvero carta filtro, gambo di mais e corteccia di pino bianco. Lo studio ha lo scopo di evidenziare eventuali effetti sinergici tra queste materie prime, in modo da incrementare la resa in bio-crude e quindi migliorare la redditività economica complessiva del processo HTL. La tabella 5.1 [45] riporta la composizione delle materie prime utilizzate.

	SCG	Carta filtro	Gambo di mais	Pino bianco
Analisi approssimativa				
Frazione volatile	75,2	79,4	68,9	70,5
Ash	1,1	0,5	2,4	1,1
Composizione elementare				
C	51,4	50,1	44,4	42,7
H	7,7	6,2	6,3	6,8
N	2,1	0,2	0,5	0
O	38,8	43,5	48,9	50,5
Composizione chimica				
Olocellulosa	61,4	91,5	67,9	44,1
Proteine	13,0	1,2	3,1	-
Estratti	10,5	7,3	1,3	5,1
Lignina	27,7	0,7	18,6	49,7

Tabella 5.1 Composizione delle biomasse utilizzate

Gli esperimenti di co-liquefazione sono stati condotti utilizzando un'autoclave in acciaio inossidabile da 100 cm³. Per ogni corsa sperimentale, SCG e diverse biomasse lignocellulosiche sono state miscelate con acqua distillata per creare un impasto di materia prima con un rapporto massa acqua/ materia prima di 5:1. Nel reattore viene caricato un totale di 60 g di sospensione costituita da 10g di solidi e 50g di acqua distillata. Il reattore viene pressurizzato alla pressione iniziale di 0,5 MPa mediante azoto e riscaldato fino alla temperatura preimpostata, la pressione finale è nell'intervallo di 5-10 MPa a seconda della temperatura di reazione. Il tempo di reazione utilizzato è di 10 minuti.

La temperatura risulta anche in questo caso il parametro maggiormente determinante sulla distribuzione dei prodotti finali. La temperatura è stata studiata nel range di 225-325°C con intervalli di 25°C. La figura 5.1 [45] mostra la resa dei prodotti di reazione delle tre combinazioni delle biomasse utilizzate, al variare della temperatura di reazione.

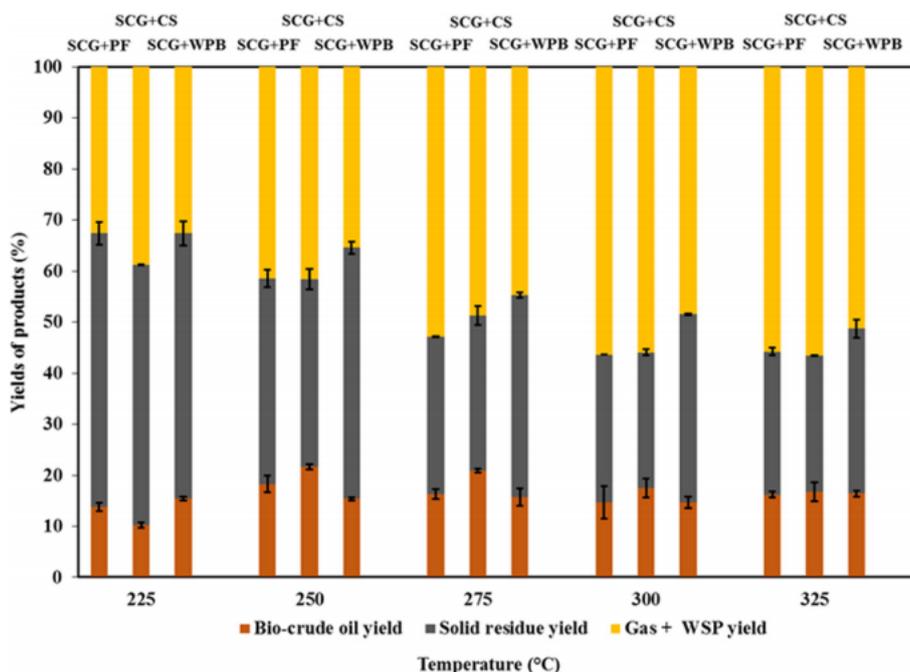


Figura 5.1 Resa dei prodotti di reazione al variare della temperatura

Il rapporto in massa delle tre coppie di biomassa è del 50%. In generale con un incremento della temperatura di reazione da 225°C a 325°C, le rese dei diversi prodotti ottenuti hanno presentato tendenze differenti. Passando da 225°C a 250°C si osserva un incremento della resa in bio-crude, tuttavia incrementando ancora la temperatura fino a 325°C si osserva un decremento della produzione di bio-crude. La natura recalcitrante della lignina necessita di temperature di reazione più elevate. Ciò nonostante, una temperatura troppo alta potrebbe decomporre ulteriormente i composti intermedi del bio-crude, favorendo la produzione di composti a catena corta solubili in acqua con conseguente riduzione della resa in bio-crude. Dalla figura 5.1 si può osservare come la combinazione di SCG e gambi di mais sia la più adatta ad un processo di co-liquefazione perché fornisce la più alta resa di bio-crude. La resa in bio-crude ottenuta dalla combinazione di SCG con gambi di mais risulta pari a 21,6%, 20,1% e 17,5% rispettivamente a 250°C, 275°C e 300°C, che risultano tutte superiori a quelle ottenute con le altre combinazioni di SCG e materiale lignocellulosico. La combinazione che fornisce la resa maggiore in residuo solido è quella di SCG con pino bianco. Ciò è dovuto alla maggiore frazione di lignina contenuta nel pino bianco che rende tale matrice difficile da decomporre.

Le figure sottostanti 5.2, 5.3, 5.4 [45] presentano l'effetto di vari rapporti di massa della combinazione di SCG con le tre biomasse lignocellulosiche ad una temperatura operativa di 250°C e con l'aggiunta del 5% di NaOH come catalizzatore. In tali grafici con PF viene indicata la carta da filtro, con CS i gambi del mais e con WPB il legno di pino bianco.

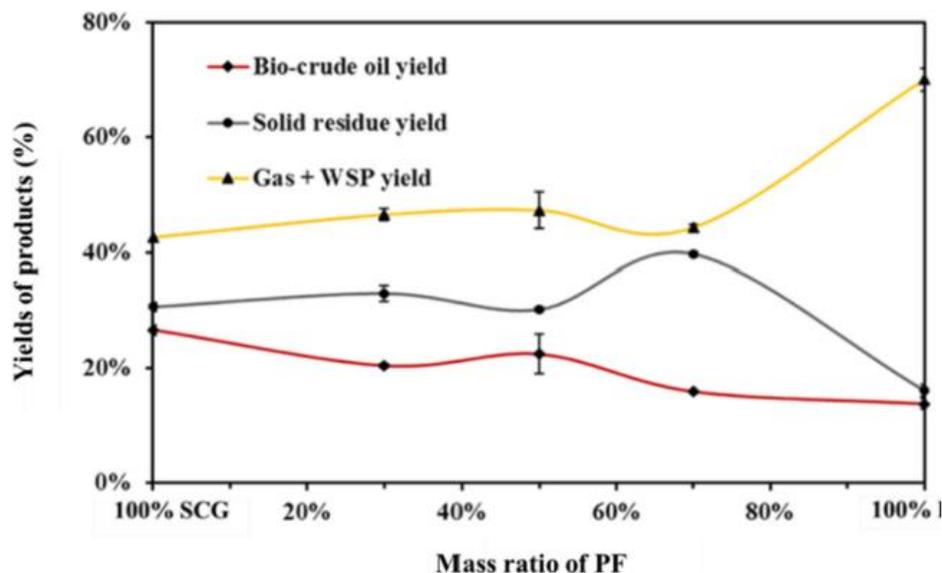


Figura 5.2 Resa dei prodotti direzione al variare della composizione SCG-carta filtro

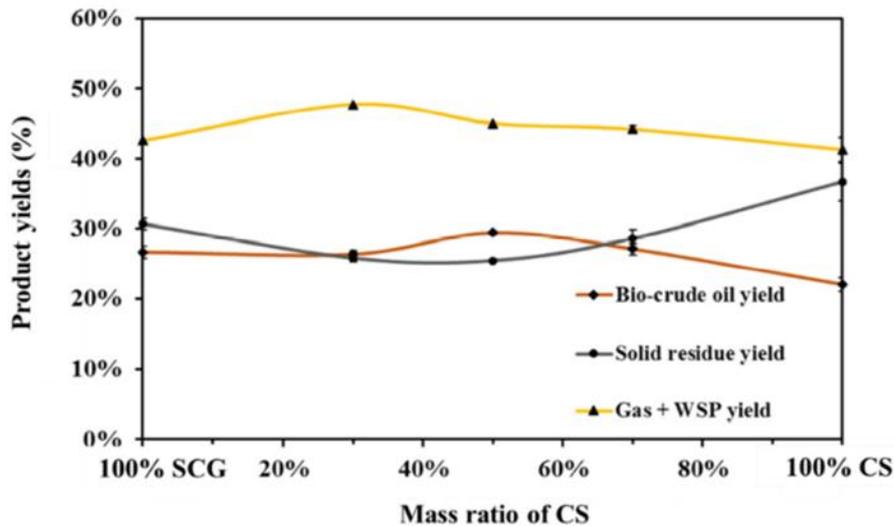


Figura 5.3 Resa dei prodotti direzione al variare della composizione SCG-gambi del mais

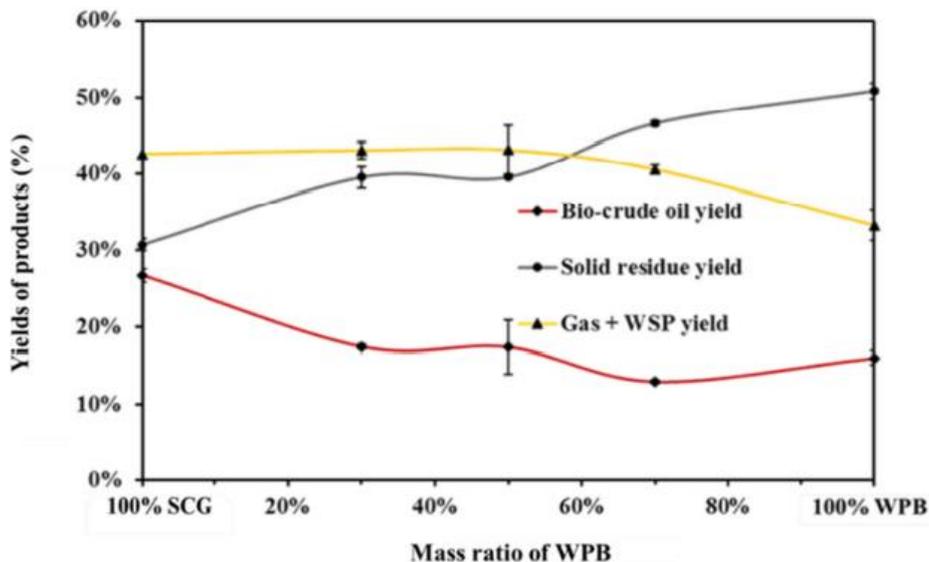


Figura 5.4 Resa dei prodotti direzione al variare della composizione SCG-pino bianco

Il risultato che si evidenzia da questa analisi è che l'incremento della frazione di carta da filtro riduce la resa in bio-crude. Ciò è comprensibile perché la resa in bio-crude di HTL di SCG puro è superiore a quella di PF puro, quindi, una percentuale più alta di SCG nella materia prima mista consente una resa più elevata di bio-crude. La resa di bio-char ottenuta dal processo di co-liquefazione è rimasta costante al 31% quando il rapporto in massa della carta da filtro è aumentato dallo 0% al 50%. Invece, quando il rapporto in massa della carta da filtro è stato ulteriormente aumentato al 100%, la resa in bio-char incrementa passando dal 31% a 39,7%. Al contrario, la resa di gas è aumentata in modo significativo dal 44,3% al 70,1% con un aumento della proporzione della carta da filtro dal 70% al 100%, che potrebbe derivare dalla decomposizione dell'alto contenuto di olocellulosa in composti idrosolubili. Le migliori prestazioni sono state ottenute per la miscela di materie prime composta dal 50% SCG e 50% gambi di mais, alla quale la resa in bio-crude ha raggiunto il valore più alto del 29,7% nell'ambito sperimentale di questo studio, dimostrando un miglioramento nella formazione di bio-crude. I risultati indicano fortemente l'esistenza di un effetto sinergico significativamente positivo tra SCG e i gambi di mais nel processo di co-liquefazione.

6. Reattore a microonde (MW)

Torna all'indice 

Il reattore a microonde si basa sull'utilizzo di onde elettromagnetiche con frequenze comprese tra 0,3 e 300 GHz. La frequenza operativa standard di un reattore assistito da microonde è di 2,45 GHz, il che significa che la direzione del campo elettromagnetico cambia direzione 2,45 miliardi di volte al secondo. Quando vengono trasmesse le microonde, la direzione del campo elettromagnetico costantemente fluttuante si traduce in un allineamento e riallineamento continuo dei dipoli nel substrato polare, con conseguente riscaldamento.

Attualmente, vi sono tre diversi tipi di sistemi a microonde: multimodali, monomodali e a onde mobili. L'applicazione dei sistemi monomodali e multimodali è molto limitata a causa di un riscaldamento non uniforme offerto da tali sistemi dovuto alla generazione di microonde stazionarie e sono fortemente dipendenti dalla frequenza e dalle proprietà dielettriche del campione. Queste caratteristiche negative potrebbero non essere critiche in caso di essiccazione o scongelamento, ma sono fondamentali per il controllo delle reazioni chimiche. Mentre, il sistema a onde mobili permette di ottenere un riscaldamento uniforme.

L'utilizzo di un reattore a microonde promuove la resa in prodotti e abbrevia il tempo di reazione. La liquefazione idrotermale assistita da microonde è una via promettente per la produzione di bio-crude grazie all'integrazione della chimica verde con la bioraffineria sostenibile. Infatti, il processo HTL utilizza acqua come mezzo di elaborazione verde, l'irradiazione a microonde come metodo di riscaldamento efficiente dal punto di vista energetico e la biomassa come materia prima rinnovabile, che ben si allinea con tre principi chiave tra i dodici principi della chimica verde. Ovvero, solvente più sicuro, efficienza energetica e utilizzo di materie prime rinnovabili.

6.1 Vantaggi dell'utilizzo di un reattore MW

L'uso di reattori a microonde per condurre reazioni idrotermali a temperatura moderata e pressione elevata è una tecnologia emergente. Tenendo presente che l'acqua è molto efficace nell'assorbimento dell'energia fornita da microonde, la combinazione della liquefazione idrotermale con il riscaldamento assistito da microonde offre una nuova alternativa promettente per il trattamento di diverse biomasse.

I processi assistiti da microonde offrono numerosi vantaggi rispetto ad un sistema di riscaldamento convenzionale. La velocità di reazione risulta incrementata, inoltre si registra un miglioramento delle rese e selettività del prodotto e riduzione delle reazioni collaterali indesiderate [46]. Il riscaldamento è caratterizzato da una distribuzione uniforme del calore e senza contatto, un riscaldamento rapido e un basso consumo energetico, a differenza del riscaldamento convenzionale dove il materiale in oggetto viene riscaldato per conduzione, con trasferimento di calore convettivo dalla parete del reattore alla superficie del materiale e quindi al nucleo del materiale.

In letteratura sono presenti diversi studi riguardo l'utilizzo di reattore assistito da microonde nel processo HTL. I risultati ottenuti rivelano un'elevata associazione tra il metodo di riscaldamento e il substrato utilizzato. Complessivamente il metodo di riscaldamento non incide, in modo rilevante, sul prodotto finale. Una discriminante tra i due metodi di riscaldamento, convenzionale o microonde, potrebbe essere legata ad uno studio relativo al costo di investimento e gestione nei due casi.

6.2 HTL, confronto tra reattore MW e convenzionale

La biomassa è composta principalmente da quattro componenti ovvero: proteine, lipidi, saccaridi e lignina, e le diverse biomasse posseggono frazioni ampiamente differenti di questi componenti. I processi di degradazione dei diversi composti, nel processo HTL, è differente e si possono osservare delle interazioni tra i composti. Per valutare l'influenza del metodo di riscaldamento sulla resa in bio-crude è meglio operare con componenti modello invece che con la biomassa. A tale proposito lo studio condotto da Yang et al. [47] ha utilizzato come composti modello la proteina di soia, una miscela di cellulosa e xilano (50/50 in massa), lignina alcalina e olio di soia. Lo studio è stato eseguito utilizzando sei miscele binarie, quattro miscele ternarie e una quaternaria, sottoponendole al processo HTL assistito da microonde in modo da evidenziare eventuali azioni sinergiche tra i composti miscelati. Le stesse miscele sono state anche analizzate utilizzando un riscaldamento convenzionale del reattore, in modo da confrontare i risultati.

È stato utilizzato un reattore a microonde PRO Multi-wave di Anton Parr GmbH. Per ogni prova sperimentale sono stati caricati nel reattore 3g di miscela da trattare e 33g di acqua distillata, ottenendo un'alimentazione con carico solido dell'8,3% in peso. I parametri operativi utilizzati sono stati i seguenti [47]:

- Velocità di riscaldamento di 10°C/min;
- Temperatura di reazione di 270°C;
- Tempo di reazione di 20 min;

Le prove sono state comparate con i risultati ottenuti dal processo HTL condotto in autoclave utilizzando un sistema di riscaldamento convenzionale. I parametri utilizzati sono i medesimi del processo assistito da microonde.

Il primo studio è stato eseguito sui singoli componenti modello. I risultati ottenuti attraverso il processo HTL assistito da microonde sono riportati nella tabella 6.1 [47].

	Proteine	Saccaridi	Lignina	Lipidi
Bio-crude	16,3 ± 0,9	10,2 ± 1,6	2,7 ± 0,8	103,8 ± 0,2
Bio-char	16,3 ± 1,4	35,0 ± 0,8	18,5 ± 0,9	0,4 ± 0,1
Fase acquosa	57,5 ± 0,5	46,5 ± 0,0	73,8 ± 2,3	-9,2 ± 2,0
Fase gassosa	10 ± 0,0	8,3 ± 2,4	5,0 ± 2,4	5,0 ± 2,4

Tabella 6.1 Prodotti di reazione, HTL assistito da microonde, dei composti modello

È interessante notare la resa in bio-crude ottenuta dal processo utilizzando i lipidi, questa si attesta ad un valore maggiore del 100% seguita da una resa della frazione acquosa negativa. Questo risultato è dovuto al fatto che il processo HTL, assistito da microonde di biomassa lipidica, consuma acqua per idrolizzare i lipidi in intermedi con conseguente incremento della resa in bio-crude oltre il 100%. La figura seguente, 6.1 [47], compara i risultati ottenuti dal processo HTL assistito da microonde, esposti nella tabella 6.1, con i risultati ottenuti utilizzando un sistema di riscaldamento convenzionale.

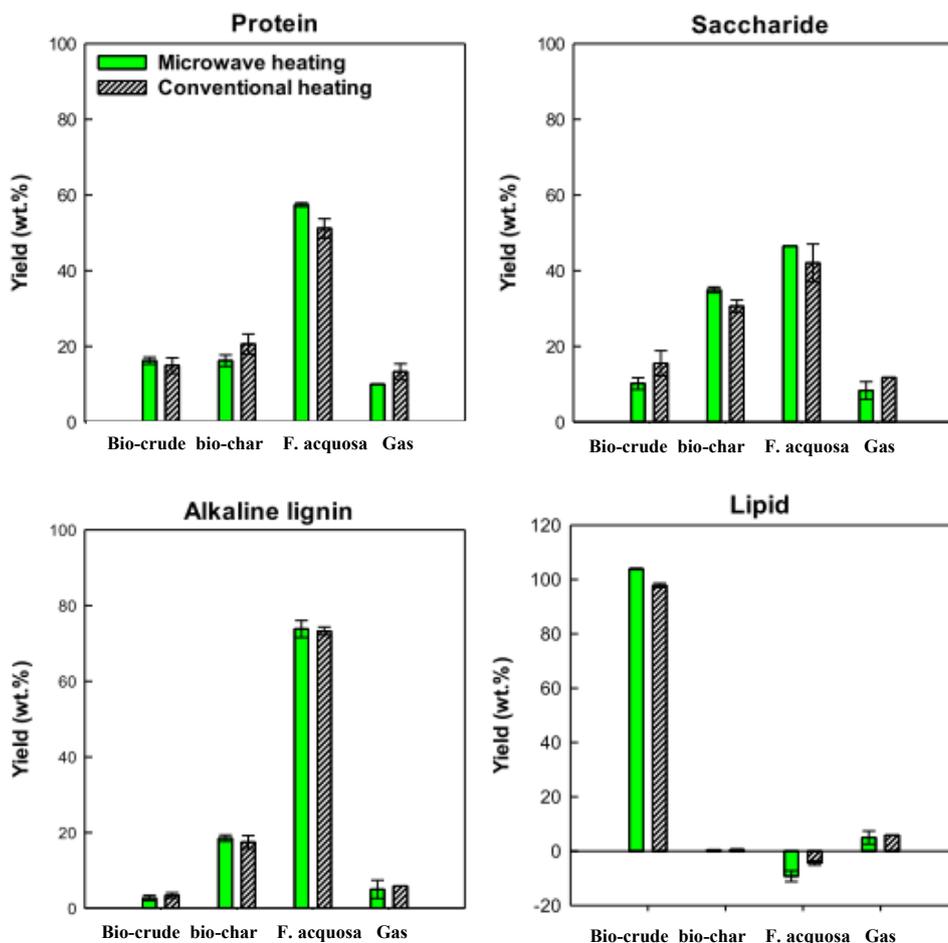


Figura 6.1 Resa dei vari prodotti di reazione, ottenuta con i due sistemi di riscaldamento

Dalla figura 6.1 si evince che il trattamento delle proteine con i due sistemi di riscaldamento, convenzionale e microonde, fornisce pressoché la stessa resa in bio-crude ed una resa maggiore della fase acquosa utilizzando il riscaldamento a microonde. Ciò suggerisce che l'irradiazione delle microonde promuove la decomposizione delle proteine in prodotti in fase acquosa. La composizione chimica del bio-crude ottenuta con i due metodi risulta invariata. Il processo a microonde di saccaridi ha generato una resa inferiore di bio-crude e una resa maggiore di bio-char rispetto al processo condotto con riscaldamento convenzionale. Quest'ultimo risultato può essere dovuto ad un processo di re-polimerizzazione intensivo degli intermedi di decomposizione del saccaride, innescati dalle microonde. I risultati ottenuti per la lignina sono circa uguali per i due metodi di riscaldamento. Invece, l'utilizzo di un sistema di riscaldamento a microonde per i lipidi permette di incrementare la resa in bio-crude rispetto ad un sistema convenzionale, sebbene la ragione di ciò rimanga poco chiara.

Lo studio successivo condotto da Yang et al. [47] ha previsto l'analisi dei risultati ottenuti con i due metodi di riscaldamento e utilizzando le possibili combinazioni binarie e ternarie dei componenti modello; in fine anche il risultato ottenuto utilizzando una miscela quaternaria dei componenti modello. Questi studi hanno permesso di mettere in relazione le interazioni tra i diversi composti modello, evidenziando eventuali effetti sinergici e valutare l'influenza del metodo di riscaldamento sulla ripartizione dei prodotti finali. Dai risultati ottenuti è possibile affermare che vi è una relazione tra il metodo di riscaldamento e la biomassa utilizzata. In alcuni casi le microonde incrementano la re-polimerizzazione favorendo la produzione di bio-char, in

altri migliora la resa del bio-cure. Tuttavia, si può affermare che non esiste una via preferenziale. La scelta della modalità di riscaldamento quindi dipenderà da altri fattori.

La figura 6.2 [47] riporta la distribuzione dei prodotti di reazione quando vengono utilizzate diverse materie prime, comparando i risultati ottenuti con i due metodi di riscaldamento.

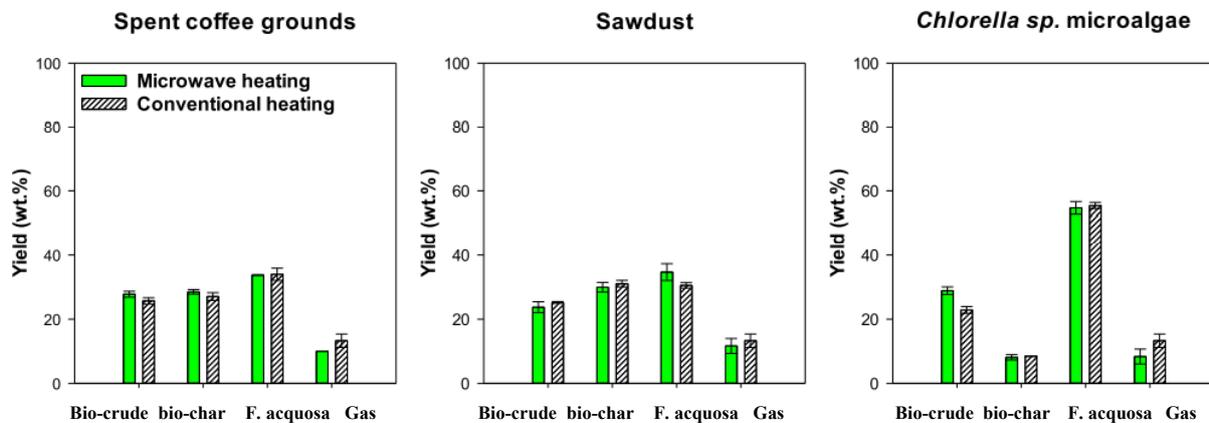


Figura 6.2 Resa dei diversi prodotti, confronto tra i due metodi di riscaldamento

La resa dei prodotti di reazione degli Spent Coffee Grounds rimane circa invariata con i due metodi di riscaldamento, così come la composizione chimica del bio-crude ottenuto. Per lo spent coffee grounds il metodo di riscaldamento risulta dunque irrilevante. L'effetto del metodo di riscaldamento adottato per la segatura presenta un comportamento analogo a quello dello spent coffee grounds. Non è possibile affermare la stessa cosa per quanto riguarda il trattamento di microalghe. Quest'ultimo caso evidenzia un effetto positivo, per la resa in bio-crude, per un processo assistito da microonde. Dunque, l'irradiazione microonde ha promosso la produzione di bio-crude.

Almudena et al. [48] ha studiato il processo HTL assistito da microonde del residuo solido derivato dalla produzione della birra, noto come brewer's spent grains. La composizione media di tale frazione solida essiccata prevede il 12-25% in peso di cellulosa, 22-40% in peso di emicellulosa, 4-28% in peso di lignina, 14-27% in peso di proteine e 4-13% in peso di lipidi. Approssimativamente, si stima che durante la produzione di 100 litri di birra vengono generati 45 kg di residui solidi, equivalenti a 87 milioni di tonnellate annue prodotte in tutto il mondo.

Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando un reattore batch assistito da microonde in presenza di catalizzatore Ni-Co / Al-Mg co-precipitato. Questo catalizzatore è stato selezionato tenendo conto delle sue buone prestazioni e stabilità durante il processo di upgrading del bio-crude ottenuto da biomassa lignocellulosica. Ogni corsa sperimentale ha previsto una carica di biomassa pari a 20 g e 400 ml di acqua deionizzata oltre che quantità variabili di catalizzatore. La tabella 6.2 [48] riporta le condizioni operative adottate per ogni corsa sperimentale ed i risultati ottenuti della distribuzione dei prodotti finali. Nella tabella 6.2 sono riportate, per le varie prove sperimentali, la composizione chimica del bio-crude, l'analisi elementare del bio-crude, la composizione chimica della fase acquosa e l'analisi elementare del bio-char.

Corsa sperimentale		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17-20	21	22	23	24	25	26	27	28			
T (°C)	180	250	180	250	180	250	180	250	180	250	180	250	180	250	180	250	250	215	180	250	215	215	215	215	215	215			
P (bar)	50	50	130	130	50	50	130	130	50	50	130	130	50	50	130	130	130	90	90	90	90	90	90	90	90	90			
t (h)	0	0	0	0	2	2	2	2	2	0	0	0	0	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
W _{cat} /W _{bio} (g/g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00	0,25		
Risultati globali, distribuzione dei prodotti di reazione																													
Conversione totale (%)	32,13	56,31	37,70	56,38	53,08	64,54	55,32	63,47	34,84	59,20	35,21	59,97	56,47	67,27	66,34	67,53	57,67 ± 0,56	56,01	68,36	56,51	56,96	63,58	57,07	55,70	56,66				
Resa in gas (%)	14,09	19,26	12,96	18,18	22,94	31,52	19,00	25,01	15,70	21,71	10,74	17,36	26,08	32,58	13,58	25,32	22,39 ± 0,92	16,69	28,03	24,53	18,25	21,84	24,52	19,72	22,94				
Resa prodotto liquido (%)	9,29	30,21	16,39	31,58	24,90	25,37	31,16	30,00	15,29	31,15	19,15	35,61	25,46	25,59	47,53	33,12	28,07 ± 1,43	36,07	34,26	24,54	31,49	28,51	25,47	29,24	26,52				
Resa Bio-crude (%)	8,75	6,85	8,35	6,62	5,23	7,65	5,15	8,46	3,86	6,34	5,32	7,00	4,93	9,10	5,23	9,08	7,21 ± 0,90	3,25	6,06	7,45	7,21	13,23	7,09	6,74	7,20				
Composizione chimica del bio-crude (% Area)																													
Fenoli	0,00	4,41	0,00	0,00	2,90	25,94	5,63	11,28	0,00	9,11	0,00	7,13	15,81	1,49	4,75	1,52	6,14 ± 1,67	9,91	5,65	7,03	0,00	0,00	6,79	5,76	7,68				
Chetoni	0,00	20,49	0,00	2,38	3,91	29,72	6,83	49,60	0,00	17,58	0,00	16,07	29,45	66,13	27,69	44,30	65,29 ± 2,41	26,23	40,84	67,59	80,14	0,00	43,32	49,32	54,84				
Aldeidi	0,00	6,79	0,00	7,14	9,73	0,00	56,97	0,00	10,38	0,00	10,34	15,79	7,17	7,43	7,13	2,82 ± 0,19	13,49	1,53	10,91	0,00	0,00	1,54	2,93	3,29					
Acidi carbossilici	0,00	3,94	0,00	10,13	7,76	0,00	8,62	1,31	0,00	14,09	0,00	10,06	9,76	1,49	14,86	1,92	13,36 ± 0,76	10,07	1,88	15,00	8,62	0,00	1,99	3,61	18,13				
Composti dell'azoto	0,00	62,96	0,00	65,99	75,71	35,97	21,96	36,28	0,00	48,63	0,00	52,08	29,19	20,43	45,27	42,03	22,39 ± 2,94	40,30	45,46	14,48	6,88	0,00	46,36	34,86	16,05				
Analisi elementare e HHV del bio-crude																													
C (wt. %)	15,09	57,71	27,12	58,03	58,50	60,88	58,28	61,01	26,44	58,42	14,6	54,07	58,66	61,21	58,55	61,37	59,35 ± 0,64	59,12	61,28	59,57	57,92	34,82	60,00	59,36	59,65				
H (wt. %)	9,30	5,89	7,97	5,50	5,42	6,70	5,11	6,95	7,89	6,01	9,58	6,41	5,76	7,17	5,97	7,21	6,23 ± 0,17	6,06	6,93	6,75	6,23	7,06	6,88	6,04	6,62				
N (wt. %)	0,96	2,82	1,64	2,58	2,73	5,48	2,64	5,50	1,38	3,19	0,91	3,30	3,11	5,60	2,96	5,44	4,62 ± 0,11	2,73	5,60	4,45	4,65	2,56	5,01	3,76	4,26				
O (wt. %)	76,65	33,58	63,26	33,89	33,36	26,94	33,96	26,53	64,29	32,37	75,36	36,21	32,43	26,01	32,52	25,98	29,81 ± 0,81	32,09	26,19	29,22	62,39	55,56	26,61	30,79	29,47				
HHV (MJ/kg)	849	23,57	12,29	23,20	23,31	26,28	22,82	26,66	11,85	24,08	8,58	22,64	23,87	27,04	24,06	27,15	24,90 ± 0,48	24,42	26,77	26,66	21,04	14,69	26,23	24,60	25,51				
Composizione chimica della frazione acquosa (su base secca, C-wt. %)																													
Oligosaccaridi > DP6	98,23	57,90	93,02	66,63	89,69	93,08	97,65	98,14	99,35	80,06	99,49	97,85	95,53	97,25	95,45	97,34	98,39 ± 0,20	90,79	97,62	98,47	98,47	87,40	98,43	96,06	98,73				
Oligosaccaridi DP2-6	1,42	1,05	5,81	1,88	0,63	0,00	0,13	0,00	0,01	4,98	0,01	0,09	1,57	0,00	1,91	0,00	0,01 ± 0,00	6,06	0,00	0,01	0,01	9,86	0,00	0,00	0,02				
Saccaridi	0,24	7,01	0,76	5,36	1,71	0,74	0,68	0,35	0,28	4,83	0,21	0,86	0,46	0,43	0,54	0,38	0,27 ± 0,07	1,03	0,42	0,27	0,31	1,31	0,20	0,23	0,30				
Acidi carbossilici	0,07	7,07	0,13	3,01	1,39	0,55	0,20	0,15	0,08	4,87	0,10	0,50	0,53	0,42	0,58	0,25	0,30 ± 0,09	0,35	0,24	0,23	0,25	0,13	0,16	0,20	0,26				
Furani	0,05	26,97	0,28	23,12	6,58	5,52	1,34	1,31	0,28	5,27	0,19	0,71	1,51	1,84	1,53	1,99	1,03 ± 0,20	1,77	1,69	1,02	0,96	1,30	1,20	6,49	0,69				
Composizione elementare e HHV del bio-char																													
C (wt. %)	50,80	58,50	50,48	58,40	59,30	71,14	59,53	71,54	35,29	46,96	45,89	42,93	48,49	40,57	50,49	45,04	50,03 ± 2,68	46,41	52,06	47,70	41,98	36,73	46,74	61,28	40,50				
H (wt. %)	7,00	7,26	6,86	7,25	7,38	7,01	7,43	7,04	5,07	5,91	6,32	5,35	6,15	4,34	6,36	4,75	5,75 ± 0,28	6,04	5,48	5,44	4,82	4,92	5,20	7,01	4,75				
N (wt. %)	3,64	2,64	3,91	2,50	2,44	3,45	2,50	3,41	3,03	1,82	2,62	1,96	2,025	1,98	1,92	2,16	1,75 ± 0,31	2,40	2,32	1,91	1,72	2,34	1,87	2,3	1,58				
O (wt. %)	38,54	31,59	38,75	31,84	30,87	18,38	30,52	17,99	56,61	45,31	45,17	49,75	43,53	53,1	41,23	48,03	42,96 ± 2,80	45,15	40,13	44,94	51,47	56,01	46,17	29,4	53,16				
HHV (MJ/kg)	22,59	26,82	21,76	26,60	26,50	31,75	26,61	31,89	17,89	17,47	18,50	20,45	20,08	17,74	20,61	18,34	22,11 ± 0,45	20,45	23,38	20,60	19,95	19,23	21,31	27,19	19,96				

Tabella 6.2 Condizioni operative per le varie corse sperimentali e risultati ottenuti

Le condizioni operative esercitano un'influenza significativa sul processo, consentendo la produzione selettiva di bio-crude, bio-char e soluzione acquosa ricca di zuccheri. La temperatura e il tempo di reazione sono le variabili operative che influenzano maggiormente la conversione complessiva della biomassa oltre che le rese in gas e bio-crude, mentre la resa liquida è fortemente influenzata dalla pressione.

Il bio-crude è costituito da una miscela complessa di fenoli, chetoni, aldeidi, acidi carbossilici e composti azotati. Aumentando la temperatura, il tempo di reazione e la quantità di catalizzatore si osserva un incremento delle degli atomi di C, N e H nel bio-crude, con una diminuzione della frazione di O grazie all'istaurazione di reazioni di deossigenazione, deaminazione e cracking. Invece, a basse temperature o tempi brevi di reazione, il bio-crude è costituito da composti ad alto peso molecolare

Nel complesso, è possibile affermare che l'influenza del metodo di riscaldamento è altamente associata al tipo di substrato utilizzato e non vi è alcuna preferenza per un metodo di riscaldamento rispetto l'altro.

7. HTL di Spent Coffee Grounds (SCG)

Torna all'indice 

I fondi di caffè esausti, noti con il nome di spent coffee grounds (SCG), rappresentano un ottimo substrato per la produzione di biocombustibili. La produzione globale di caffè nel 2017/2018 è stata di 160 milioni di sacchi da 60 kg con un incremento del 36% rispetto al 2007/2008 [49]. La crescita del consumo di caffè si riflette sulla produzione degli scarti di tale filiera produttiva.

La figura 7.1 [50], fornisce dei dati relativi al consumo di caffè nel 2019/2020 comparandoli con i dati dell'anno precedente. Come precedentemente affermato, si registra un continuo incremento, soprattutto in alcune aree del mondo.

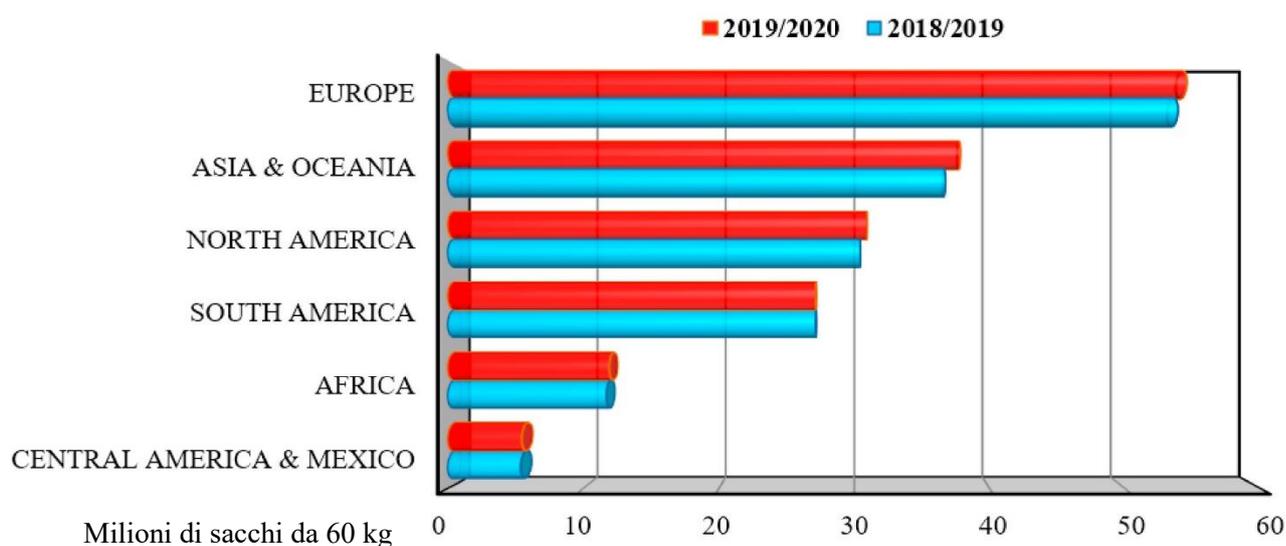


Figura 7.1 Crescita del consumo di caffè nel 2019/2020

I sottoprodotti derivanti dalle fasi di raccolta, lavorazione, tostatura e infusione rappresentano un'interessante sfida per il recupero e riciclo. Durante il processo di infusione, per la preparazione della bevanda, solo il 30% dei composti saranno solubilizzati. Generalmente un kg di caffè genera circa due kg di SCG umido. La figura 7.2 rappresenta il ciclo di vita del caffè [50].

Il processo di tostatura ha una durata variabile, tipicamente tra 8-15 minuti, con temperature comprese nel range di 180-240 °C. Tali condizioni di lavoro, permettono di ottenere un prodotto finale con l'aroma desiderato. Inoltre, il processo di tostatura dona la tipica colorazione al chicco di caffè. Uno dei principali sottoprodotti della tostatura è la pelle argentata, ovvero lo strato sottile che circonda il fagiolo nota come pula. Per circa 4 tonnellate di caffè torrefatto industrialmente, si producono 30 kg di pula che oggi giorno sono conferiti, prevalentemente, in discarica.



Figura 7.2 Ciclo di vita del caffè

Inoltre, nei residui del caffè vi è la presenza di diversi composti tossici (caffeina, tannini e polifenoli), dunque rappresenta anche un problema di contaminazione ambientale. Gli sforzi di ricerca quindi sono orientati verso la valorizzazione dei residui del caffè secondo un'economia circolare, sfruttando la biomassa come potenziale materia prima. Questo potrebbe limitare il conferimento in discarica in accordo con le direttive europee.

Nell'ultimo decennio sono state pubblicate molte ricerche che indicano l'idoneità dell'utilizzo di SCG come materia prima nei bioprocessi. Ad esempio, possono essere applicati processi di fermentazione per la produzione di biogas e più recentemente l'utilizzo di tale biomassa in una bioraffineria. Ulteriori ricerche hanno inoltre stabilito alcuni potenziali prodotti disponibili da SCG, resta da confermare la fattibilità economica e pratica di una bioraffineria basata sul caffè.

7.1 Composizione del Caffè ed SCG

La figura 7.3 rappresenta la composizione del chicco di caffè. La ciliegia è composta da due parti principali: il pericarpo e il seme. Il pericarpo comprende i tre strati più esterni del frutto, la pelle (esocarpo), la mucillagine (mesocarpo) e la pergamena (endocarpo). Ci sono due semi nel cuore della ciliegia del caffè. Ciascun composto da una pelle d'argento, endosperma ed embrione. L'endosperma è il tessuto del fagiolo, esso contiene olocellulosa, zuccheri, lignina, proteine, composti bioattivi, alcaloidi e minerali. Tra i composti bioattivi riscontriamo: acido clorogenico, acido nicotinico, caffeina e trigonellina.

Il sapore, compreso gusto e aroma, deriva dall'endosperma, la cui composizione varia in base a fattori ambientali come l'origine, clima, altitudine, utilizzo di fertilizzanti, tecniche di lavorazione, grado di tostatura e metodo di fermentazione. I fagioli di caffè vengono conservati diversi mesi prima che avvenga la tostatura. La conservazione dei chicchi di caffè, sia verdi che tostati, può promuovere la formazione dell'ocratossina A. Quest'ultima è una micotossina con

potenziale attività mutagena, cancerogena e teratogena, la normativa europea ne limita la concentrazione a 5-10 µg / kg rispettivamente per i chicchi di caffè tostato e solubile [49].

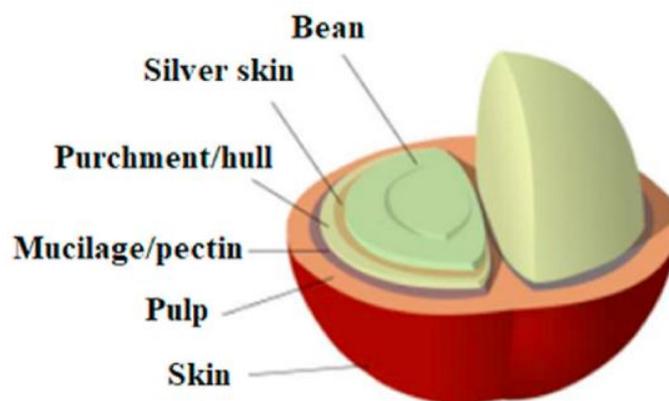


Figura 7.3 Composizione del chicco di caffè

La polpa del caffè, come primo sottoprodotto, costituisce il 29% del peso secco dell'intera bacca. Questa viene ottenuta mediante lavorazione ad umido. Il secondo sottoprodotto, la buccia della ciliegia del caffè, racchiude i chicchi di caffè e contribuisce per il 12% al peso secco della bacca. Tale sottoprodotto, diversamente dal caso precedente, è ottenuto mediante lavorazione a secco. Il terzo sottoprodotto è rappresentato dalla pelle argentea disponibile in quantità elevata [51].

La tabella seguente 7.1 [49], illustra la composizione del caffè verde e tostato, nonché i principali sottoprodotti dell'industria di lavorazione del caffè ovvero: bucce di caffè polpa, pelle argentea e fondi di caffè esausto (SCG). Infatti, bisogna considerare che la composizione chimica del caffè varia durante la lavorazione.

Component	Caffè verde	Polpa di caffè	Buccia di caffè	Pelle argentea	Caffè tostato	SCG
Emicellulosa	3-10	2-66	4-10	4-22	-	32-42
Cellulosa	32-43	1-18	35-51	12-24	-	7-13
Lignina	1-3	13-20	7-11	1-3	3	0-26
Lipidi	8-18	2-5	0,5-6	0,3-4	10-16	2-24
Proteine	9-15	10-14	3-13	15-23	8-17	10-18
Ash	3-5	2-15	-	5-8	4-6	1-2
Caffeina	1-3	0,5-3	0,5-2	0-1	1-3	0-0,4
Acidi clorogenico	1-12	1-6	2-3	3-4	2-9	1-3
Umidità	9-10	8-77	-	5-7	1	50-60
Pectine	2	5,5-7,5	0,5-3	1	2	0
Zuccheri totali	-	14-15	48-68	7-17	-	7-14
Amminoacidi totali	7-11	-	-	-	5-6	-
Dietery fibre totali	-	58-64	18-30	56-63	47-50	21-59

Tabella 7.1 Percentuale in peso dei principali composti in caffè verde, tostato e sottoprodotti del caffè durante la lavorazione

Nel caffè tostato e macinato sono stati identificati oltre 800 composti volatili responsabili della qualità dell'aroma. Questi includono acidi, alcoli, composti di zolfo, fenoli, pirazine, piridine, tiofeni, pirroli e furani [49]. I percorsi di reazione che si verificano durante il processo di tostatura, del caffè, sono complessi e compresi solo in parte. Tra tali reazioni sicuramente si verificano: degradazione di Strecker, reazione di Maillard e Caramellizzazione.

Uno scarto di notevole importanza, dal punto di vista del riutilizzo e valorizzazione all'interno di una bioraffineria, è senza dubbio l'SCG. La composizione dei fondi di caffè esausti è rappresentata in tabella 7.1. Le notevoli quantità, di sostanze chimiche bioattive, contenute in SCG, rendono tale sottoprodotto adatto al processo di recupero e valorizzazione all'interno delle industrie nutraceutiche, farmaceutiche e alimentari. La frazione inorganica contiene abbondanti microelementi tra cui potassio, magnesio, calcio, ferro e fosforo.

Tra i componenti bioattivi vi sono composti fenolici costituiti principalmente da melanoidine, acido protocatecuico e tannini compreso l'acido gallico. Insieme ai composti azotati, questi componenti minori hanno un elevato valore farmacologico con effetti fisiologici positivi, quali antiossidante, antimicrobico, antidiabetico, antitumorale, anti-allergenico e antinfiammatorio.

7.2 Stato dell'arte

Nel corso degli anni un'attenzione sempre maggiore è stata rivolta ai processi di valorizzazione dei prodotti di scarto. Allo stesso modo è avvenuto per i fondi di caffè esausti, i quali rappresentano una frazione non indifferente. Il caffè oggi giorno è una bevanda diffusa in tutto il mondo, il cui consumo quotidiano si è radicato nella cultura di molti paesi. Oggi giorno diversi processi possono essere applicati agli SCG, con lo scopo di valorizzare tale scarto e ridurre il conferimento in discarica.

Le trasformazioni biotecnologiche, termochimiche e chimiche permettono di l'isolamento di molecole piattaforma, bioplastiche e combustibili. Inoltre, gli SCG possono essere usati come ammendante agrario oltre che per l'alimentazione animale.

La produzione di biodiesel da CSG è uno degli argomenti maggiormente affrontato in letteratura. Il processo consiste nell'estrazione degli oli da SCG e successivamente effettuare la trans-esterificazione degli oli ottenendo esteri metilici degli acidi grassi. La pratica comune di laboratorio prevede la rimozione degli oli attraverso l'estrazione Soxhlet utilizzando n-esano come solvente. Questa metodica di estrazione è spesso usata come standard di confronto per altri metodi estrattivi, permette di ottenere una resa in olio da SCG tra 10 e 20%. Altre tecniche estrattive possono essere impiegate, tra queste vi sono: estrazione con fluido supercritico, estrazione assistita da microonde o ancora estrazione con ultrasuoni. La fase successiva di conversione in biodiesel viene eseguita in due step. Prima gli acidi grassi liberi vengono esterificati in presenza di un catalizzatore acido per evitare la saponificazione, successivamente, avviene la transesterificazione in presenza di un catalizzatore basico. Un'altra alternativa consiste nell'eseguire la trans-esterificazione in situ, ovvero svolgere tale reazione sul residuo solido del caffè senza prima estrarre l'olio. La scelta della tecnica da adottare dipende dalle caratteristiche del residuo solido trattato, quindi non esiste una metodica predominante ma va valutata caso per caso [52].

Un'altra tecnica sicuramente affermata nel panorama del trattamento di SCG riguarda il recupero della frazione zuccherina. Gli zuccheri vengono generalmente estratti idrolizzando

SCG con acido o enzimi. Per massimizzare il recupero degli zuccheri la matrice può essere pretrattata. Alcuni dei pretrattamenti possibili prevedono l'aggiunta di NaOH o ancora una fase di tostatura degli SCG. Naturalmente l'effettiva necessità di un pretrattamento va valutata caso per caso poiché rappresenta una voce di costo potenzialmente esosa. Gli zuccheri estratti possono trovare applicazione in campo alimentare o ancora possono essere utilizzati per eseguire una fermentazione con produzione di bioetanolo. La fermentazione può essere eseguita utilizzando *Saccharomyces Cerevisiae* [53].

Un'alternativa che possa permettere la valorizzazione diretta di SCG è la combustione. Diversi ricercatori hanno svolto studi che dimostrano caratteristiche simili tra SCG e altre biomasse usate per la combustione. Gli SCG sono stati testati come fonte combustibile in modi differenti, che vanno dal solo uso di quest'ultimo come combustibile per caldaie, alla miscelazione con altre biomasse per migliorarne le caratteristiche. Uno studio ha rivelato che un processo di essiccazione permette di ottenere un prodotto con potere calorifico superiore al pellet di legno al pari contenuto di umidità dell'SGC. Altri studi hanno valutato la possibilità di utilizzare pellet costituiti da SCG e bucce di caffè, questi hanno prodotto una combustione meno produttiva e maggiori emissioni. Nonostante la buccia di caffè con SCG non soddisfi gli standard, il risultato ottenuto è comunque comparabile ad altre biomasse come paglia di grano e paglia di mais. Effetti sinergici sono stati invece osservati, nella co-combustione di SCG con antracite. Tuttavia, alcune problematiche sono rivolte alle emissioni nocive, in particolare di ossidi di azoto [52].

Gli SCG possono essere utilizzati per la produzione di biogas o syngas. La differenza tra questi due prodotti è data dal fatto che il biogas è una miscela con presenza maggioritaria di metano, mentre il syngas è una miscela di monossido di carbonio e idrogeno. I processi che permettono di ottenere tali prodotti finali sono la digestione o gassificazione (pirolisi termica). Una possibilità è rappresentata dalla co-digestione anaerobica di SCG con rifiuti alimentari. In tal modo si osserva un miglioramento, sia per quanto riguarda la velocità di digestione che della frazione di metano prodotta. Invece, la gassificazione a vapore o la pirolisi permettono di ottenere syngas. Sono state osservate rese di conversione di SCG in syngas pari al 50-80% [52].

La possibilità di utilizzare i fondi di caffè esausti come ammendante del suolo agricolo mostra effetti deleteri sulla crescita delle piante orticole. Infatti, le fitotossine presenti in SCG, come caffeina, tannini e acido clorogenico esplicano un'attività inibitoria sulla crescita delle piante. Possono essere impiegati processi di compostaggio e vermicompostaggio per ridurre le concentrazioni dei composti negativi. In alcuni casi sono stati riscontrati effetti positivi relativi all'utilizzo di compost da SCG. Tuttavia, la possibilità di tale applicazione così come i reali effetti che produce sulle raccolte, deve essere ancora approfondita.

Le prime indagini relative all'utilizzo di SCG come mangime per ruminanti hanno evidenziato bassa digeribilità ed un contenuto energetico negativo, che ha portato a definire non adeguato tale sottoprodotto per la destinazione in questione. Tuttavia, effettuare un pretrattamento di fermentazione microbica della matrice, ne migliora le caratteristiche ottenendo un prodotto con miglior appetibilità e digeribilità delle proteine presenti. Ciononostante, è stato stabilito un limite massimo pari al 10% di SCG fermentato addizionato ai mangimi tradizionali. Inoltre, il costo relativo al processo di fermentazione annulla il valore economico relativo all'utilizzo di SCG come mangime animale [49].

Oltre a queste applicazioni già affermate in campo industriale e scientifico, vi sono altre potenzialità legate alla valorizzazione di SCG che meritano approfondimenti. Tra questi sicuramente risultano interessanti i film biodegradabili per imballaggi alimentari, attraverso l'incorporazione di estratti di SCG, ricchi di polisaccaridi, alla carbossimetilcellulosa è stata migliorata notevolmente la barriera alla luce. Anche le proprietà chimico-fisiche, tra cui la resistenza alla trazione e l'idrofilia superficiale sono state migliorate così come la qualità antiossidante e antimicrobica dello strato protettivo. Un'ulteriore applicazione interessante è relativa alla bioedilizia, ovvero aggiungere in diverse proporzioni SCG ai materiali da costruzione. Infatti, SCG riduce la conduttività termica dei mattoni, conferendo proprietà isolanti superiori. È stata osservata una riduzione della conduttività termica fino al 50% usando argilla con concentrazioni additive incrementali di SCG in un range di 0-17% in peso. Tuttavia, aggiungere SCG ha un aspetto negativo legato all'aumento dell'assorbimento d'acqua, per cui l'incorporazione non può essere superiore all'11%. Infatti, percentuali maggiori richiedono un rivestimento per proteggere dagli agenti atmosferici. Utilizzando un edificio residenziale collocato in Marocco per la simulazione, l'utilizzo di compositi in gesso e SCG al 6% in peso, consente un risparmio energetico del 24%, mitigando le emissioni annuali di CO₂ [49].

Le tecniche precedentemente esposte sono, alcune già affermate nel campo industriale altre risultano invece interessanti, tuttavia richiedono approfondimenti poiché il know-how attuale non risulta sufficiente. L'interesse attuale è volto soprattutto alla produzione di bio-crude. Tra le varie tecniche disponibili le più interessanti risultano essere la pirolisi e la liquefazione idrotermale. La pirolisi di SCG è stata dimostrata su scala pilota in un reattore a coclea, producendo fino al 60% di bio-crude [49]. È stato considerato favorevole l'utilizzo di SCG come biomassa per la pirolisi, in quanto permette di ottenere un prodotto finale simile a quello che si avrebbe nel caso in cui si operasse con biomasse lignocellulosiche. Ciononostante, l'eccessiva richiesta energetica per la fase di essiccazione della matrice e maggiore resa di catrame sono i principali ostacoli che impediscono l'implementazione di tale tecnica su larga scala. Per aggirare questi problemi, si può applicare la liquefazione idrotermale (HTL); nonostante sia una tecnica emergente permette di convertire termicamente un flusso di biomassa con carico solido, tra il 5-35%, in acqua. Di seguito vengono illustrati alcuni risultati, nel campo della ricerca, relativi all'utilizzo di SCG come materia prima del processo HTL.

7.3 Risultati di alcuni studi

Gli studi riportati in questa sezione riguardano il processo di liquefazione idrotermale di SCG. La resa in bio-crude dipende da diversi fattori come temperatura, pressione, frazione solida nell'alimentazione oltre che da altri parametri legati alla natura della biomassa utilizzata. La composizione chimica dei fondi di caffè esausti, hanno permesso di considerare tale biomassa interessante per l'applicazione del processo HTL.

Nello studio condotto da Yang et al. [54] SCG è stato liquefatto in acqua calda compressa in atmosfera di azoto. Sono stati valutati i seguenti aspetti:

- Effetto del tempo di ritenzione, variando tra 5-30 minuti;
- Effetto della temperatura, variando tra 200-300°C;
- Rapporto tra la massa d'acqua e la materia prima, variando tra 5:1 a 20:1;
- La pressione iniziale è stata studiata a 0,5 e 2,0 MPa;

La biomassa usata per questo studio, ovvero gli SCG, sono stati raccolti da Tim Hortons, Londra, e sono stati prima essiccati esponendoli all'aria per qualche giorno e successivamente in forno a 105°C.

Gli esperimenti sono stati condotti in un'autoclave in acciaio inossidabile da 100 cm³. Gli studi hanno avuto lo scopo di determinare le condizioni di processo ottimali per massimizzare la resa in bio-crude. La figura 7.4 [54] riporta la resa dei prodotti di relazione variando il tempo di reazione in un range tra 5-30 minuti. Per questa prima analisi è stata utilizzata una temperatura di 300 °C e un rapporto tra massa d'acqua e biomassa solida pari a 5:1. I risultati indicano come tempo ottimale 10 minuti; pertanto le valutazioni successive, relative alla temperatura e rapporto tra massa d'acqua e biomassa solida, sono state condotte con 10 minuti di permanenza.

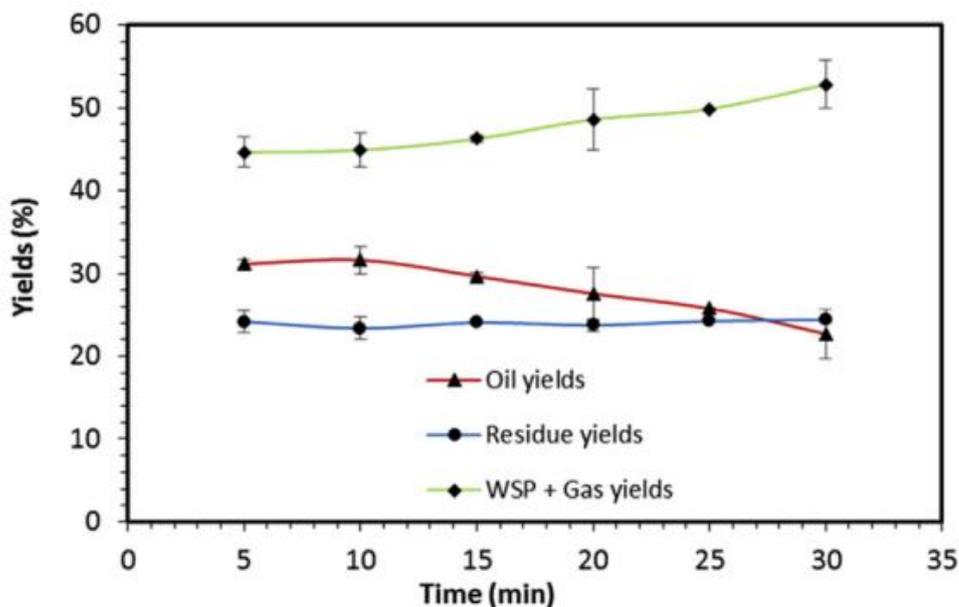


Figura 7.4 Resa dei prodotti al variare del tempo di residenza

Rispetto al tempo di permanenza, l'influenza della temperatura risulta essere più significativa. L'intervallo di temperatura studiato è tra 200 e 300°C, la figura 7.5 [56] riporta la resa dei diversi prodotti in funzione della temperatura.

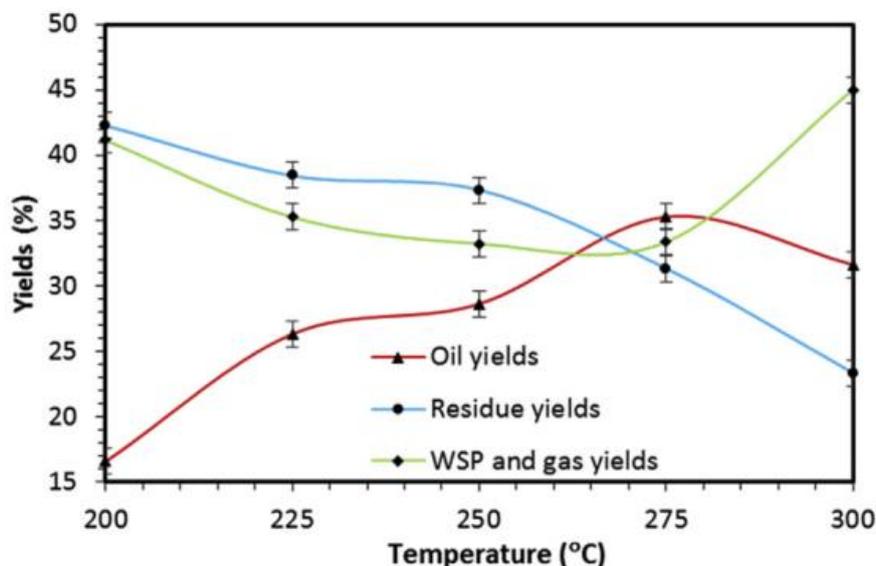


Figura 7.5 Resa dei prodotti di reazione in funzione della temperatura

Dalla figura 7.5 è possibile osservare quale sia la temperatura ottimale che favorisce la resa massima di bio-crude. Tale temperatura corrisponde a 275°C, con una resa di bio-crude pari al 35,29%. Così come avviene in altri processi HTL di varie biomasse, un aumento della temperatura migliora la decomposizione della biomassa, ottenendo bassi valori di residuo non trattato. Tuttavia, aumentando eccessivamente tale parametro le molecole di bio-crude (prodotto principalmente di interesse) tendono a frammentarsi in catene più corte incrementando la frazione gassosa. Ciò lo si può apprezzare in figura 7.5 nell'intervallo compreso tra 275°C e 300°C, in tale intervallo si può notare l'incremento della resa di gas con un relativo decremento della resa in bio-crude. Per tale motivo la temperatura ottimale corrisponde al picco della resa in bio-crude, in tale caso uguale a 275°C.

I diversi rapporti tra massa d'acqua e biomassa sono stati studiati utilizzando le altre grandezze di processo al valore ottimizzato (temperatura 275°C e tempo di residenza di 10 min). I risultati relativi all'ottimizzazione della frazione di SCG in acqua sono riportati in figura 7.6 [54].

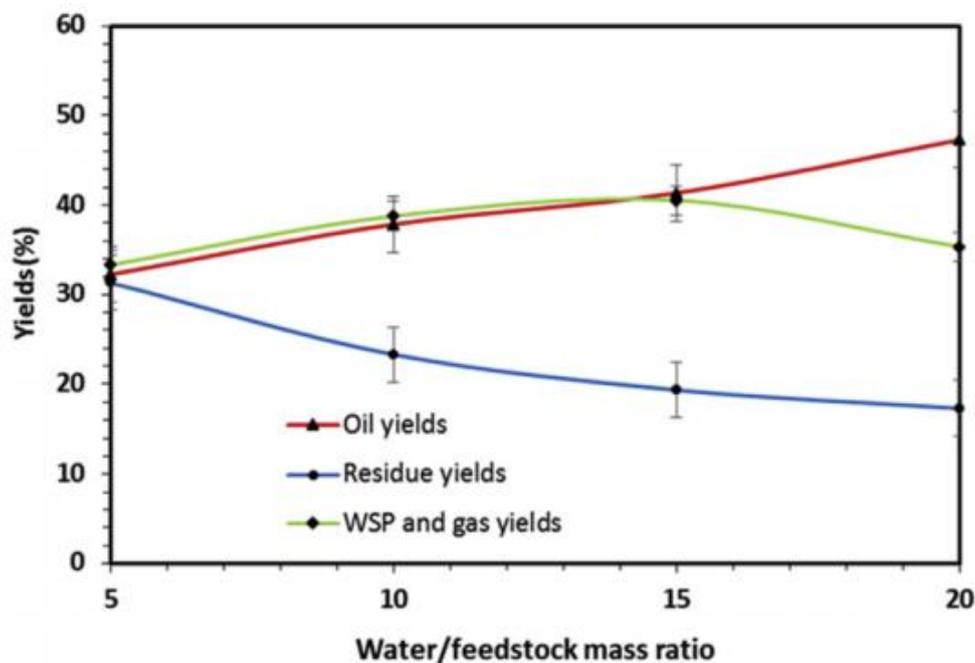


Figura 7.6 Resa dei prodotti di reazione in funzione del rapporto Acqua/SCG

Dalla figura 7.6, è possibile osservare come aumentando il rapporto da 5:1 a 20:1 la resa in bio-crude incrementa passando dal 35,29% al 47,28%. Un ulteriore vantaggio è dovuto alla riduzione della frazione di biomassa non trattata. Questo risultato può essere spiegato dal fatto che lavorare con bassi valori di rapporto acqua/biomassa causa un insufficiente miscelazione dei reagenti. Ciò comporta l'istaurarsi di condizioni sfavorevoli rispetto al trasferimento di calore e massa, quindi si osserva un rallentamento delle reazioni di liquefazione riducendo la resa in bio-crude e incrementando la presenza di residui solidi. Tuttavia, bisogna utilizzare un giusto compromesso di tale parametro. Infatti, sebbene alti valori permettano rese maggiori di bio-crude e riduzione del residuo solido, la presenza di un'elevata quantità d'acqua richiede una maggior spesa energetica per il riscaldamento.

Per quanto riguarda la pressione iniziale, questa rappresenta un parametro secondario in quanto non incide in modo determinante sulla resa dei prodotti. L'unico vantaggio legato all'utilizzo di una pressione iniziale maggiore è il mantenimento dell'acqua nello stato liquido durante il processo riducendo la richiesta energetica per raggiungere la temperatura di lavoro.

Un ulteriore lavoro [55] è stato svolto utilizzando un processo continuo ovvero un potenziale positivo per l'impiego su larga scala. Utilizzando un reattore con una capacità da 20 litri, con serbatoi di alimentazione in grado di contenere circa 90-100 litri di liquame. La temperatura del reattore è gestita utilizzando olio come vettore termico, che si muove all'interno di una serpentina intorno al reattore. La sospensione alimentata al processo prevede il 3% in volume di solidi. Preventivamente è stata eseguita una essiccazione di SCG, in modo da determinare più accuratamente il peso di SCG. La biomassa, così essiccata, è miscelata con acqua nelle giuste proporzioni e mantenuta in ammollo per 12 h. Ciò ha permesso di rompere i grumi mitigando eventuali limitazioni del trasferimento di massa tra l'acqua e l'SCG. La figura 7.7 [55], rappresenta il PFD del processo continuo utilizzato in laboratorio.

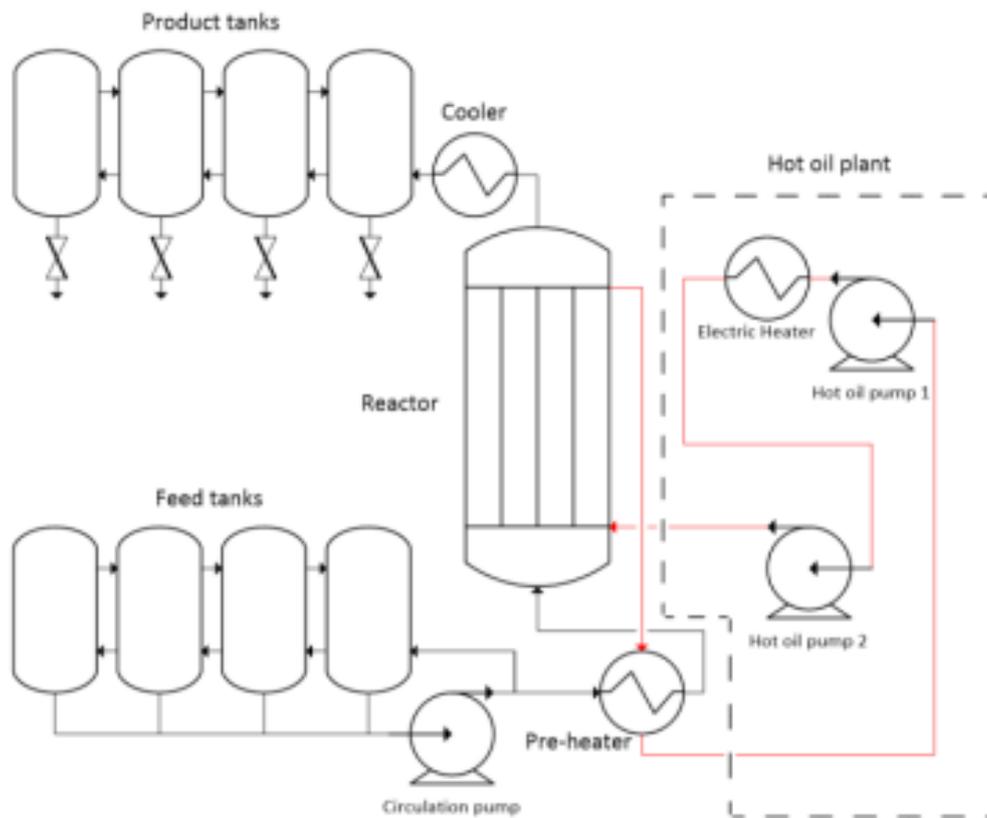


Figura 7.7 Process flow diagram del processo continuo utilizzato

La presenza della pompa di circolazione è necessaria per evitare la sedimentazione di SCG nei serbatoi di alimentazione. Sfiatando la fase gas nei serbatoi di stoccaggio dei prodotti, è stata avviata una caduta di pressione tra i serbatoi di alimentazione e prodotto. La portata della sospensione è stata così controllata variando la velocità alla quale il gas nei serbatoi del prodotto è stato scaricato.

Il reattore utilizzato per tale sperimentazione consente un carico massimo del 5% in volume. Tuttavia, questo dipende dal tipo di biomassa utilizzata. Il caricamento ottimale quando si utilizza SCG è stato determinato caricando il reattore con diverse percentuali in volume di biomassa; è stato quindi definito come il carico massimo di biomassa entro il limite di blocco del sistema piping. Questo corrisponde al 3% in volume per il sistema utilizzato. Tale valore è molto basso rispetto all'HTL batch in cui i carichi di biomassa SCG spesso superano il 30% in peso; questo problema, tuttavia, potrebbe attenuarsi con un impianto su scala industriale poiché

il diametro delle tubazioni sarà più grande della dimensione del tubo da ½” utilizzato per questo reattore.

Il tempo di permanenza nel reattore è stato analizzato ad intervalli di 5 minuti tra 10 e 20 minuti e successivamente i valori sperimentali della resa di bio-char e bio-crude al variare del tempo di residenza sono stati riportati in tabella 7.2 [55].

Tempo di permanenza (min)	Resa (g/kg SCG)		Resa (wt.%)	
	Bio-char	Bio-crude	Bio-char	Bio-crude
10	152	285	15,2	28,5
15	95	242	9,5	24,2
20	102	197	10,2	19,7

Tabella 7.2 Resa dei prodotti di reazione in funzione del tempo di permanenza

Le rese in bio-char più basse, per tempi di permanenza maggiori, rientrano nell'errore sperimentale. L'incremento del tempo di permanenza, così come già esposto, favorisce una maggior resa nella frazione gassosa riducendo quella in bio-crude. Questo studio ha riscontrato un tempo di permanenza ottimale, per il processo HTL continuo, di 10 minuti in accordo Yang, et al. [54]. Utilizzare un tempo di permanenza di 10 minuti è favorevole anche da un punto di vista della realizzazione del reattore, il quale risulterà di dimensioni modeste incrementando inoltre la velocità di produzione.

Grobler et al. [56] hanno valutato la possibilità di ricircolare la fase acquosa del processo HTL di SCG, ciò permette di ottenere diversi vantaggi come ad esempio la richiesta inferiore di acqua da alimentare al processo oltre che una resa maggiore in bio-crude. Infatti, aggiungendo acqua ricircolata, satura di composti organici disciolti, comporta la migrazione dei composti in altre fasi. Naturalmente aumentando la sequenza delle operazioni di ricircolo, il volume della fase acquosa tende a ridursi richiedendo una frazione maggiore di make-up d'acqua.

Le condizioni di processo utilizzate in questo lavoro prevedono temperatura pari a 275°C tempo di permanenza di 10 minuti e pressione iniziale di 1 Mpa. Il processo si è sviluppato in un'autoclave da 950 cm³. Per ogni corsa sperimentale è stata introdotta una quantità pari a 300g di acqua deionizzata. Nelle corse successive 195g di fase acquosa riciclata dalla reazione precedente e 105g di acqua deionizzata, ottenendo un riciclo del solvente pari al 65%. La percentuale di solidi utilizzata è pari al 30%, aggiungendo dunque 90g di SCG.

La figura 7.8 [56] riporta la resa massica dei prodotti di reazione ottenuta durante quattro step di ricircolo della fase acquosa. Si può osservare un incremento della resa di bio-crude per ogni corsa successiva. La resa massica in bio-crude ottenuta durante la prima corsa è pari a 217,8 g/kg, mentre la resa ottenuta dalla quarta corsa, dopo i vari ricicli della fase acquosa, è pari a 328,9 g/kg. Si registra dunque, un incremento complessivo della resa in bio-crude pari a 111.1 g/kg.

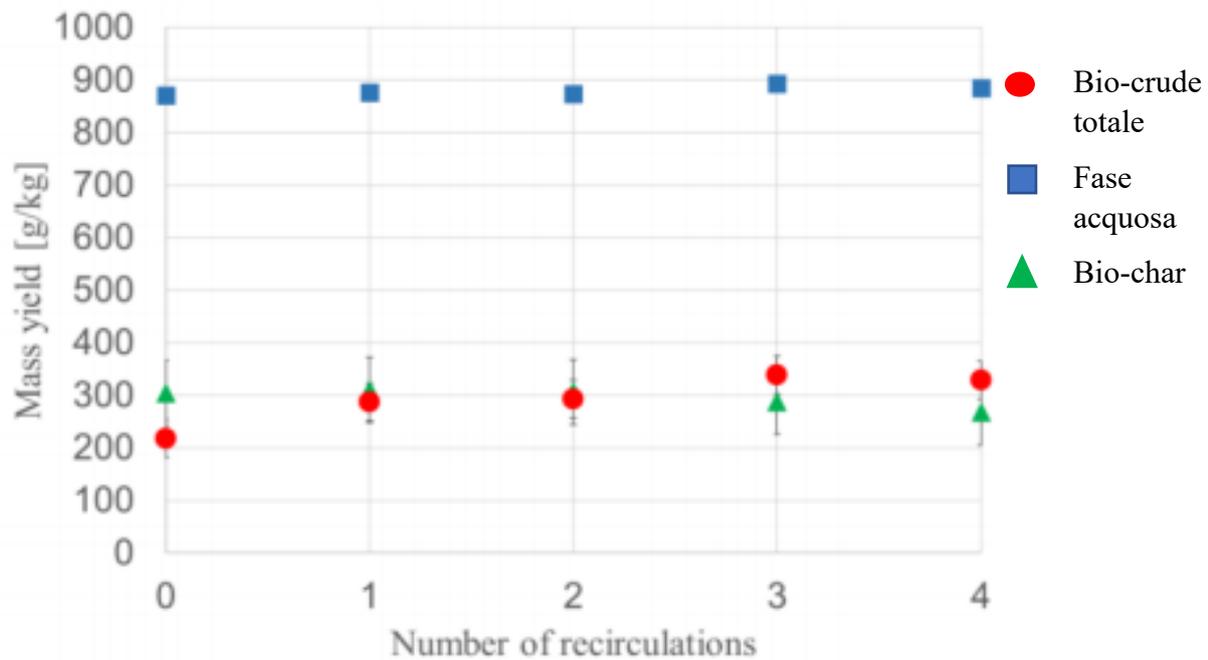


Figura 7.8 Resa massica di bio-crude, bio-char e fase acquosa in quattro step di ricircolo

Questi studi hanno dimostrato la possibilità di utilizzare SCG come biomassa da alimentare al processo HTL evidenziando una conversione efficiente in bio-crude. Inoltre, il potere calorifico superiore della materia prima è di 22,6 MJ/kg, si registra un incremento della densità energetica del 48% per il bio-char e del 63% per il bio-crude. La possibilità di utilizzare un processo continuo apre scenari per applicazioni industriali su larga scala. In fine, la possibilità di riciclare la fase acquosa permette di ottenere diversi vantaggi tra i quali, riduzione del fabbisogno d'acqua da alimentare al processo, riduzione della fase acquosa da trattare e incremento della resa in bio-crude.

Uno dei problemi chiave del bio-processing industriale è garantire la disponibilità e l'approvvigionamento continuo della materia prima, e uno dei principali limiti di una bioraffineria che utilizzi SCG come materia prima, sarà la raccolta e il trasporto di SCG dai singoli coffee shop o da un sito di produzione di caffè istantaneo. Sono state condotte poche ricerche al riguardo, oltre che ad altri aspetti come le quantità disponibili, la stagionalità, il tipo e i costi di trasporto. Tutti questi sono parametri variabili che devono essere valutati in modo completo e accurato. Sicuramente uno dei principali aspetti positivi dell'utilizzo di SCG è la mancanza di comportamento stagionale in quanto la materia prima è disponibile, e di conseguenza consumata tutto l'anno.

D'altro canto, il consumo sempre maggiore di caffè ha portato ad un forte aumento del numero di bar, soprattutto nelle grandi aree metropolitane. Ciò rappresenta una sfida per l'industria legata al riutilizzo di SCG in quanto vi sono un elevato numero di punti di raccolta. Probabilmente bioraffinerie basate su SCG per essere economicamente vantaggiose non potranno produrre solo combustibili. Vi sono oltre 40 componenti di valore superiore che potrebbero essere estratti da SCG, tutti con mercati esistenti che potrebbero essere inseriti con pochi problemi normativi. La definizione di metodi di lavorazione per l'estrazione e l'isolamento di frazioni antiossidanti, proteine, peptidi e amminoacidi dalla matrice SCG deve essere ulteriormente sviluppata, ma è questo tipo di lavorazione e l'ulteriore valorizzazione di questi composti che detiene la chiave per una bioraffineria economica dei fondi di caffè esausti.

7.3.1 Caratteristiche del bio-crude da SCG

Il bio-crude ottenuto dal processo HTL di SCG possiede un contenuto di acqua del 2,1% e un pH di circa 4,8. La tabella 7.3 riporta i risultati dell'analisi elementare del bio-crude e dell'SCG, oltre che il potere calorifico e il recupero energetico [54]. Si osserva una riduzione considerevole del contenuto di ossigeno post reazione. L'ossigeno è stato rimosso sotto forma di CO e CO₂ attraverso reazioni di decarbossilazione e di decarbonatazione favorendo l'incremento del potere calorifico. Inoltre, il recupero energetico del bio-crude in tali condizioni è abbastanza elevato, indice di un elevato recupero energetico dalla materia prima. Dunque, si può concludere affermando che il processo HTL è idoneo per il trattamento dell'SCG in bio-crude.

	Composizione elementare %				HHV (MJ/kg)	H/C (rapporto molare)	O/C (rapporto molare)	Recupero energetico
	C	H	N	O				
SCG	50,4	7,2	2,1	40,3	20,2	1,7	0,6	
Bio-crude	71,2	7,1	3,0	18,7	31,0	1,2	0,2	7,2

Tabella 7.3 Analisi elementare del bio-crude e della materia prima

Attraverso l'analisi FT-IR, si evidenzia la presenza di un alto contenuto di proteine e carboidrati nella matrice iniziale. Ciò non si verifica per il bio-crude dove tali composti vengono decomposti durante il processo HTL che favorisce la formazione di altri composti quali acidi carbossilici ed esteri. Inoltre, l'analisi dello spettrofotometro rivela la presenza di anelli fenilici e anelli fenilici sostituiti, oltre che gruppi amminici, presenti nel bio-crude.

8. Problematiche irrisolte del processo HTL

Torna all'indice 

Il processo di HTL richiede degli approfondimenti relative a diverse problematiche, ad oggi presenti. Esiste uno svantaggio legato all'utilizzo della sola acqua come solvente, poiché parte dei composti organici generati potrebbero passare in fase acquosa o ai residui solidi, riducendo la resa complessiva del bio-crude. Per superare questo problema, sono stati studiati solventi organici, come metanolo, etanolo, acetone e glicerolo [58]. L'etanolo è frequentemente adottato nei processi HTL in quanto permette di incrementare la resa in bio-crude con valori più elevati del potere calorifico superiore. A differenza dell'uso di acqua come solvente in cui i prodotti liquidi sono suddivisi in parti idrosolubili e insolubili, la frazione liquida da HTL che utilizza l'alcol come solvente è una singola fase e il bio-grezzo può essere ottenuto semplicemente rimuovendo l'alcol per evaporazione. Sebbene la corrosione sia ridotta rispetto all'acqua, l'uso di etanolo puro come solvente aumenta notevolmente i costi operativi. Un'alternativa all'utilizzo di alcol puro può essere l'utilizzo di miscela acqua-etanolo in questo modo si osservano effetti sinergici positivi tra acqua ed etanolo incrementando la resa in bio-crude. Una spiegazione potrebbe essere legata ad un processo di idrolisi della cellulosa e dell'emicellulosa, mentre l'etanolo attiva la depolimerizzazione della lignina.

La corrosione dei materiali è una preoccupazione cruciale quando si utilizza l'acqua come mezzo di reazione. La densità relativamente elevata e le caratteristiche polari dell'acqua subcritica portano a un ambiente ancora più severo in condizioni acide e ossidanti. Sui materiali convenzionali può verificarsi una rapida corrosione, quindi sono necessarie leghe costose e speciali. Questa propensione è considerata una debolezza dell'uso di acqua come solvente.

Gli studi sul processo HTL sono stati, per la maggior parte, svolti in reattore batch. Per un'applicazione industriale su larga scala è preferibile un processo continuo: le operazioni continue comportano approcci diversi rispetto ai sistemi batch. Inoltre, si ritiene necessario lo sviluppo di catalizzatori nuovi ed efficaci. Infatti, aumentare la resa in bio-crude è necessario per incrementare la fattibilità di questo processo. Un brevetto di Parosa [57] descrive un sistema assistito da microonde per HTL di biomassa. Questo sistema consente di mantenere temperature omogenee all'interno del reattore, con una minore probabilità di reazioni collaterali indesiderate. Sebbene il sistema fornisca una maggior efficienza, potrebbe essere difficoltosa l'applicazione su larga scala. Lo sviluppo di un processo continuo richiede di approfondire tre aspetti principali:

- Riduzione della quantità di solvente utilizzata;
- Adozione di catalizzatori economici;
- Sviluppo di fasi di purificazione semplici ed efficaci;

Un'ulteriore analisi deve essere rivolta all'integrazione delle fasi del processo. Il recupero del calore così come l'utilizzo dei flussi secondari, si rende necessario per superare i costi elevati e ridurre i rischi associati all'investimento. Ad esempio, considerare la fase acquosa con prodotti idrosolubili come un flusso di rifiuti, aumenta i costi del processo considerando la necessità di trattare le acque reflue prima dello smaltimento. Pertanto, è essenziale riutilizzare questo sottoprodotto come materia prima per la produzione di prodotti a valore aggiunto. Attraverso queste considerazioni è possibile migliorare la produttività complessiva dell'impianto, rendendo praticabile la sua applicazione su larga scala.

Un'operazione su larga scala richiede grandi quantitativi di materia prima. Immaginando un processo HTL che utilizzi biomassa lignocellulosica, lo stoccaggio della quantità necessaria occuperebbe volumi enormi. Infatti, la biomassa a bassa densità mostra impatti negativi sui costi di lavorazione poiché la logistica e i trasporti potrebbero diventare costosi. Mentre le operazioni su larga scala traggono vantaggio dall'economia di scala, il ridimensionamento e l'integrazione dei processi possono essere un'alternativa per battere i vantaggi dell'economia di scala, specialmente quando la materia prima è un flusso di rifiuti. Un ulteriore scenario potrebbe riguardare la separazione dell'impianto HTL dall'unità di upgrading. In questo scenario, l'impianto HTL produrrebbe solo bio-greggio, inviando questa forma più densa di biomassa a un impianto di potenziamento in un'altra posizione. In ogni caso, la scelta dell'ubicazione risulta fondamentale per abbattere costi di trasporto e logistica.

Il pretrattamento dei fanghi di biomassa è necessario in un'ottica di un processo continuo: sebbene il pompaggio dei liquami sia disponibile nei sistemi a bassa pressione, potrebbero esserci delle problematiche nei sistemi ad alta pressione, così come avviene nel processo HTL. L'incremento della frazione solida, sospesa nell'alimentazione, riduce la pompabilità dei fanghi. Grigoras et al. [58] ha suggerito una fase di pretrattamento alcalino con una soluzione di NaOH a 180°C, in questo modo vengono migliorate le caratteristiche di pompabilità dell'alimentazione. Un brevetto di Roubaud e Roussely [59] ha proposto un diverso sistema di alimentazione continua: il dispositivo comprende due pistoni mobili che spostano la biomassa in tutta la zona di riscaldamento; quando i pistoni si muovono, possono cambiare la pressione del sistema secondo necessità, il che porta alla possibilità di caricare fino al 70% di biomassa essiccata nel sistema. Gli inventori non menzionano la capacità del loro sistema, tuttavia potrebbe essere complesso eseguire tale operazione su larga scala. Dunque, il pompaggio di liquami costituiti da biomassa rappresenta una sfida tecnica, nonché economica.

La presenza di solidi nei prodotti rappresenta una problematica perché può causare blocchi all'uscita del reattore: sono necessarie particolari condizioni operative al fine di evitare la formazione di elevati quantitativi di solidi, nonché tecniche di separazione efficienti. Gli esperimenti descritti in letteratura comunemente separano i prodotti tramite estrazione con solventi o per filtrazione e centrifugazione, che potrebbero risultare costose su larga scala. Costi inferiori potrebbero essere raggiunti effettuando una separazione gravitazionale, tecnica più vicina ad un vero processo industriale. Tuttavia, questo sistema di separazione richiede tempo. La scelta del solvente è fondamentale per garantire la massima separazione dei solidi. Sicuramente il processo richiede ulteriori indagini relative alle tecniche di separazione e studi sulla solubilità del solvente in modo da implementare tale operazione in modo maggiormente efficiente.

Infine, occorre ottimizzare anche al processo di upgrading del bio-crude, in quanto spesso risulta essere il punto debole dal punto di vista del costo economico. Il costo elevato è giustificato dalle condizioni operative, presenza dei catalizzatori e consumo di idrogeno. Ciò rende necessario lo sviluppo di tecnologie che possano ridurre efficacemente il contenuto di ossigeno dal bio-crude con una disattivazione minima del catalizzatore.

9. Conclusioni

Torna all'indice 

La conversione del petrolio in combustibili fossili e prodotti chimici, attraverso processi di raffinazione o la filiera petrolchimica, sono trasformazioni consolidate a livello industriale. Tuttavia, le recenti problematiche legate ai cambiamenti climatici unite all'esaurimento dei giacimenti di combustibili fossili, ha scaturito l'interesse verso le fonti rinnovabili.

La biomassa risulta essere una promettente fonte rinnovabile, poiché valutando l'intero ciclo di vita può essere considerata ad emissioni di CO₂ nulla. Il processo HTL si presenta come una tecnologia promettente, in quanto capace di trattare biomasse che abbiano un elevato grado di umidità senza che questa venga rimossa. La ricerca sul processo HTL è progredita notevolmente nell'ultimo decennio, con risultati promettenti. I recenti impianti pilota sviluppati, hanno prodotti risultati positivi riguardo questa trasformazione tecnologica. La sfida successiva riguarda la riduzione dei costi per l'upgrading del prodotto e nello studio degli approcci per l'inserimento nel mercato. Gli studi sull'economia circolare e le analisi del ciclo di vita sono essenziali per questa strategia, soprattutto per uno studio di fattibilità.

Inoltre, potrebbe essere necessaria un'azione governativa nel primo periodo di implementazione commerciale dei prodotti derivati da HTL. Attraverso agevolazioni fiscali che potrebbero rendere competitivo il prodotto del processo HTL rispetto al petrolio di derivazione fossile. Ciò potrebbe incrementare l'interesse per la lavorazione della biomassa da settori industriali contribuendo allo sviluppo della tecnologia HTL.

Il bio-crude ottenuto dal processo HTL rappresenta una potenziale fonte rinnovabile per l'applicazione di biocarburanti o per la produzione di platform chemicals. Anche altri prodotti HTL (fase acquosa, biochar e prodotti gassosi) hanno potenziali applicazioni. Tuttavia, sono necessari ulteriori studi per esplorare i potenziali usi poiché potrebbe essere una risorsa per diversificare l'approccio al mercato e migliorare la fattibilità del processo. Ad oggi le conclusioni chiave rispetto il processo HTL possono essere così riassunte:

- I prodotti del processo HTL hanno potenziali applicazioni come biocarburanti e platform chemicals;
- Si ritengono necessarie ulteriori indagini sul funzionamento continuo del processo, come l'aumento del contenuto di solidi nel pompaggio di liquami da biomassa e lo sviluppo di tecniche efficaci di separazione dei prodotti e di recupero del petrolio biologico;
- Per migliorare il processo HTL su larga scala, la quantità di solvente utilizzato, il costo del catalizzatore e la riduzione dei costi sui metodi di purificazione sono le principali barriere tecniche che devono essere affrontate;
- La disponibilità della biomassa è un problema per quanto riguarda l'approccio commerciale e di mercato, inoltre devono essere valutati attentamente i costi di trasporto e stoccaggio della stessa;
- L'integrazione del processo si rende necessaria per aumentare la fattibilità del processo HTL su larga scala;

1. PRB, Population Reference Bureau, available online at <https://www.prb.org/2020-world-population-data-sheet/>
2. Official site EU website, available online at https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it#:~:text=Il%20contributo%20dell'UE%20determinato,materia%20di%20clima%20ed%20energia.
3. Alireza Taghipour, Jerome A. Ramirez, Richard J. Brown, Thomas J. Rainey, A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115 (2019) 109355
4. Hu H-S, Wu Y-L, Yang M-D. Fractionation of bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of microalgae by liquid-liquid extraction. *Biomass Bioenergy* 2018; pages 487–500
5. Küçük MM, A. Demirbaş, Biomass conversion processes. *Energy Convers Manag* 1997; 151–65.
6. Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & fuels* 2006; pages 848–89.
7. U.S Energy Information Administration, Monthly Energy Review – November 2020
8. International Renewable Energy Agency (IRENA) (2018) *Renewable Energy Statistics 2018*, Abu Dhabi.
9. *Energy Policies at Crossroads: Will Europe's 2030 Targets and Framework be in Line with the Paris Climate Agreement?* Rainer Hinrichs-Rahlwes, World Renewable Energy Congress WREC 2018
10. International Energy Agency, *Technology roadmap: biofuels for transport* (2011) Paris, France
11. S.A. Opatokun, T. Kan, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, V. Strezov, Characterization of food waste and its digestate as feedstock for thermochemical processing *Energy Fuel*, 30 (2016), pp. 1589-1597
12. G. Kabir, B.H. Hameed, Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals *Renew Sustain Energy Rev*, 70 (2017), pp. 945-967
13. Jie Yang, Quan He, Haibo Niu, Ajay Dalai, Kenneth Corscadden, Ningning Zhou, Microwave-assisted hydrothermal liquefaction of biomass model components and comparison with conventional heating, *Fuel*, 2020
14. A.R.K Gollakota, Nanda Kishore, Sai Gu, A review on hydrothermal liquefaction of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018), pages 1378-1392
15. Kubilay Tekin, Selhan Karagoz, Sema Bektas, A review of hydrothermal biomass processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 40, December 2014, Pages 673-6

16. Orfield ND, Fang AJ, Valdez PJ, Nelson MC, Savage PE, Lin XN, et al. Life cycle design of an algal biorefinery featuring hydrothermal liquefaction: effect of reaction conditions and an alternative pathway including microbial regrowth. *ACS Sustain Chem Eng* 2014; pages 867–74.
17. Zhang L, Xu C, Champagne P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Convers Manag* 2010; pages 969–82.
18. Di Blasi C, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progr Energy Combust Sci* 2008; pages 47–90.
19. Shen DK, Gu S, Luo KH, AV. Bridgwater, Analysis of wood structural changes under thermal radiation. *Energy Fuels* 2009; pages 1081–1088.
20. Alireza Taghipour, Jerome A. Ramirez, Richard J. Brown, Thomas J. Rainey, A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115 (2019) 109355
21. Grigoras IF, Stroe RE, Sintamarean IM, LA. Rosendahl, Effect of biomass pretreatment on the product distribution and composition resulting from the hydrothermal liquefaction of short rotation coppice willow. *Bioresour Technol* 2017, pages 116–123.
22. Ameen A. Al-Muntaser, Mikhail A. Varfolomeev, Muneer A. Suwaid, Chengdong Yuan, Artem E. Chemodanov, Dmitriy A. Feoktistov, Ilfat Z. Rakhmatullin, Mustafa Abbas, Enrique Domínguez-Alvarez, Aydar A. Akhmediyarov, Vladimir V. Klochkov, Marat I. Amerkhanov, Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions, *journal of petroleum science and engineering*, Volume 184, January 2020, 106592
23. Yokoyama S, Matsumura Y. *The Asian biomass handbook*. Tokyo: The Japan Institute of Energy; 2008; pages 21–135.
24. Bingshuo Li, Tianhua Yang, Rundong Li, Xingping Kai, Co-generation of liquid biofuels from lignocellulose by integrated biochemical and hydrothermal liquefaction process, *Energy* Volume 200, 1 June 2020, 117524
25. El-Rub AZ, Bramer EA, Brem G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Ind Eng Chem Res* 2004; 6911–9.
26. Javaid Akhtar, Nor Aishah Saidina Amin, A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1615-1624
27. Zhang B, Keitz MV, Valentas K. Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009; 18–24
28. Hai-feng Z, Xiao-li S, Dong-kai S, Rong Z, Ji-Cheng B. Investigation on degradation of polyethylene to oil in a continuous supercritical water reactor. *J Fuel Chem Technol* 2007; 487–91.
29. Yu Chen, Rentao Mu, Mingde Yang, Lina Fang, Yulong Wu, Kejing Wu, Ya Liu, Jinlong Gong, Catalytic hydrothermal liquefaction for bio-oil production over CNTs supported metal catalysts, *Chemical Engineering Science*, Volume 161, 6 April 2017, Pages 299-307
30. Patrick biller, Ib Johannsen, Juliano Souza dos Passos, Lars Ditlev Morck Ottosen, Primary

- sewage sludge filtration using biomass filter aids and subsequent hydrothermal co-liquefaction, *Water Research*, Volume 130, 1 March 2018, pages 58-68
31. Choi J, Choi JW, Suh DJ, Ha JM, Hwang JW, Jung HW, et al. Production of brown algae pyrolysis oils for liquid biofuels depending on the chemical pretreatment methods. *Energy Convers Manag* 2014; 371–8.
 32. Senthil Nagappan, Rahul R. Bhosale, Dinh Duc Nguyen, Nguyen Thuy Lan Chi, Vinoth Kumar Ponnusamy, Chang Soon Woong, Gopalakrishnan Kumar, Catalytic Hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other valueadded products – A review, *Fuel* 285 (2021) 119053
 33. Ramon Filipe Beims, Yulin Hu, Hengfu Shui, Chunbao (Charles) Xu, Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations, *Biomass and Bioenergy*, 2020.
 34. Yulin Hu, Mengyue Gong, Shanghuan Feng, Chunbao (Charles) Xu, Amerjeet Bassi, A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019 pages 476-492.
 35. R.F. Beims, S.L. Bertoli, V. Botton, Ender, E.L. Simionatto, Meier, V.R. Wiggers, Co-processing of thermal cracking bio-oil at petroleum refineries, *Braz. J. Pet. Gas*, 2017 pages 99–113.
 36. Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K., Andersen, Christina G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* Volume 89, May 2010, pages 913-933.
 37. A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 30 (2004), pages. 219-230.
 38. Jie Yang, Quand He, Linxi Yang, A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass, *Applied Energy*, 2019 pages 926-945
 39. Mustafa Jaward Nuhma, Haiar Alias, Muhammad Tahir, Ali A. Jazie, *Materialstoday*, Microalgae biomass conversion into biofuel using modified HZSM-5 zeolite catalyst: A review, *Proceedings*, 6 February 2021
 40. Shima Masoumi, Philip E. Boahene, Ajay K. Dalai, *Energy*, Biocrude oil and hydrochar production and characterization obtained from hydrothermal liquefaction of microalgae in methanol-water system, Volume 217, 15 February 2021
 41. Eduardo Couto, Maria Lúcia Calijuri, Paula Assemany, Biomass production in high rate ponds and hydrothermal liquefaction: Wastewater treatment and bioenergy integration, *Science of The Total Environment*, Volume 724, 1 July 2020, 138104
 42. Ekramul Haque EHITE, Eric Drumm, Nouredine Abdoulmoumine, The effect of hemicellulose on the interparticle frictional behaviour of lignocellulosic biomass particulates, *Particuology*, Volume 55, April 2021, Pages 16-22
 43. Li Feng, Xuhao Li, Zizeng Wang, Bingzhi Liu, Catalytic Hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst, *Bioresource Technology*, Volume 323, March 2021

44. Lars Thomsen, Pedro N. Carvalho, Juliano Souza Dos Passos, Konstantinos Anastasakis, Kai Bester, Patrick Biller, Hydrothermal liquefaction of sewage sludge; Energy considerations and fate of micropollutants during pilot scale processing, *Water Research* 24 June 2020
45. Linxi Yang, Quan He, Peter Havard, Kenneth Corscadden, Chunbao Xu, Xuan Wang, Co-liquefaction of spent coffee grounds and lignocellulosic feedstocks, *Bioresource Technology*, 2017 pag. 108-121.
46. Farnaz Eghbal Sarabi, Meisam Ghorbani, Andrzej Stankiewicz, Hakan Nigar; Coaxial traveling-wave microwave reactors: Design challenges and solution, *Chemical Engineering Research and Design* Volume 153, January 2020, Pages 677-683
47. Jie Yang, Quan He, Haibo Niu, Ajay Dalai, Kenneth Corscadden, Ningning Zhou, Microwave-assisted hydrothermal liquefaction of biomass model components and comparison with conventional heating, *Fuel*, 2020
48. Almudena Lorente, Javier Remón, Vitaliy L. Budarin, Prado Sánchez-Verdú, Andrés Moreno, James H. Clark, Analysis and optimisation of a novel “bio-brewery” approach: Production of bio-fuels and bio-chemicals by microwave-assisted, hydrothermal liquefaction of brewers’ spent grains, *Energy Conversion and Management*, 19 february 2019 pag. 410-430.
49. Jackie Massay, André Prates Pereira, Ben Mills Lamptey, Jack Benjamin, Christopher J. Chuck, Conceptualization of a spent coffee grounds biorefinery: A review of existing valorisation approaches, *Food and Bioproducts Processing* 118 (2019) pages. 149–166
50. Mohammed Saberian, Jie Li, Anita Donnoli, Ethan Bonderenko, Paolo Oliva, Bailey Gill, Simon Lockrey, Rafat Siddique, Recycling of spent coffee grounds in construction materials: A review, *Journal of Cleaner Production* Volume 289, 20 March 2021
51. Ganesh Dattatraya Saratale, Rahul Bhosale, Sutha Shobana, J. Rajesh Banu, Arivalagan Pugazhendhi, Eyas Mahmoud, Ranjna Sirohi, Shashi Kant Bhatia, A.E. Atabani, Vincenzo Mulone, Jeong-Jun Yoon, Han Seung Shin, Gopalakrishnan Kumar, A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production, *Bioresource Technology* Volume 314, October 2020.
52. Josiah McNutt, Quan (Sophia) He, Spent coffee grounds: A review on current utilization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Volume 71, 25 March 2019, Pages 78-88.
53. Adriana Kovalcik, Stanislav Obruca, Ivana Marova, Valorization of spent coffee grounds: A review, *Food and Bioproducts Processing* Volume 110, July 2018, Pages 104-119
54. Linxi Yang, Laleh Nazari, Zhongshun Yuan, Kenneth orscadden, Chunbao Xu, Quan He, Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production, *Biomass and Bioenergy*, 2016 pag. 191-198.
55. J. Von Wielligh, C.J. Schabert, R. Venter and S. Marx, The Evaluation of Spent Coffee Grounds as Feedstock for Continuous Hydrothermal Liquefaction, 10th Int'l Conference on Advances in Science, Engineering, Technology & Healthcare (ASETH-18) Nov. 19-20, 2018 Cape Town (South Africa)

56. J.J Grobler and C.J Schabort, The Effect of Aqueous Phase Recirculation During Hydrothermal Liquefaction of Spent Coffee Grounds, 10th Int'l Conference on Advances in Science, Engineering, Technology & Healthcare (ASETH-18) Nov. 19-20, 2018 Cape Town (South Africa)
57. R. Parosa, A Method for Hydrothermal Liquefaction of Biomass and a System for Hydrothermal Liquefaction of Biomass, EP 2 872 598 B1 (2016)
58. I.F. Grigoras, R.E. Stroe, I.M. Sintamarean, L.A. Rosendahl, Effect of biomass pretreatment on the product distribution and composition resulting from the hydrothermal liquefaction of short rotation coppice willow Bioresour. Technol., 231 (2017), pp. 116-123
59. A. Roubaud, J. Roussely, Hydrothermal Liquefaction Device, EP 3 339 398 B1 (2017)